

sionsbarriere für das Durchlaufen der planaren Struktur bei 6 um 4 kcal/mol gegenüber 2, andere Effekte sind geringer. Aufgrund des elektropositiven Charakters von Bor sollte auch anderen elektronegativen Substituenten (z. B. OR oder F) kein größerer Einfluß auf die geometrischen Parameter des Rings zukommen.

Anhand unserer Daten können wir voraussagen, daß auch Bicyclobutan-2,4-dion<sup>[7]</sup> wie 1, 2, 5 und 6 eine nichtklassische gefaltete Struktur 7 bevorzugen wird (vgl. Tabelle 1). Der optimierte Abstand C1 · · · C3 von 1.76 Å in 7 schließt die klassische Formulierung 8 aus; dieser Abstand entspricht einem Mittelwert zwischen dem in Bicyclobutan (1.50 Å)<sup>[5]</sup> und dem berechneten Abstand in der planaren Struktur 9 (2.01 Å). Die Analyse der Elektronendichtevertteilung  $\rho(r)$  zeigt eine erhebliche Zunahme von negativer Ladung zwischen C1 und C3 beim Übergang von 9 zu 7. Die Eigenschaften von  $\rho(r)$  in 7 sind typisch für eine Situation im Vorstadium der C—C-Bindungsbildung<sup>[8]</sup>. Die Elektronegativitätsdifferenz zwischen C und O ist ungefähr gleich derjenigen zwischen B und N; die Bindungsverhältnisse in 6 und 7 sind also sehr ähnlich.

Die formale Struktur 9 legt nahe, daß ein planares Molekül vom 2π-Hückel-aromatischen Charakter des viergliedrigen Rings profitieren sollte. 9 ist jedoch um 14.6 bzw. 13.2 kcal/mol weniger stabil als 7 (6-31G\*- bzw. 3-21G-Basis); die Inversionsbarriere für 6 sollte noch höher sein (20.6 bzw. 18.4 kcal/mol). Wie die  $\rho(r)$ -Analyse verdeutlicht, ist die Elektronendelokalisierung in gefaltetem 6 und 7 ebenfalls groß; sie wird durch die hier begünstigte 1,3-Wechselwirkung verstärkt. Zur Stabilität der gefalteten Strukturen tragen sowohl  $\pi$ - als auch  $\sigma$ -Effekte bei<sup>[11]</sup>. Einmal mehr weisen unsere Rechnungen darauf hin, daß ein aromatisches 2π-System nicht notwendigerweise die Planarität eines Vierrings wie 1, 2, 5 oder 6 bedingt.

Unsere Befunde an 7 lassen sich für eine Vielzahl von Quadratsäurederivaten<sup>[7]</sup> verallgemeinern. Mit guten  $\pi$ -Donoren als Substituenten sind solche Moleküle planar<sup>[9]</sup>, und wir suchen nun nach Beispielen mit nicht-planaren Strukturen. Gruppen mit C=N- oder C=C-Bindungen<sup>[10]</sup> als Substituenten an C2 und C4 von Bicyclobutan könnten ebenfalls zu partiell geöffneten Strukturen wie 7 mit einer stark gedehnten Bindung zwischen C1 und C3 führen<sup>[11]</sup>.

Eingegangen am 18. Januar,  
in veränderter Fassung am 5. März 1984 [Z 683]

- [1] a) K. Krogh-Jespersen, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4301; J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, K. Krogh-Jespersen, *J. Comput. Chem.* 2 (1981) 356; b) K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2589.
- [2] S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. van der Kerk-van Hoof, G. J. M. van der Kerk, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 61; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 48. — Eine Wiederholung der Experimente führte zu  $\delta^{(13)\text{C}} = 86.9$  für die Kohlenstoffatome im Ringgerüst;  $\delta^{(11)\text{B}}$  beträgt 35.9 oder 38.5, der andere Wert ist dem entsprechenden Borinen zuzuordnen.
- [3] R. Wehrmann, C. Pues, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 5.
- [4] M. Hildenbrand, H. Prtzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* 96 (1984) 371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 5.
- [5] Vgl. P. G. Gassman, M. L. Greenlee, D. A. Dixon, S. Richtsmeier, J. Z. Gougoutos, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5865 und zit. Lit.
- [6] Programmserie „Gaussian 80“: J. S. Binkley, R. A. Whiteside, K. Raghavachari, R. Seeger, H. B. Schlegel, D. J. DeFrees, S. Topiol, L. R. Kahn, J. A. Pople, *QCPE* 13 (1981) 406.
- [7] Vgl. R. Gleiter, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81 (1969) 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 214; R. West: *Oxocarbons*, Academic Press, New York 1980, insbesondere Kap. 10; A. H. Schmidt, *Synthesis* 1980, 961; MNDO-Rechnungen (J. Macheleid, R. Weiß; Erlangen) sagen ebenfalls eine nichtplanare Struktur für 7 voraus.
- [8] D. Cremer, E. Kraka, *Croat. Chem. Acta*, im Druck.
- [9] M. Tristani-Kendra, C. J. Eckhardt, J. Bernstein, E. Goldstein, *Chem. Phys. Lett.* 98 (1983) 57; A. H. Schmidt, W. Ried, P. Pustoslavsek, W.

Schuckmann, *Angew. Chem.* 87 (1975) 879; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 823; D. G. Farmum, M. A. Neuman, W. T. Suggs Jr., *J. Cryst. Mol. Struct.* 4 (1974) 199; H. Dietrich, W. Mahdi, P. H. M. Budzelaar, P. von R. Schleyer, unveröffentlicht.

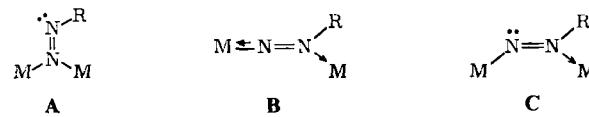
- [10] D. Feller, E. R. Davidson, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1216.

[11] Lange Bindungen wurden auch in einigen verbrückten Annulen gefunden: R. Bianchi, T. Pilati, M. Simonetta, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6426; H. B. Bürgi, E. Schefter, J. D. Dunitz, *Tetrahedron* 31 (1975) 3089; D. Cremer, B. Dick, *Angew. Chem.* 94 (1982) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 865; sowie auch in einigen homoaromatischen Kationen: D. Cremer, E. Kraka, T. S. Slep, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, T. T. Nguyen-Dang, P. J. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5069; vgl. auch E. Ōsawa, Y. Onuki, K. Mislow, *ibid.* 103 (1981) 7475.

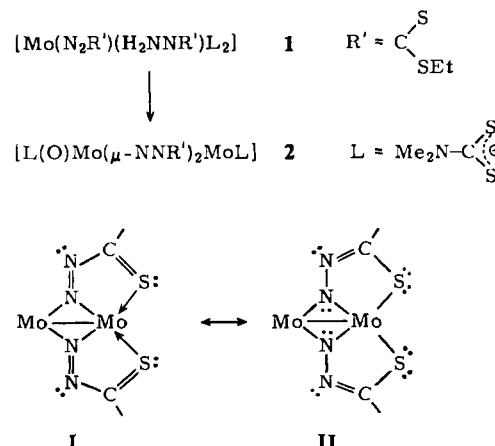
## Ein zweikerniger Molybdänkomplex mit zwei $\mu$ -Hydrazido(3-)N-Liganden

Von Rainer Mattes\* und Heinz Scholand

Alkyldithiocarbazate  $\text{NH}_2\text{NHC(S)SR}$  sind vielseitige Liganden: So sind Komplexe mit  $N$ -,  $S$ - oder  $N,S$ -koordinierten neutralen Liganden bekannt, ebenso Chelatkomplexe der einfach (an  $\text{N}^\alpha$ ) oder zweifach (an  $\text{N}^\alpha$  und  $\text{N}^\beta$ ) deprotonierten Liganden<sup>[1]</sup>. Auch Diazenido-Komplexe können durch Umsetzung von Alkyldithiocarbazaten erhalten werden<sup>[2]</sup>. In einkernigen Verbindungen dieser Art fungiert die  $\text{N}_2\text{R}'$ -Gruppe entweder als formaler 3-Elektronen-Donor mit linearer M-N-N-Anordnung oder als 1-Elektronen-Donor mit gewinkeltem M-N-N-Anordnung. Für zweikernige Komplexe mit Diazenido-Brückenliganden kommen die Strukturtypen A–C in Frage; für alle drei Fälle sind schon Beispiele bekannt<sup>[3]</sup>.



Bei Versuchen, den Diazenido-hydrazido(1-)molybdän-Komplex 1<sup>[2]</sup> durch Protonierung in den entsprechenden Hydrazido(2-)Komplex umzuwandeln, erhielten wir jetzt den neutralen, diamagnetischen Zweikernkomplex 2<sup>[4]</sup>.



Der Molybdänkomplex 2 stellt ein neuartiges Beispiel für die vielfältigen Ligandeneigenschaften von Alkyldithiocarbazaten dar. Wie die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[5]</sup> er-

\* Prof. Dr. R. Mattes, Dipl.-Chem. H. Scholand  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

gab (vgl. Abb. 1), sind in **2** die beiden Molybdänatome durch zwei  $N_2R'$ -Gruppen ( $R' = C(S)SEt$ ) analog zum allgemeinen Typ A miteinander verbunden, zugleich fungieren die beiden  $N_2C(S)SEt$ -Gruppen über das endständige Schwefelatom aber auch als  $N,S$ -Chelatliganden. Die Bindungsverhältnisse lassen sich am besten durch die Mesomerie  $I \leftrightarrow II$  beschreiben. Die Koordination der Schwefelatome führt zu einer Bevorzugung von **II**. Im Vergleich zu den bisher bekannten  $\mu$ -Diazideno- $N$ -Komplexen ist die NN-Bindung in **2** von  $123 \pm 1$  pm daher um mehr als 10 pm auf  $135.0(8)$  pm verlängert. Der neue Komplex **2** ist somit als Hydrazido( $3-$ )- und nicht als Diazideno-Komplex zu bezeichnen.

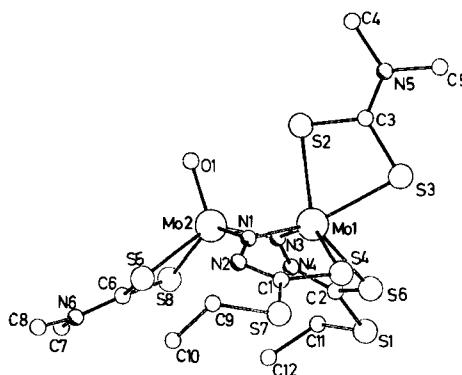


Abb. 1. Molekülstruktur des zweikernigen Molybdänkomplexes **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm]: Mo1–Mo2 267.2(1), Mo1–N1 192.9(7), Mo1–N3 194.1(7), Mo1–S4 241.7(3), Mo1–S6 242.2(3), Mo2–N1 199.0(7), Mo2–N3 197.7(7), N1–N2 1.361(11), N2–C1 126.9(13), C1–S4 173.3(10), N3–N4 1.339(11), N4–C2 128.7(13), C2–S6 170.8(10); ausgewählte Winkel, Mittelwerte [ $^{\circ}$ ]: MoMo 85.97(2); NNMo1 134.31(4), NNMo2 135.19(9), NMoN 91.0(3), Diederwinkel NMo1N/NMo2N 152.5°. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50792, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die weiteren Strukturparameter stützen diese Auffassung: Die  $N^{\beta}$ -Atome (N1 bzw. N3) sind nicht  $sp^2$ -hybridisiert. Die Summe der Bindungswinkel an ihnen beträgt 353.9(5) bzw. 357.0(5)°. Die  $N^{\alpha}$ -Atome (N2 bzw. N4) liegen 30 bzw. 40 pm außerhalb der  $Mo,N^{\beta},Mo$ -Ebenen. Die Mittelwerte der Abstände N–C bzw. C–S in den Hydrazolidoliganden betragen 127.8(9) bzw. 172.0(7) pm und entsprechen daher den Werten von CN-Doppel- bzw. CS-Einfachbindungen. Mit Hydrazido( $3-$ )-Liganden ergibt sich für die Zentralatome die formale Oxidationsstufe +5. Tatsächlich entspricht der strukturelle Aufbau von **2** mit dem Mo–Mo-Abstand von 267.2(1) pm dem zahlreicher zweikerniger Mo<sup>V</sup>-Komplexe mit Metall-Metall-Bindung und zentraler  $Mo_2O_2(\mu-O_2)$ -Gruppe<sup>[6]</sup>. Allerdings hat, wie hier erstmals beobachtet, eines der beiden Molybdänatome von **2** keinen terminalen Sauerstoff- oder Schwefelliganden; diese Koordinationsstelle wird vielmehr durch die beiden Schwefelatome eines  $Me_2NCS_2^+$ -Ions besetzt, ohne die Struktur wesentlich zu ändern. Das betreffende Molybdänatom (Mo1) ist trigonal-prismatisch von vier S- und zwei N-Atomen umgeben. **2** hat in guter Näherung  $C_s$ -Symmetrie; die Spiegelebene wird durch die Atome O1, Mo1 und Mo2 definiert.

Eingegangen am 24. Januar,  
in veränderter Fassung am 1. März 1984 [Z 688]

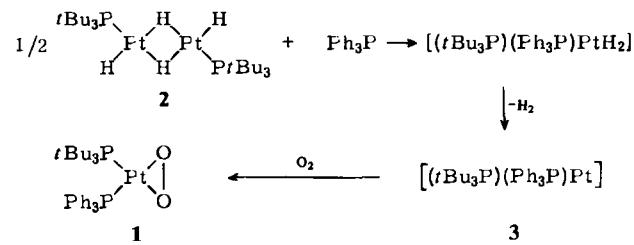
- [1] Vgl. H. Weber, R. Mattes, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2833 und zit. Lit.  
[2] R. Mattes, H. Scholand, *Angew. Chem.* 95 (1983) 246; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 245.

- [3] C. F. Barrientos-Penna, F. W. B. Einstein, T. Jones, D. Sutton, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2614 und zit. Lit.  
[4] a) Arbeitsvorschrift: Eine Suspension von 0.6 g (ca. 1 mmol)  $[Mo(N_2C(S)SEt)(NH_2NC(S)SEt)(Me_2NCS_2)_2]$  **1** in 40 mL Methanol wird nach Zugabe von 1 mL konz. Salzsäure 30 min unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Farbe von rotbraun nach tiefrot ändert. Das Produkt **2** wird abfiltriert und aus  $CH_3OH/C_2H_4Cl_2$  umkristallisiert (Ausbeute 53%),  $F_p = 97^{\circ}C$ , korrekte Elementaranalyse; b) IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 1572 sh, 1545 vs ( $\nu_{CN}$ , L<sup>1</sup>), 1400 vs ( $\nu_{CN}$ , L<sup>2</sup>), 1263 s, 1245 s ( $\nu_{as}NC_2$ , L<sup>1</sup>), 1160 s ( $\nu_{CS}$ , L<sup>2</sup>), 1000 vs, 990 vs ( $\nu_{as}CS_2$ , L<sup>1</sup> und  $\nu_{NN}$ , L<sup>2</sup>), 945 vs ( $\nu_{MoO}$ ), 760 m, 730 m ( $\nu_{as}Mo_2N_2$ ) [ $L^1 = Me_2NCS_2$ ,  $L^2 = NNC(S)SEt$ ].  
[5] **2** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 916.1(6)$ ,  $b = 1033.0(7)$ ,  $c = 1504.7(9)$  pm,  $\alpha = 90.39(5)$ ,  $\beta = 93.96(5)$ ,  $\gamma = 115.20(5)$ °,  $Z = 2$ ; Syntax-P2<sub>1</sub>-Diffaktometer, 2946 unabhängige Reflexe mit  $F_0 \geq 3.92\sigma(F_0)$ ,  $2\theta_{max} = 48^{\circ}$ , 262 Parameter,  $R = 0.050$ ,  $R_w = 0.056$ , H-Atome nicht lokalisiert, alle Atome anisotrop verfeinert.  
[6] E. I. Stiefel, *Prog. Inorg. Chem.* 22 (1976) 1; R. A. D. Wentworth, *Coord. Chem. Rev.* 18 (1976) 1.

## Neuartige Synthese eines unsymmetrischen $Pt(\eta^2-O_2)$ -Komplexes

Von Anil B. Goel\* und Sarla Goel

Die Bindungsverhältnisse und die Reaktivität des  $\eta^2-O_2$ -Liganden in  $M(\eta^2-O_2)$ -Komplexen (M = Metall der Platingruppe in niedriger Oxidationsstufe) sind vielfach untersucht worden<sup>[1,2]</sup>. Bisher sind jedoch nur symmetrische Komplexe dieses Typs bekannt. Unsymmetrische Komplexe mit Liganden unterschiedlicher elektronischer und sterischer Eigenschaften sollten sich bei Studien zum *trans*-Effekt der Liganden, zur asymmetrischen Synthese und zur Homogenkatalyse verwenden lassen<sup>[3]</sup>. Wir berichten hier über die Herstellung von  $[(tBu_3P)(Ph_3P)Pt(\eta^2-O_2)]$  **1**, des ersten unsymmetrischen, quadratisch-planaren  $\eta^2-O_2$ -Komplexes von Platin.



Versuche, unsymmetrische Komplexe  $LL'Pt(\eta^2-O_2)$  aus  $LL'PtCl_2$  durch sukzessive Reduktion und Umsetzung mit Sauerstoff zu synthetisieren, führten mit weniger sperrigen Phosphanen (Kegelöffnungswinkel  $\leq 130^{\circ}$ ) zu starker Zersetzung oder zu einem Gemisch zweier symmetrischer Komplexe ( $L_2PtO_2$  und  $L'_2PtO_2$ ). Folgender Weg führte zum Ziel: Bei Zugabe von einem Äquiv.  $Ph_3P$  pro Pt-Atom zu einer Lösung des Hydrido-verbrückten Zweikernkomplexes **2**<sup>[4]</sup> in Benzol trat eine starke  $H_2$ -Entwicklung auf. Die wahrscheinlich den  $Pt^0$ -Komplex **3** enthaltende Lösung<sup>[5]</sup> ergab bei Luftzutritt den unsymmetrischen Komplex **1**, der durch Hexanzugabe als kristalliner Feststoff ausfiel.

[\*] Dr. A. B. Goel  
Ashland Chemical Company  
P.O. Box 2219, Columbus, OH 43216 (USA)  
Dr. S. Goel  
School of Chemistry, Georgia Institute of Technology  
Atlanta, GA 30332 (USA)