

zwei  $\mu_2$ -O-2-Sulfidophenolat-Liganden verknüpft, wobei letztgenannte asymmetrisch verbrücken (Mo-O-Abstand: 2.117(2) und 2.482(2) Å). Die Mo-Atome sind von fünf O-Atomen und einem S-Atom mit Winkeln zwischen 167.4(1) ( $\text{O2MoO4}'$ ) und 67.4(1)° ( $\text{O3MoO4}'$ ) stark verzerrt oktaedrisch koordiniert. Das UV/VIS-Spektrum von **1** (Solvens Acetonitril) enthält zwei Banden ähnlicher Intensität bei  $\lambda_{\text{max}} = 400$  und 350 nm und eine intensive Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 297$  nm.

Komplexe mit einem  $(\text{Mo}_2\text{O}_5)^{2-}$ -Kern zeigen im IR-Spektrum in der Regel zwischen 910 und 935  $\text{cm}^{-1}$  zwei  $\nu(\text{Mo-O}_{\text{terminal}})$ -Banden mit einem Abstand von  $\leq 20$   $\text{cm}^{-1}$ [5]; Banden bei ca. 918 und 924  $\text{cm}^{-1}$  im IR-Spektrum von **1** ordnen wir deshalb den Mo-O<sub>terminal</sub>-Stretschwingungen zu. Eine Bande bei ca. 765  $\text{cm}^{-1}$  rührt wahrscheinlich von der  $\nu(\text{Mo-O3-Mo})$ -Schwingung her;  $(\text{Mo}_2\text{O}_5)^{2-}$ -Komplexe absorbieren in der Regel bei ca. 775  $\text{cm}^{-1}$ [5]. Diese Zuordnung ist nicht sicher, da auch der 2-Sulfidophenolat-Ligand in diesem Bereich absorbiert.

Als Zwischenglied zwischen Brenzcatechin und *ortho*-Benzoldithiol sind 2-Mercaptophenol und seine einfach und doppelt deprotonierten Anionen von beträchtlichem Interesse als Liganden. Über die Chemie von 2-Mercaptophenol ist wenig bekannt. Der Komplex **1** ist der erste, der einen  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{O}^{2-}$ -Liganden enthält. Die Länge der C-O- und der C-S-Bindung (1.346(3) bzw. 1.763(3) Å) deutet darauf hin, daß der Ligand als Dianion und nicht in einer oxidierten Form vorliegt[6].  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{S}^\ominus$  ist als Ligand schon bekannt; es existiert in demselben Fe-S-Cluster als einzähniger (S) und als zweizähniger (O und S) Ligand[7].

Die in-situ-Synthese des 2-Sulfidophenolat-Liganden durch Luftoxidation könnte in Anlehnung an bekannte Reaktionen[8] unter Beteiligung der Kupfer-Ionen verlaufen. Dieser Weg könnte einen alternativen Zugang[9] zu 2-Mercaptophenol und verwandten Verbindungen bieten.

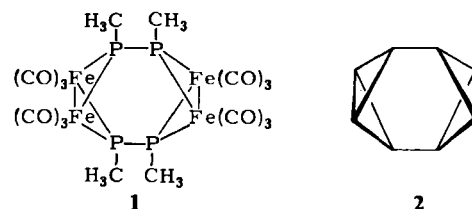
Eingegangen am 22. Juni,  
in veränderter Fassung am 14. September 1984 [Z 895]

## **$[(\text{CO})_3\text{FePCH}_3]_4$ , ein Organometall-Analogon von Octabisvalen\*\***

Von Rajib Lal De und Heinrich Vahrenkamp\*

Professor Kurt Issleib zum 65. Geburtstag gewidmet

Nach den Isolobal-Beziehungen von Hoffmann[1] läßt sich die Einheit  $(\text{CO})_3\text{Fe}$  auf die Stammsysteme BH oder  $\text{CH}^\oplus$  und die Einheit ER ( $\text{E} = \text{P, As}$ ) auf NH oder  $\text{CH}^\ominus$  zurückführen. Komplexe der Zusammensetzung  $[(\text{CO})_3\text{FeER}]_n$  sollten damit Verwandtschaft zu den Kohlenwasserstoffen  $(\text{CH})_{2n}$  zeigen. Dies hatten wir schon für das Tetrahydran-Analogon  $[(\text{CO})_3\text{FePtC}_4\text{H}_9]_2$ [2] und für das Cuban-Analogon  $[(\text{CO})_3\text{FeAsCH}_3]_4$ [3] bestätigen können. Mit dem neuartigen  $\text{Fe}_4\text{E}_4$ -Isomer  $[(\text{CO})_3\text{FePCH}_3]_4$  **1**, das ein Analogon des bisher unbekannten Kohlenwasserstoffs Octabisvalen **2**[4] ist, erhielten wir jetzt das dritte Beispiel für eine derartige Verwandtschaft.



Der orangerote Vierkernkomplex **1** entsteht mit 8% Ausbeute analog  $[(\text{CO})_3\text{FePtC}_4\text{H}_9]_2$ [2] durch Deprotonierung von  $[(\text{CO})_3\text{Fe}-\text{PHCH}_3]_2$  mit Methylolithium in Ether, anschließende Oxidation mit 1,2-Dibromethan und Chromatographie an Silicagel; daneben bilden sich Komplexe des  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PR}_2)_2]$ -Typs. Nach dem IR-Spektrum (Cyclohexan:  $\nu = 2048$  (s), 2032 (s), 1989 (s), 1973 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ) ist **1** ein  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PX}_2)_2]$ -Abkömmling.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (breites Singulett bei  $\delta = 1.07$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) und EI-Massenspektrum von **1** ( $M^\ominus - \text{CO}$ , 100%) sind uneindeutig. Zur Identifizierung diente daher eine Kristallstrukturanalyse[5] (Abb. 1).

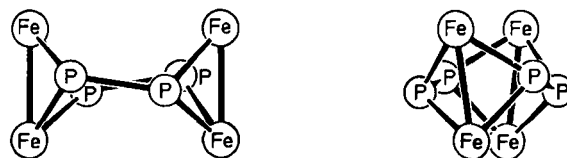


Abb. 1. Zwei Ansichten des Gerüsts von **1** im Kristall [5]. Abstände: Fe-Fe 261.8(1), Fe-P 221.0–223.7(2); P-P 222.6(4), P...P 279.6(4) pm.

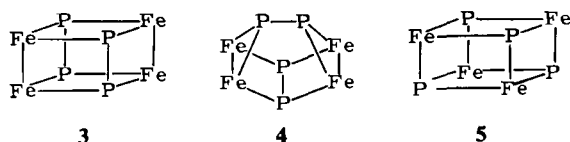
Das Molekül **1** besteht aus zwei  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PRX})_2]$ -Einheiten; eine zweizählige Achse verläuft durch die Mitte des Moleküls etwa in Richtung der Fe-Fe-Bindungen. Innerhalb der Molekülhälften sind alle Bindungslängen und -winkel normal[6]. Die verknüpfenden P-P-Bindungen haben mit 223 pm Einfachbindungslänge. Die  $\text{R}_2\text{P}_2$ -Liganden in **1** lassen sich damit im Gegensatz zu den  $\text{R}_2\text{P}_2$ -Liganden in  $[(\text{CO})_3\text{FePtC}_4\text{H}_9]_2$ [2] nicht als Diphosphen-Einheiten bezeichnen. Abbildung 1 läßt erkennen, daß das Gerüst von **1** recht symmetrisch ist und dem des Octabisvalens sehr ähnlich sein dürfte.

\* Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dr. R. L. De  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt.

- [1] a) S. R. Acott, C. D. Garner, J. R. Nicholson, W. Clegg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 713; b) S. F. Gheller, P. A. Gazzana, A. F. Masters, R. T. C. Brownlee, M. J. O'Connor, A. G. Wedd, J. R. Rodgers, M. R. Snow, *Inorg. Chim. Acta* 54 (1981) L131; c) A. Müller, M. Dartmann, C. Römer, W. Clegg, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1060; d) A. Müller, H. Bögge, H. G. Tölle, R. Jostes, U. Schimanski, M. Dartmann, *ibid.* 92 (1980) 665 bzw. 19 (1980) 654; A. Müller, H. Bögge, U. Schimanski, *Inorg. Chim. Acta* 69 (1983) 5; e) C. D. Garner, J. R. Nicholson, W. Clegg, *Acta Crystallogr. Sect. C* 39 (1983) 552; f) A. Müller, U. Schimanski, J. Schimanski, *Inorg. Chim. Acta* 76 (1983) L245; g) W. Clegg, C. D. Garner, J. R. Nicholson, P. R. Raithby, *Acta Crystallogr. Sect. C* 39 (1983) 1007; h) J. R. Nicholson, A. C. Flood, C. D. Garner, W. Clegg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1179.
- [2] *Arbeitsvorschrift*: **1**: Zu 0.7 g (0.59 mmol)  $[\text{PPh}_3]_2[\text{MoOS}_2(\text{CuCl})_2]$  in 40 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurden unter Stickstoff 0.26 g (1.8 mmol) festes KSPH gegeben. Es wurde ca. 15 h bei Raumtemperatur gerührt; KCl fiel aus und wurde abfiltriert. Das tiefrote Filtrat wurde mit 30 mL Ether versetzt; ein dabei ausgefallener schwarzer Niederschlag wurde abfiltriert. Weitere Etherzugabe führte zur Bildung eines schwarzen Teers. Es wurde dekantiert und erneut mit Ether versetzt, was weitere Teerbildung zur Folge hatte. Innerhalb von drei Wochen wandelte sich der Teer bei Raumtemperatur und geringem Luftzutritt in ein schwarzes Pulver und große tiefrote Kristalle um. Ausbeute: ca. 0.04 g (10%).
- [3] V. V. Tkachev, L. O. Atovmyan, *Koord. Khim.* 2 (1976) 110.
- [4] C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 652.
- [5] C. D. Garner, S. Bristow in T. G. Spiro: *Metal Ions in Biology* („Molybdenum Enzymes“), Kap. 7, Wiley, New York, im Druck.
- [6] C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.* 38 (1981) 45.
- [7] R. E. Johnson, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7280.
- [8] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, New York 1980, S. 820–821, zit. Lit.; K. Sasaki, S. Ito, Y. Saeki, T. Kinoshita, T. Yamasaki, J. Harada, *Chem. Lett.* 1983, 37.
- [9] D. Greenwood, H. A. Stevenson, *J. Chem. Soc.* 1953, 1514; S. Cabiddu, A. Maccioni, M. Secci, V. Solinas, *Gazz. Chim. Ital.* 99 (1969) 397.

Die Bildung des Tetraederan-Gerüsts mit  $R = tC_4H_9$  und des Octabisvalen-Gerüsts mit  $R = CH_3$  hat vermutlich sterische Gründe. Während der Kohlenwasserstoff **2** hochgespannt sein muß, ist die Anordnung in **1** nach den intramolekularen Kontaktabständen weitgehend spannungsfrei. Für andere Reste  $R$  ist das Auftreten sowohl des Tetraederan- als auch des Octabisvalen-analogen  $[(CO)_3FePR]_n$ -Komplexes und möglicherweise ihre gegenseitige Umwandlung zu erwarten.



Weitere  $[(CO)_3FePR]_4$ -Isomere mit den Molekülgerüsten **3**, **4** und **5** sind denkbar; sie existieren bereits in Form der Cuban- und Cunean-Kohlenwasserstoffe und in Form des As-Analogons von **5**<sup>[3]</sup>. Die Gerüste **3** und **4** könnten ohne Bruch der P–P-Bindungen aus **1** hervorgehen, während die Bildung des aufgrund der P-As-Analogie am ehesten zu erwartenden Gerüsts von **5** vermutlich eine höhere Aktivierungsenergie hat. Vielleicht entstehen bei solchen Reaktionen auch Verbindungen des bisher unbekannten  $[(CO)_3FePR]_3$ -Typs.

Eingegangen am 29. Juni,  
in veränderter Fassung am 1. Oktober 1984 [Z 908]

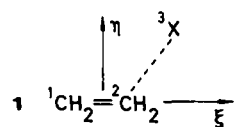
- [1] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711.  
[2] H. Vahrenkamp, D. Wolters, *Angew. Chem.* 95 (1983) 152; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 154.  
[3] E. Röttinger, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 1.  
[4] Vgl. L. R. Smith, *J. Chem. Educ.* 55 (1978) 569.  
[5] C2/c,  $a = 1085.6(1)$ ,  $b = 1624.5(2)$ ,  $c = 1500.0(7)$  pm,  $\beta = 102.25(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ , 2289 Reflexe,  $R = 0.037$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50940, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
[6] W. Clegg, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1609.

## Einfaches Modell für radikalische Additionen

Von Udo Höweler und Martin Klessinger\*

Professor Wolfgang Lüttke zum 65. Geburtstag gewidmet

Kürzlich haben wir ausgehend von einem VB-Ansatz ein Modell unpolarer Radikalreaktionen entwickelt<sup>[1]</sup>, das insofern über die Möglichkeiten bekannter MO-Betrachtungen<sup>[2]</sup> hinausgeht, als es Energien und Geometrien der Übergangszustände sowie Substituenteneffekte abzuschätzen gestattet. Dies demonstrieren wir hier anhand erster Anwendungen des Modells, und zwar auf die intermolekulare Addition eines Radikals  $X$  an Alkene **1** und auf die konzertierte [1,2]-Wanderung in Radikalen.



[\*] Prof. Dr. M. Klessinger, Dr. U. Höweler  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Die meisten Reaktionen freier Radikale lassen sich mit einem Dreizentren-Dreielektronensystem beschreiben<sup>[1,3]</sup>; Abbildung 1 zeigt die Charakteristika der Potentialfläche für die Grundzustandsreaktionen eines solchen Systems für einen festen Abstand  $R_{12}$  der Zentren 1 und 2 in Abhängigkeit von der Position des Zentrums 3 in der  $\xi, \eta$ -Ebene; bei einem linearen Übergangszustand liegt das Zentrum 3 auf der  $\xi$ -Achse, bei einem cyclischen auf der  $\eta$ -Achse. Die ausgezogene Kurve beschreibt die Geometrien, bei denen die 2,3-Bindung geknüpft wird und bei denen damit eine Aktivierungsbarriere für intermolekulare Reaktionen auftritt. Die gepunktete Kurve kennzeichnet die Geometrien, bei denen die 1,2-Bindung gelöst wird, so daß die Reaktionen, die über diese Kurve führen, nur unter Spaltung dieser Bindung ablaufen können. Da sich die Lage dieser beiden Kurven nach

$$S_{12}^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{m_{13}}{m_{12}} S_{13}^2 + \frac{m_{23}}{m_{12}} S_{23}^2 \right) \quad (1a)$$

$$S_{23}^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{m_{12}}{m_{23}} S_{12}^2 + \frac{m_{13}}{m_{23}} S_{13}^2 \right) \quad (1b)$$

und die Höhe  $E_a - |e_\infty|$  der Aktivierungsbarriere relativ zur Energie  $|e_\infty|$  der getrennten Zentren nach

$$E_a = |e_\infty| - m_{12} \left( S_{12}^2 - \frac{m_{13}}{m_{12}} S_{13}^2 \right) \quad (2)$$

leicht qualitativ und bei Kenntnis der Überlappungsintegrale  $S_{\mu\nu}$  und der für die Parameter

$$m_{\mu\nu} = 1.75(h_\mu + h_\nu) + h_\kappa$$

benötigten Einzentrenenergien  $h_p$  auch quantitativ abschätzen lassen, bilden sie die Grundlage für eine einfache und anschauliche Diskussion der Reaktionen freier Radikale.

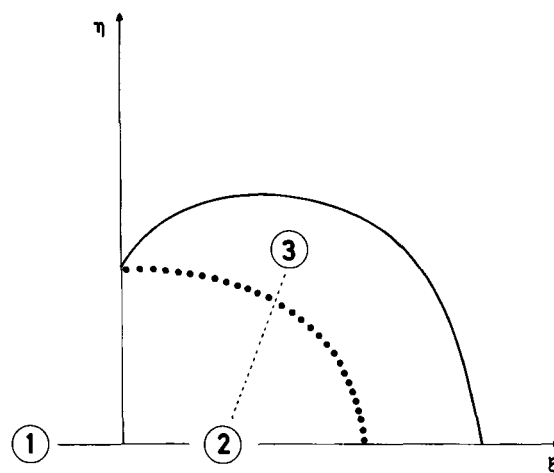


Abb. 1. Charakteristika der Potentialfläche des Dreizentren-Dreielektronensystems (vgl. Text); Geometrien nach Gleichung (1a) (····) und Gleichung (1b) (—); sie entsprechen der Spaltung der 1,2-Bindung bzw. der Knüpfung der 2,3-Bindung.

So lassen sich für den Ablauf der Addition eines Radikals  $X$  an ein Alken die folgenden Gesetzmäßigkeiten aus Abbildung 1 und aus der Abhängigkeit der Überlappungsintegrale  $S_{\mu\nu}$  vom Kernabstand  $R_{\mu\nu}$  und von der Ordnungszahl des Radikalzentrums ablesen:

- Additionsreaktionen verlaufen thermisch bevorzugt über lineare Übergangszustände.