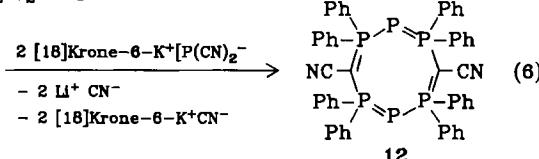


2 Li<sup>+</sup> [(Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>CCN]<sup>-</sup> 11



ten Lösung setzt sich ein schwarzer Niederschlag ab; sie wird heiß über eine Fritte abgesaugt, und der Niederschlag wird mit THF gewaschen. Das Filtrat wird auf 80 mL eingeeignet und mit 80 mL *n*-Hexan verdünnt. Es entsteht ein farbloser, kristalliner Niederschlag von 2 · THF, der abgetrennt und mit *n*-Hexan gewaschen wird (5.70 g (43%) Ausbeute). <sup>31</sup>P-NMR (THF/TMEDA): A<sub>2</sub>M, δ(A) = +31.7, δ(M) = -119.6, J(AM) = 410 Hz.

4: <sup>31</sup>P-NMR (THF): A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>M, δ(A) = +45.7, δ(B, terminal) = +49.6, δ(M) = -122.5, J(AM) = 410, J(AB) = 68 Hz.

5: 11.74 g (30 mmol) 3 und 8.43 g (68 mmol) P<sub>4</sub> in 200 mL THF werden unter kräftigem Rühren 24 h zum Rückfluß erhitzt. Die Lösung färbt sich tiefrot, und es fällt ein violettschwarzer Niederschlag aus. Die Lösung wird heiß über eine Fritte abgesaugt, und der Niederschlag wird mit THF gewaschen. Beim Abkühlen des Filtrats auf Raumtemperatur fällt eine erste, nach Einen- gen auf 100 mL und Zugabe von 100 mL *n*-Hexan eine zweite Fraktion 5 · THF in blaßgelben feinnadeligen Kristallen aus (65% Ausbeute); Fp = 220°C (Zers.). <sup>31</sup>P-NMR (THF): AA'A'A''MM', δ(A) = +35.0, δ(M) = -141.5, J(AM) = 429 Hz. Aus Benzonitril erhält man Kristalle von 5 · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN, die das gleiche Aussehen haben.

12: <sup>31</sup>P-NMR (THF): AA'A'A''MM', δ(A) = 36.3, δ(M) = -141.2, J(AM) = 425 Hz.

Eingegangen am 8. März,  
in veränderter Fassung am 23. April 1985 [Z 1208]

- [1] A. Schmidpeter, G. Burget, H. G. von Schnering, D. Weber, *Angew. Chem.* 96 (1984) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 816.
- [2] Vgl. (thf)<sub>4</sub>LiP<sub>13</sub>: G. Fritz, J. Häger, K. Stoll, T. Vaahs, *Phosphorus Sulfur* 18 (1983) 65.
- [3] J. Ellermann, M. Lietz, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 64.
- [4] M. Baudler, O. Exner, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1268.
- [5] Den Austausch von N-Atomen von Ph<sub>3</sub>P<sub>2</sub>N<sub>4</sub> gegen isoelektronische Gruppen kennt man außerdem in zwei weiteren Fällen: einfacher N/O<sup>+</sup>-Austausch: A. Schmidpeter, K. Stoll, *Angew. Chem.* 83 (1971) 142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 131; doppelter N/GaEt<sub>2</sub>-Austausch: H. Schmidbaur, S. Lauteschläger, B. Milewski-Mahlra, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1403.
- [6] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 97 (1985) 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 226.
- [7] H. R. Allcock: *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York 1972, S. 238.
- [8] A. Schmidpeter, G. Burget, *Phosphorus Sulfur*, im Druck.
- [9] Hergestellt aus (Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>CHCN (H. Schmidbaur, T. Costa, persönliche Mitteilung) und *n*-Butyllithium.
- [10] A. Schmidpeter, G. Burget, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 527 (1985), im Druck.

## [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)CrO<sub>2</sub>]<sub>2</sub> – ein zweikerniger Oxokomplex von Chrom(v)\*\*

Von Max Herberhold\*, Walter Kremnitz, Abbas Razavi, H. Schöllhorn und Ulf Thewalt\*

Die photoinduzierte Oxidation von [Cp\*Re(CO)<sub>3</sub>] zu [Cp\*ReO<sub>3</sub>] 8<sup>[1-4]</sup> hat erneut deutlich gemacht, daß Cyclopentadienyliganden (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (Cp), η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> (Cp\*)) sowohl niedrige als auch hohe Oxidationsstufen eines Metalls tolerieren können. Der Angriff von Sauerstoff sollte

[\*] Prof. Dr. M. Herberhold, W. Kremnitz

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

Prof. Dr. U. Thewalt, Dr. A. Razavi [\*], H. Schöllhorn  
Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität  
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[†] Stipendiat des Deutschen Akademischen Austauschdienstes (DAAD), 1984. Heimatzeitschrift: Sharif, University of Technology, Teheran (Iran).

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

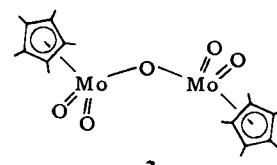
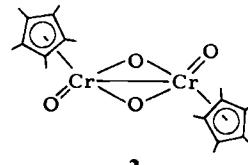
begünstigt sein, wenn das Metall in der niedrigen Oxidationsstufe starke Acceptorliganden trägt. Wir haben daher die Oxidation der Nitrosylkomplexe 1a–c mit Sauerstoff untersucht.

Beim Rühren einer O<sub>2</sub>-gesättigten Lösung von 1a in Toluol entsteht (ohne Bestrahlung!) langsam ein roter Zweikernkomplex 2<sup>[5]</sup>, dessen Struktur röntgenographisch geklärt wurde (Abb. 1). In 2 erreicht Chrom nicht die höchstmögliche Oxidationszahl +6, jedoch liegt die formale Oxidationsstufe +5 um zwei Stufen höher als im antiferromagnetischen Pseudocuban-Vierkerncluster [CpCrO]<sub>4</sub><sup>[6-8]</sup>, der durch schonende Oxidation von CrCp<sub>2</sub> in organischen Lösungsmitteln hergestellt<sup>[6, 7]</sup> und ebenfalls strukturanalytisch charakterisiert<sup>[7]</sup> wurde.

Im Gegensatz zu 1a wird der Molybdänkomplex 1b mit Sauerstoff zum gelben Zweikernkomplex 3 oxidiert<sup>[5]</sup>, der nach dem IR-Spektrum (ν(Mo=O) 908 und 879 cm<sup>-1</sup>) zwei *cis*-ständige terminale Oxoliganden pro Metallatom, also die charakteristische Gruppierung [Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> mit Molybdän in der Oxidationsstufe +6 enthält. Mit 1c ließ sich unter vergleichbaren Bedingungen kein einfacher Oxo-komplex isolieren.

Tabelle 1 enthält charakteristische Daten der neuen Oxokomplexe 2 und 3 und die einiger Vergleichsverbindungen. 2 und 3 sind diamagnetisch. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum verschiebt sich das Signal der Cp\*-Ringatome bei der Oxidation der Nitrosylkomplexe 1a und b um Δδ ≈ 15 ppm zu niedrigerem Feld; die Methylgruppen werden jedoch kaum beeinflußt. Im IR-Spektrum fallen die sehr starken Absorptionen der terminalen Oxoliganden im Bereich von 850–950 cm<sup>-1</sup> auf.

[Cp\*<sup>2</sup>M(CO)<sub>2</sub>NO] 1; a: M = Cr; b: M = Mo; c: M = W



[(CpMoO)<sub>2</sub> (μ-O)<sub>2</sub>] 4

[(CpMoO)<sub>2</sub> (μ-O)<sub>2</sub>] 5

[(CpCr(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (μ-NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 6

[(CpCr(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub> 7

[Cp\*<sup>2</sup>ReO<sub>3</sub>] 8

[(Cp\*<sup>2</sup>ReO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (μ-O)<sub>2</sub>] 9

[(L)MoO]<sub>2</sub> (μ-O)<sub>2</sub><sup>2+</sup>

10, L = 1, 4, 7-Triazacyclonan

Zweikernige Oxokomplexe von Chrom(v) waren bisher nicht bekannt. Dagegen ließen sich bei der Oxidation von Cyclopentadienyl-molybdän-Verbindungen einige Oxo-komplexe erhalten<sup>[9]</sup>, darunter der zu 2 analoge, braune Molybdän(v)-Komplex 4<sup>[9, 10]</sup> und der zu 3 analoge, hell-gelbe Molybdän(vi)-Komplex 5<sup>[9]</sup> (Tabelle 1).

Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[11]</sup> von 2 ergab ein zentro-symmetrisches Molekül mit einem planaren Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vier- ring, dessen Chrom-Atome verzerrt tetraedrische Umge- bung haben (Abb. 1). Die Cp\*- und die beiden terminalen Oxoliganden sind jeweils *trans*-ständig zueinander ange- ordnet. Demgegenüber stehen sowohl im sehr ähnlich ge- bauten Komplex 6<sup>[12]</sup> als auch in 4<sup>[10]</sup> die Fünfringe *cis*- ständig auf derselben Seite des nicht-ebenen Vierrings. Im Falle des Molybdän(v)-Kations 10 konnten sowohl die *cis*-

Tabelle 1. Spektroskopische und strukturanalytische Daten der Oxokomplexe **2** und **3** und einiger Vergleichsverbindungen.

|                  | $\nu(M=O)$               | IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]<br>$\nu(M-O-M)$ | $^1\text{H}$ | NMR ( $\delta$ -Werte)<br>$^{13}\text{C}$ | M=O                | Röntgen-Strukturanalyse [pm]<br>M—O(—M) | M—M                         |
|------------------|--------------------------|---|--------------|---|--------------------|---|-----------------------------|
| <b>1a</b>        |                          |   | 1.81 [b]     | 10.2 [b]<br>103.2                         |                    |   |                             |
| <b>1b</b>        |                          |   | 2.07 [b]     | 10.7 [b]<br>107.3                         |                    |   |                             |
| <b>2</b>         | 910 [a]                  | 715                                     | 1.81 [b]     | 10.2 [b]<br>118.6<br>121.7                | 159.4(3)           | 181.7(4)<br>181.3(5)                    | 250.5(1)                    |
| <b>3</b>         | 908 [a]<br>879           | 755 (br)                                | 1.97 [b]     | 10.6 [b]<br>121.7                         |                    |   |                             |
| <b>4</b> [9, 10] | 925 [c]<br>901           | 710                                     |              |   | 169.5              | 193.2                                   | 260.2                       |
| <b>5</b> [9]     | 930, 920 [c]<br>898, 850 | 770                                     |              |   | 170.2              | 194.8                                   |                             |
| <b>6</b> [12]    | —                        |   |              |   | 164.1 [d]<br>165.1 | 181(2), 192(2) [d]<br>182(3), 199(3)    | 256.9(4)                    |
| <b>7</b> [7]     | —                        |   |              |   |                    | 193.7 av.                               | 270.2(6)<br>bis<br>290.0(6) |
| <b>8</b> [1, 3]  | 909 [a]<br>878           |   | 2.08 [e]     | 10.2 [f]<br>120.4                         |                    |   |                             |
| <b>9</b> [1, 2]  | 930 [a]                  | 634<br>614                              |              | 2.03 [g]                                  |                    | $\approx 175$ [3]                       |                             |

[a] KBr. [b]  $[\text{D}_6]$ Aceton. [c] Aufschlämungen in  $\text{C}_4\text{Cl}_6$  und Nujol. [d] Cr=N- und Cr—N(—Cr)-Abstände [12]. [e]  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-80^\circ\text{C}$ . [f]  $\text{CDCl}_3$ . [g]  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $28^\circ\text{C}$ .

als auch die *trans*-Form strukturell charakterisiert werden<sup>[13]</sup>; das *trans*-Isomer lässt sich irreversibel in das thermodynamisch stabilere *cis*-Isomer umwandeln<sup>[14]</sup>. Der Chrom-Chrom-Abstand und die Cr=O-Abstände in **2** sind bemerkenswert kurz.

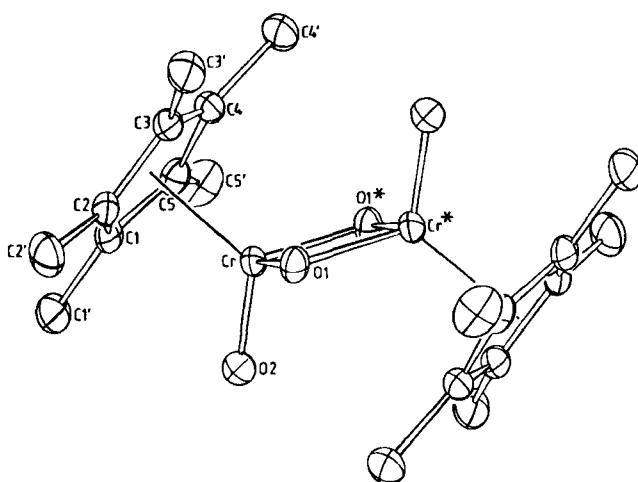


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Cr-Cr\* 250.5(1), Cr-O1 181.7(4), Cr-O1\* 181.3(4), Cr-O2 159.4(3), Cr-Z 193.1(6); O1-Cr-O1\* 92.7(2), O1-Cr-O2 106.4(2), O1\*-Cr-O2 107.3(2), Cr-O1-Cr\* 87.3(2). Z = Zentrum des Fünfringes. Mit Sternchen versehene Atome liegen zentrosymmetrisch zum entsprechenden Atom ohne Sternchen.

Eingegangen am 11. März 1985 [Z 1217]

- W. A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem.* 96 (1984) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 383.
- W. A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthhardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, T. Zahn, *Angew. Chem.* 96 (1984) 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 515.
- W. A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthhardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 55.
- A. H. Klahn-Oliva, D. Sutton, *Organometallics* 3 (1984) 1313.
- Arbeitsvorschriften: **2**: Eine Lösung von 273 mg (1 mmol) **1a** in 50 mL Toluol (oder Ether) wurde mit  $\text{O}_2$ -Gas gesättigt und 2–4 h an Luft gerührt, bis nach den IR-Spektren ( $\nu(\text{CO})$ -Bereich) kein **1a** mehr vorhanden war. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur zur Trockne gebracht und der braune Rückstand an Silicagel-Dünnschichtplatten (Merck TLC 60 GF<sub>254</sub>, Laufmittel Pentan/THF 10:2) chromatographiert. Umkristallisation aus THF/Pentan ergab rote Kristalle von **2**, die sich in  $\text{H}_2\text{O}$  nicht, in Pentan kaum, in polaren organischen Solventien aber gut lösen.

Ausbeute: 90–110 mg (41–50%). – **3**: Die  $\text{O}_2$ -gesättigte Lösung von 160 mg (0.5 mmol) **1b** in 30 mL Toluol ergab nach 5 h Röhren und Dünnenschicht-Chromatographie des Rückstandes in gelbes Pulver, das aus Pentan/THF bei  $-30^\circ\text{C}$  in Form gelber Nadeln kristallisierte. Ausbeute: 110 mg (40%). FD-MS:  $m/z$  542 (bez. auf  $^{98}\text{Mo}$ ;  $M^+$ ).

- E. O. Fischer, K. Ullm, H.-P. Fritz, *Chem. Ber.* 93 (1960) 2167.
- a) F. Bottomley, D. E. Paez, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5581; b) *ibid.* 104 (1982) 5651.
- F. Bottomley, F. Grein, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 4170.
- M. Cousins, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc.* 1964, 1567.
- C. Couldwell, K. Prout, *Acta Crystallogr. B* 34 (1978) 933.
- $\bar{P}_1$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 827.0(2)$ ,  $b = 857.5(2)$ ,  $c = 927.5(4)$  pm,  $\alpha = 98.78(4)$ ,  $\beta = 108.14(2)$ ,  $\gamma = 117.77(3)^\circ$ ,  $V = 517.2 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{exp.}} = 1.41$  (in  $\text{CHBr}_3$ /Hexan),  $\rho_{\text{theor.}} = 1.408$  g cm<sup>-3</sup>; Mo<sub>K</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator,  $\theta/2\theta$ -Scan; 1703 unabhängige Reflexe ( $2\theta \leq 50^\circ$ ) mit  $I > \sigma(I)$ ; Lp-, aber keine Absorptionskorrektur ( $\mu = 10.1$  cm<sup>-1</sup>); H-Atome nicht berücksichtigt;  $R = 0.067$ ,  $R_w(F) = 0.076$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51445, der Autoren und des Zeitschriftentitats angefordert werden.
- N. Wiberg, H.-W. Häring, U. Schubert, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 1365.
- K. Wieghardt, M. Hahn, W. Swiridoff, J. Weiss, *Angew. Chem.* 95 (1983) 499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 491; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 583.
- M. Hahn, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3977.

## Erste 1,4-dipolare Cycloadditionen von 6-Oxo-3,6-dihydro-1-pyrimidinium-4-olaten an Ketene und andere Carbonylverbindungen\*\*

Von Hans Gotthardt\* und Karl-Heinz Schenk  
Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

6-Oxo-3,6-dihydro-1-pyrimidinium-4-olate vom Typ **3** sind gegenüber einigen CC-Mehrfachbindungssystemen<sup>[1]</sup> und auch gegenüber Singulett-Sauerstoff<sup>[2]</sup> zu [4+2]-Cycloadditionen befähigt, die interessante Zugänge zu Pyridon-Derivaten oder Heterobicyclen eröffneten. Dagegen waren analoge [4+2]-Cycloadditionen von **3** an CO-Doppelbindungen bisher nicht bekannt. Wir berichten über

[\*] Prof. Dr. H. Gotthardt, Dipl.-Chem. K.-H. Schenk  
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität  
Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Bayer AG unterstützt.