

wolframatkomplexes mit Cyclooctan (Reaktionen 16 und 18–21). Dies sind die bei weitem höchsten Quantenausbeuten für eine photochemische Reaktion auf Polyoxometallatbasis. Da Reaktion (e) endotherm verläuft (80–125 kJ mol^{−1}, je nach verwendetem Alkan), ist das homogene System $Q_4W_{10}O_{32}$ /Säure/Acetonitril/Alkan außerordentlich wirksam für die Umwandlung von Licht in chemische Energie.

Absorptionsspektren, Redoxtitrationen und Quantenausbeuten als Funktion des Verhältnisses [Säure]/[$Q_4W_{10}O_{32}$] belegen, daß es sich bei der nach Gl. (e) gebildeten reduzierten Spezies $[W_{10}O_{32}]^{n\ominus}$ um das einfach protonierte, um zwei Elektronen reduzierte $[HW_{10}O_{32}]^{5\ominus}$ ^[8] handelt. Die Bildungsgeschwindigkeit von $[HW_{10}O_{32}]^{5\ominus}$ ist erster Ordnung sowohl bezüglich der Lichtintensität als auch bezüglich der Konzentration des Alkans und der Protonen bei niedrigen Konzentrationen; sie geht aber gegen nullte Ordnung für höhere Konzentrationen beider Komponenten. Bei „optisch dichten Bedingungen“ ist die Geschwindigkeit praktisch unabhängig von der Konzentration des Katalysators $[W_{10}O_{32}]^{\ominus}$, da alles eingestrahlte Licht vom Komplex absorbiert wird. Mit beiden Formen von $[W_{10}O_{32}]^{4\ominus}$ – der protonierten und deprotonierten – können Alkane photooxidiert werden.

Eingegangen am 17. Mai,
veränderte Fassung am 18. September 1988 [Z 2764]

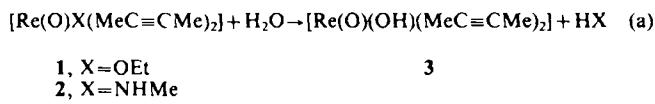
- [1] Neuere Übersicht: a) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* 85 (1985) 245; b) I. P. Rothwell, *Polyhedron* 4 (1985) 177; c) M. Ephritikhine, *Nouv. J. Chim.* 10 (1986) 9.
- [2] Übersicht über Metallporphyrin-katalysierte Oxidation: a) B. Meunier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1986, 578; b) D. Mansuy, *Pure Appl. Chem.* 59 (1987) 759.
- [3] Übersicht: G. Olah, *Acc. Chem. Res.* 11 (1987) 422.
- [4] D. H. R. Barton, J. Boivin, P. Le Coupanec, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1379, zit. Lit.
- [5] S. H. Brown, R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 970.
- [6] a) C. L. Hill, R. B. Brown, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 536; b) M. Faraj, C. L. Hill, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1487; c) C. L. Hill, R. F. Renneke, M. K. Fraj, R. B. Brown, Jr. in W. Ando (Hrsg.): *The Role of Oxygen in Chemistry and Biochemistry*, Elsevier, New York 1988, S. 185.
- [7] a) R. F. Renneke, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3528; b) R. F. Renneke, C. L. Hill, *New J. Chem.* 11 (1987) 763; c) R. F. Renneke, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5461.
- [8] a) T. Yamase, T. Usami, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 183; b) A. Chemseddine, C. Sanchez, J. P. Launay, M. Fournier, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2609.

Langsamer Protonentransfer in einem Hydroxo(oxo)rhenium-Komplex**

Von Torsten K. G. Erikson und James M. Mayer*

Oxometall-Gruppen spielen bei einer Vielzahl metallvermittelter Umwandlungen, von stöchiometrischen Reaktionen über die Heterogenkatalyse bis zu enzymatischen Prozessen, eine entscheidende Rolle^[1]. Die Reaktivität der Metall-Sauerstoff-Mehrfachbindung reicht von sehr nied-

rig (z. B. das Vanadyl-Ion $VO^{2\oplus}$) bis außerordentlich hoch (so nimmt man an, daß die „Ferryl“-Einheit das aktive Zentrum in Cytochrom-P450-Enzymen ist^[3]). Trotz großen Interesses an der Chemie von Oxometall-Verbindungen wurden doch nur wenige Elementarreaktionen, an denen sie beteiligt sind, detailliert untersucht. Wir berichten hier über eine der einfachsten Reaktionen unter Beteiligung von Oxometall-Gruppen, den entarteten Protonentransfer zwischen Oxo- und Hydroxo-Liganden. Wir haben den Hydroxo(oxo)rhenium-Komplex 3 synthetisiert und festgestellt, daß der Protonentransfer zwischen Hydroxo- und Oxo-Ligand sehr langsam vonstatten geht; die Gleichgewichtseinstellung bei Raumtemperatur erfordert über 24 h.



Der Oxorhenium-Komplex 3 entsteht quantitativ (NMR-Kontrolle) bei der Reaktion der Ethoxo- oder Methylamido-Derivate 1 bzw. 2^[4] mit einem Äquivalent Wasser [Gl. (a)]. Diese Art von Ligandenaustausch läuft bereitwillig ab: so kann der Ethoxo-Ligand in 1 durch andere Alkohole, Ammoniak, Essigsäure oder H_2S verdrängt werden^[4]. Mit Essigsäure ergibt 3 den Rheniumacetat-Komplex $[\text{Re(O)(O}_2\text{CCH}_3)(\text{MeC≡CMe})_2]$ ^[5] und Wasser; mit Phenol wird eine Gleichgewichtsmischung aus 3 und $[\text{Re(O)(OPh)(MeC≡CMe)}_2]$ erhalten^[4]. Besonders vorteilhaft ist die Herstellung von 3 aus 2, da das Beiprodukt Methylamin verdampft, so daß eine reine Lösung von 3 in Benzol entsteht. Zwar ist 3 in Lösung leicht zugänglich, aufgrund seiner guten Löslichkeit (sogar bei -80°C in Pentan) konnte es aber nicht isoliert werden; außerdem führt das Einengen von Lösungen von 3 zur Kondensation unter Bildung des μ -Oxo-Komplexes



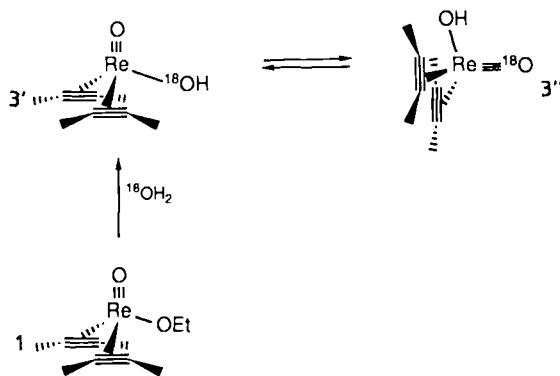
Die NMR-, IR- und Massenspektren von 3^[7] ähneln sehr denen analoger Alkoxid^[4], Halogenid^[5] und Alkyl-Derivate^[8]. Damit hat diese Verbindung zweifelsfrei eine pseudotetraedrische Struktur, wie sie durch Röntgenbeugungsanalysen für die Phenoxy-, Iodid- und Ethyl-Derivate festgestellt wurde. Die Zuordnung der IR-Banden bei 971 und 587 cm^{-1} zur $\text{Re}\equiv\text{O}$ - bzw. $\text{Re}-\text{OH}$ -Streckschwingung ergibt sich aus ihrer Verschiebung zu 920 bzw. 558 cm^{-1} ($\tilde{\nu}_{\text{Re}-\text{OD}}=573 \text{ cm}^{-1}$) nach ^{18}O -Markierung. Die scharfe O-H-Streckschwingungsbande bei 3607 cm^{-1} (O-D: 2660 cm^{-1}) zeigt, daß 3 in Benzollösung keine H-Brücken bildet. Der Komplex 3 wird in Benzol von Dimethylamin oder 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin („Protoneenschwamm“) nicht deprotoniert; die Umsetzung von 3 mit stärkeren Basen wie etwa LiOrBu oder MeLi bewirkt rasche Zersetzung.

Durch Zugabe eines Äquivalents H_2^{18}O zu Lösungen von 1 oder 2 wird der vornehmlich im Hydroxo-Liganden ^{18}O -markierte Hydroxo(Oxo)-Komplex 3' erhalten (Schema 1). Der Bindungszustand des ^{18}O -Atoms ergibt sich auf einfache Art aus den IR-Spektren. Läßt man die Lösung in einer IR-Küvette (NaCl-Fenster) stehen (1.5 d, Raumtemperatur), so verteilt sich die Isotopenmarkierung gleichmäßig auf die Oxo- und Hydroxo-Positionen. IR-Spektren deuten eine Gleichgewichtseinstellung 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit von etwa 11 h an. Exakte kinetische Untersuchungen wurden durch mangelnde Re-

[*] Prof. J. M. Mayer, T. K. G. Erikson
Department of Chemistry, University of Washington
Seattle, WA 98195 (USA)

[**] Low-Valent Metal-Oxo Compounds, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Research Corporation, Chevron Research Co., der National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund gefördert. – 5. Mitteilung: [4].

produzierbarkeit und katalytische Effekte beim Rühren in Pyrex-Gefäßen unmöglich gemacht. Die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten scheinen nicht davon abzuhängen, ob **3** aus **1** oder aus **2** gebildet wurde und werden auch durch Gegenwart oder Abwesenheit stöchiometrischer Mengen Ethanol oder Methylamin oder katalytischer Mengen Benzoesäure oder Protonenschwamms nicht wesentlich beeinflußt. Dagegen bewirken Spuren von Trifluormethansulfonsäure die vollständige Einstellung der Gleichgewichtsverteilung der ^{18}O -Atome, bevor überhaupt ein Spektrum aufgenommen werden kann. Die Säurekatalyse verläuft wahrscheinlich über die Protonierung des Oxo-Liganden in **2** zum Bishydroxo-Komplex; am verwandten Ethyl-Komplex $[\text{Re}(\text{O})\text{Et}(\text{MeC}\equiv\text{CMe})_2]$ wurde die Protonierung des Oxo-Liganden durch Trifluormethansulfonsäure nachgewiesen^[8].



Schema 1.

Die langsame Tautomerisierung von **3** ist insofern überraschend, als die Reaktion letztlich ein Protonentransfer zwischen basischen Sauerstoffatomen ist. Der Protonenaustausch zwischen Sauerstoffatomen verläuft gewöhnlich schnell, da die Addition eines Protons an ein freies Elektronenpaar eines Sauerstoffatoms keine besonderen Strukturänderungen nach sich zieht^[9]. Die Tautomerisierung von Carbonsäuren z. B., die formal analog zu **3** sind, geht sehr leicht vonstatten. In **3** geht jedoch die Wanderung des Protons vom Hydroxo- zum Oxo-Liganden mit einer starken Änderung von Struktur und Bindung einher, da eine Rhenium-Sauerstoff-Mehrfachbindung, die sich doch stark von einer Carbonylgruppe unterscheidet, betroffen ist.

Die Rhenium-Oxo-Bindung in **3** ist nach einer theoretischen Untersuchung am Iodid-Derivat^[5] ($\bar{v}_{\text{Re}-\text{O}}=971$ und 975 cm^{-1} für $[\text{Re}(\text{O})\text{X}(\text{MeC}\equiv\text{CMe})_2]$, $\text{X}=\text{OH}$ bzw. I) am besten als Dreifachbindung zu beschreiben. Aufgrund der besonderen Bindung des Sauerstoffatoms an das Rheniumatom stehen die Acetylen-Liganden senkrecht zur $\text{Re}\equiv\text{O}$ -Bindung; ihrer Rotation steht eine beträchtliche Barriere entgegen^[5]. Die Tautomerisierung von **3** erfordert eine Umordnung der Acetylen-Liganden (siehe **3''** in Schema 1); diese Umordnung ist wahrscheinlich wesentlich verantwortlich für die Höhe der Aktivierungsschwelle und somit für die niedrige Geschwindigkeit des Protonenaustausches. Die Änderung der Re-O-Bindungslängen beim Protonentransfer (ca. 0.25 \AA im Phenolat-Komplex mit $\text{Re}\equiv\text{O}$ $1.712(13)$, $\text{Re}-\text{OPh}$ $1.966(14)\text{ \AA}$ ^[4]) dürfte einen weiteren Beitrag zur Energiebarriere erbringen.

Langsamer Protonenaustausch zwischen Sauerstoff- oder Stickstoffatomen wurde auch an anderen Systemen beobachtet^[10], in denen die Protonen sich an ein π -bindendes Orbital anlagern, z. B. bei Reaktionen an der Vanadyl-Oxogruppe^[11] oder beim Protonenaustausch zwischen Imi-

do-, Amido- und Ammin-Liganden in Wolfram-Komplexen^[12]. Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Tautomerisierung von **3** so langsam ist, weil das Proton nicht zu einem einsamen Elektronenpaar am Sauerstoff, sondern zu einem bindenden Rhenium-Sauerstoff- π -Orbital wandert, so daß der Transfer mit bedeutenden Änderungen von Bindungsverhältnissen und Struktur einhergeht.

Ein eingegangen am 9. Juni 1988 [Z 2809]

- [1] R. A. Sheldon, J. K. Kochi: *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York 1981.
- [2] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1984.
- [3] P. R. Ortiz de Montellano (Hrsg.): *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry*, Plenum, New York 1986.
- [4] T. K. G. Erikson, J. C. Bryan, J. M. Mayer, *Organometallics* 7 (1988) 1930.
- [5] J. M. Mayer, D. L. Thorn, T. H. Tulip, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7454.
- [6] IR (Nujol): $\bar{v}=1789\text{ w}$ ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1779 w ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1156 s , 1040 , 958 s (907 , Re^{18}O), 946 vs (896 , Re^{18}O), 799 vs (756 , Re^{18}O), 621 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta=2.53$, 1.99 (2q, $J=1\text{ Hz}$) $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=157.4$, 144.9 (2s , $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$), 17.5 , 7.2 (2q, $J=129\text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$); MS: m/z 584 (M^{\oplus} $-\text{MeCCMe}$), 530 (M^{\oplus} $-\text{2MeCCMe}$). **4** wurde nicht isoliert, da es sich schon in Lösung leicht zersetzt.
- [7] $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta=4.66$ (s, OH), 2.39 , 2.26 (2q, $J=1\text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta=152.2$, 141.2 ($\text{MeC}\equiv\text{CMe}$), 16.3 , 7.3 ($\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$); MS: m/z 328 (M^{\oplus}), 274 (M^{\oplus} $-\text{MeCCMe}$, Basispeak).
- [8] E. Spaltenstein, T. K. G. Erikson, S. C. Critchlow, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [9] A. J. Kresge, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 354; M. Liler, *Adv. Phys. Org. Chem.* 11 (1975) 267; R. F. Jordan, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1255; R. G. Pearson, P. C. Ford, *Comments Inorg. Chem.* 1 (1982) 279.
- [10] Die zu **3** analogen Amido- und Hydrogensulfido-Komplexe $[\text{Re}(\text{O})(\text{EH})(\text{MeC}\equiv\text{CMe})_2]$ ($\text{E}=\text{NH}$, NMe , $\text{S}^{[4]}$) lagern sich innerhalb von Wochen bei 70°C (C_6D_6) oder durch Zugabe von 0.1 Äquivalent Trifluormethansulfonsäure nicht in entsprechende Hydroxo(imido)- bzw. sulfido-Komplexe um. Die Imido- und Sulfido-Komplexe sind wahrscheinlich thermodynamisch ungünstiger als die Oxo-Tautomere.
- [11] M. D. Johnson, R. K. Murmann, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1068; S. P. Harmalkar, M. T. Pope, *J. Inorg. Biochem.* 28 (1986) 85.
- [12] D. M.-T. Chan, W. C. Fultz, W. A. Nugent, D. C. Roe, T. H. Tulip, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 251.

Lineare Zweifachkoordination von Arsen in $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']^{\oplus}**$

Von Albert Strube, Gottfried Huttner* und Laszlo Zsolnai
Professor Ernst Otto Fischer zum Geburtstag gewidmet

Für die schwereren Elemente der vierten^[1] und sechsten^[2] Hauptgruppe ist die lineare μ_2 -Koordination durch die Arbeiten von E. Weiss et al.^[1a] und L. Sacconi et al.^[2a] erstmals nachgewiesen worden. In der fünften Hauptgruppe fehlten entsprechende Beispiele bisher. Wir berichten hier über den Dimangankomplex **2** ($\text{Cp}'=\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4$), die erste Verbindung einer neuen, ungewöhnlichen Substanzklasse.

Der Zugang zu Komplexen dieser Art schien mit der Verfügbarkeit von $[(\text{L}_n\text{M})_2\text{EHal}]^{[3]}$ ($\text{E}=\text{P}^{[4]}$, $\text{As}^{[5]}$, $\text{Sb}^{[6]}$, $\text{Bi}^{[7]}$) offenzustehen; alle Versuche, aus solchen potentiellen Vorstufen mit $\text{AlCl}_3^{[8]}$, $\text{BHal}_3^{[9]}$, $\text{TiPF}_6^{[10]}$ oder $\text{AgPF}_6^{[11]}$ Halogenid unter Bildung von $[(\text{L}_n\text{M})_2\text{E}]^{\oplus}$ abzuspalten, wa-

[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. A. Strube, Dr. L. Zsolnai
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

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