

Eine geordnete Kristallstruktur käme im vorliegenden Fall nur dann in Frage, wenn man annimmt, daß die untersuchten Kristalle nicht aus dem Secododecahedren 1 bestehen, sondern aus dem hochsymmetrischen Dodecahedran 2<sup>[1]</sup>. Gasförmiges 2 hat die Symmetrie  $I_h$ <sup>[2a,3]</sup>, deren höchstmögliche kristallographisch erlaubte Untergruppe  $T_h$  ist. Zunächst hatten wir in der Tat eine geordnete Struktur angenommen, ein Dodecahedran-Kristallstrukturmodell auf der Basis einfacher strukturgeometrischer und geometrischer Kriterien in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $Fm\bar{3}$  konstruiert und durch Kleinste-Quadrate-Verfeinerungen einem Satz von 68 bei Raumtemperatur gemessenen Intensitäten ( $Mo_K\alpha$ -Strahlung;  $\sin\theta/\lambda < 0.48 \text{ \AA}^{-1}$ ) optimal angepaßt. Der abschließende  $R$ -Wert betrug 0.048 ( $R_w = 0.051$ ;  $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ; C anisotrop, H isotrop verfeinert)<sup>[4]</sup>. Es sei angemerkt, daß direkte Methoden in späteren Testrechnungen ebenfalls geeignete Dodecahedran-Strukturmodelle lieferten. Die sehr plausiblen Ergebnisse der Verfeinerung sind in Figur 1 dargestellt und entsprechen durchaus den Erwartungen für die Kristallstruktur eines in guter Näherung kugelförmigen Kohlenwasserstoffs: hochsymmetrische Raumgruppe, hohe Molekülsymmetrie, (kubisch) dichteste Kugelpackung, relativ starke thermische Bewegung im Kristall und daher etwas verkürzte CC-Bindungslängen<sup>[4]</sup>.

Atome jeweils parallel einer Dodecaeder-Kante verläuft. Eine über diese Orientierungen gemittelte Struktur unterscheidet sich nur geringfügig von Dodecahedran.

Diese Erfahrungen mögen als warnendes Beispiel dafür dienen, daß ein befriedigender  $R$ -Wert und selbst physikalisch sehr plausible strukturelle Ergebnisse nicht immer vor Irrwegen bei Kristallstrukturanalysen bewahren.

Eingegangen am 28. Oktober 1982 [Z 189]

- [1] R. J. Ternansky, D. W. Balogh, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4503. Ich danke Prof. L. A. Paquette, Columbus, OH, für Kristalle von 1.
- [2] O. Ermer: *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, Wolfgang Baur Verlag, München 1981; O. Ermer, S. Lifson, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4121.
- [3] O. Ermer, *Angew. Chem.* 89 (1977) 431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 411.
- [4] Die verfeinerten Parameter des an die Intensitätsdaten des Secododecahedrens 1 angepaßten Dodecahedran-Strukturmodells (Symmetrie  $T_h$ ) sind für das C-Atom auf einer dreizähligen Achse C(3):  $x=y=z=0.1131(2)$ ;  $U_{11}=U_{22}=U_{33}=0.145(2)$ ,  $U_{12}=U_{13}=U_{23}=-0.017(2) \text{ \AA}^2$ , für das C-Atom auf einer Spiegelebene C(m):  $x=0.1848(3)$ ,  $y=0$ ,  $z=0.0698(3)$ ;  $U_{11}=0.119(3)$ ,  $U_{22}=0.173(4)$ ,  $U_{33}=0.150(3)$ ,  $U_{12}=U_{23}=0$ ,  $U_{13}=-0.020(2) \text{ \AA}^2$ . Entsprechend resultiert für H(3):  $x=y=z=0.155(3)$ ;  $U_{iso}=0.20(2) \text{ \AA}^2$ , für H(m):  $x=0.267(5)$ ,  $y=0$ ,  $z=0.090(4)$ ;  $U_{iso}=0.22(2) \text{ \AA}^2$ . Die Abweichungen dieser (gemittelten) Struktur von der Symmetrie  $I_h$  sind gering, wie man das für das relativ starre Dodecahedran-Molekül erwarten würde [1, 2a, 3]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50312, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] L. A. Paquette, persönliche Mitteilung.

## Synthese und Struktur von $\mu_2$ -Oxobis(chloro(tetra-p-tolylporphyrinato)molybdän(IV)], einem Komplex mit zentraler Mo<sup>IV</sup>–O–Mo<sup>IV</sup>-Einheit

Von Jocelyne Colin, Bernard Chevrier, André De Cian und Raymond Weiss\*

Zweikernige Molybdänkomplexe mit Mo<sup>V</sup>–O–Mo<sup>V</sup>-Brücke sind häufig, von solchen mit Mo<sup>V</sup>–O–Mo<sup>IV</sup>-Brücke kennt man erst zwei<sup>[1]</sup>; bisher wurde noch kein Komplex mit Mo<sup>IV</sup>–O–Mo<sup>IV</sup>-Brücke strukturell charakterisiert. Wir konnten jetzt  $[Cl(TTP)Mo-O-Mo(TTP)Cl]$ , TTP=meso-Tetra(p-tolyl)porphyrinat(2-), kristallin isolieren und seine Struktur sowie sein bemerkenswertes magnetisches Verhalten untersuchen.

Der neuartige Komplex entsteht bei der raschen Reaktion von  $MoCl_2(TTP)^{[2]}$  mit N-Phenylhydroxylamin im Überschuß, wenn dem Lösungsmittel Toluol geringe Anteile Pyridin zugegeben werden. Im IR-Spektrum der luftempfindlichen roten Verbindung erscheint eine mittelstarke Bande bei  $730 \text{ cm}^{-1}$ , die wir dem  $\mu_2$ -Oxoliganden zuordnen. Die entsprechenden Banden von  $Mo_2O_3(TPP)$  und  $Mo_2O_3(OEP)$  erscheinen bei 615 bzw.  $630 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[3]</sup> (TPP bzw. OEP=Tetraphenyl- bzw. Octaethylporphyrinat(2-)), und die Bande des Mo<sup>V</sup>/Mo<sup>IV</sup>-Komplexes  $[Mo_2O(S_2CNEt_2)_6]BF_4$  wurde bei  $655 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet<sup>[1]</sup>. Eine intensive Bande bei  $280 \text{ cm}^{-1}$  gehört zur  $MoCl$ -Streckschwingung<sup>[2]</sup>. Das UV/VIS-Spektrum zeigt vier Absorptionsbanden:  $\lambda_{max}(\lg \epsilon)=5.90$  (3.50), 5.54 (4.11), 5.08 (3.88), 430 nm (5.35).

Erstaunlicherweise folgt die magnetische Suszeptibilität dem Curie-Gesetz zwischen 4.2 und 293 K. Das magneti-

[\*] Prof. Dr. R. Weiss, Dr. J. Colin, Dr. B. Chevrier, Dr. A. De Cian  
Laboratoire de Cristallochimie et de Chimie Structurale (E.R.A. 08)  
Université Louis Pasteur  
4, rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)

sche Moment ( $\mu_{\text{eff}} = 2.82 \mu_B$  pro Mo-Atom) weist auf eine „high spin“-d<sup>2</sup>-Elektronenkonfiguration ohne magnetische Austauschwechselwirkung zwischen den beiden Mo<sup>IV</sup>-Zentren über die Oxo-Brücke. Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(TPP) und Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(OEP) verhalten sich ähnlich<sup>[3]</sup>.

Einkristalle von [MoCl(TTP)<sub>2</sub>]O·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O unter Luftausschluß erhalten. Das Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse<sup>[4]</sup> (vgl. Figur 1) bietet kaum Überraschendes (vgl. <sup>[5a]</sup>).

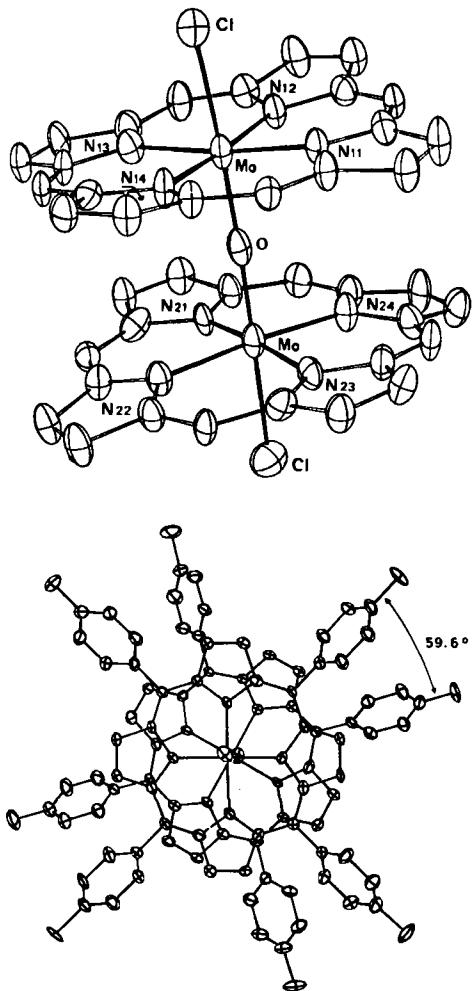


Fig. 1. Struktur des Zweikernkomplexes [Mo<sup>IV</sup>Cl(TTP)<sub>2</sub>]O im Kristall; oben: ohne Tolylgruppen, unten: Blickrichtung entlang der MoOMo-Achse.

Beide Mo-Atome sind um 0.08 Å aus der N<sub>4</sub>-Ebene ihrer TTP-Liganden in Richtung Brücken-O-Atom verschoben, der Abstand zwischen den besten Ebenen (24 Atome) der Chelatringe beträgt 4.007 Å. Wie bei den anderen TPP- und TTP-Komplexen mit —O—<sup>[5a]</sup>, —N=—<sup>[5b]</sup> und =C=<sup>[5c]</sup> als Brückenliganden führt die Annäherung der beiden Ringe zu einer gestaffelten Konformation (Torsionswinkel 59.6°) und zu kleinen Diederwinkeln zwischen den Substituentenringen an der Peripherie und den Porphyrringen (50–62°). Beide Porphyrringe sind signifikant nichtplanar (Quasi-D<sub>2d</sub>-Faltung). Die Mittelwerte der wichtigsten Abstände sind: Mo—N 2.080(6)±0.019 Å, Mo—O 1.851(6)±0.006 Å, Mo—Cl 2.407(3)±0.007 Å; der MoOMo-Winkel beträgt 177.5(3)°.

Auf welchem Wege die MoOMo-Verknüpfung zustandekommt, ist noch ungeklärt. Unter gleichen Reaktionsbedingungen entstehen aus N-substituierten Hydroxyl-

aminen und FeCl(TPP) einkernige Nitrosokomplexe [Fe(py)(RNO)(TPP)]<sup>[6]</sup>.

Eingegangen am 18. Oktober 1982,  
in veränderter Fassung am 19. Januar 1983 [Z 180]

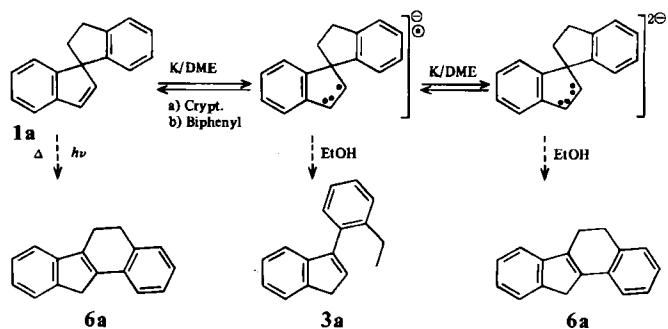
- [1] J. A. Broomhead, M. Sterns, C. G. Young, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1262 und zit. Lit.
- [2] T. Diebold, B. Chevrier, R. Weiss, *Angew. Chem.* 89 (1977) 819; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 788; *Inorg. Chem.* 18 (1979) 1193.
- [3] J. W. Buchler, K. Rohbock, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 8 (1972) 1073.
- [4] Monoklin, C<sub>2</sub>/c,  $a = 29.233(8)$  Å,  $b = 16.872(6)$  Å,  $c = 37.980(10)$  Å,  $\beta = 108.88(8)$ °,  $\rho_{\text{ber}} = 1.339 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 8$ ; 6319 Reflexe ( $I > 3\sigma(I)$ ,  $2\theta < 114$ °),  $R_1 = 0.069$ ,  $R_2 = 0.095$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50343, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] a) B. C. Schardt, F. J. Hollander, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3964; J. F. Johnson, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1280 und zit. Lit.; b) W. R. Scheidt, D. A. Summerville, I. A. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6623; c) V. L. Coedken, M. R. Deakin, L. A. Bottomley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 607.
- [6] D. Mansuy, P. Battioni, J. C. Chottard, M. Lange, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6441.

## Können Radikale pericyclische Reaktionen eingehen? Modellreaktionen zur Elektronen-Transfer-induzierten Valenzisomerisierung von 1-Arylindenen\*\*

Von Herbert Kiese\*

Pericyclische Radikalreaktionen sollten nach theoretischen Vorhersagen verboten sein, da sie dem Prinzip von der Erhaltung der Orbital- und Spinsymmetrie zuwiderlaufen<sup>[5]</sup>. Doch trotz Verbots konnten schon zahlreiche Beispiele für Elektronen-Transfer(ET)-induzierte Valenzisomerisierungen beobachtet werden, die nach übereinstimmender Ansicht der Autoren über Radikal-anionen verlaufen und als pericyclische Reaktionen aufzufassen sind<sup>[7]</sup>. Diese widersprüchliche Situation fordert dazu heraus, ET-induzierte Valenzisomerisierungen genauer zu untersuchen.

Als erstes Beispiel wählten wir die sigmatrope [1,5]-Verschiebung bei 1-Arylindenen, die oxidativ (anodisch), thermisch, photochemisch und reduktiv (kathodisch) induziert werden kann und so einen Vergleich verschiedener Oxidationsstufen und Elektronenkonfigurationen ermöglicht (Schema 1).



Schema 1. Thermische, photochemische und ET-induzierte Reaktionen von 2',3'-Dihydro-1,1'-spirobiinden 1a. DME = 1,2-Dimethoxyethan; Crypt. = [2.2.2]Cryptand.

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Kiese  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 5560, D-7750 Konstanz 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.