

nationszahl zwischen 10 und 14 resultiert. Hinzuweisen ist darauf, daß die beidseitig Na-komplexierenden Phenylringe I und III die geringsten Verdrillungswinkel gegenüber den Molekülhalbebenen (vgl. Abb. 2: C2-C1-C3-C4 14° und C1-C2-C15-C16 10°) und zwischen den C-Zentren mit beidseitigem Na-C-Kontakt die jeweils längsten CC-Abstände zeigen.

Zur ungewöhnlichen „Sandwich“-Koordination von Na₂ konnten folgende Parallelen gefunden werden: Lithium-7bH-indeno-[1,2,3-*j,k*]fluorenid enthält zwischen zwei, mit einem Abstand 386 pm koaxial übereinander liegenden Phenylring-Paaren jeweils ein Lithium-Ion dodecahaptio eingebettet^[10a]. In Lithium-1,1,3,3-bis(2,2'-biphenylen)propenid-Diethylether ist die Li-di(η^5 -phenyl)-Sandwichstruktur zwischen zwei verschiedenen Moleküleinheiten wegen der zusätzlichen R₂O-Solvatation um 56° aufgeklappt^[10b]. Im Gegensatz hierzu bevorzugt in (H₅C₆)₃CNa · TMEDA (TMEDA = Tetramethylethylenediamin), welches ebenfalls eine Bandstruktur aufweist^[10c], das Na-Zentrum eine relative kurze Bindung (264 pm) zum zentralen Carbanion-Kohlenstoffzentrum gegenüber einer polyhaptio-Koordination an die Phenylgruppen.

In den aus Tetraphenylethen in Diethylether durch Reduktion mit einem Natrium-Spiegel entstehenden Kristallen sind die negativen Ladungen teils in den durch eine CC-Einfachbindung verknüpften und gegeneinander verdrillten Diphenylcarbanion-Molekühlhälften und – bedingt durch die Sandwich-Komplexierung von Na₂ – teils in den eindimensionalen Bändern delokalisiert, welche durch die abwechselnd „links-rechts“-angeordneten ${}^0\text{Na}(\text{OR}_2)_2$ -Ge- genionen voneinander getrennt werden. Zur unerwarteten Bildung dieser Festkörperstruktur passen folgende Befunde: Das bei Einelektronentransfer entstehende Tetraphenylethen-Radikal anion $M^{\cdot\ominus}$ bildet in etherischer Lösung wegen seiner, dem sterisch überfüllten Neutralmolekül M ähnlichen Struktur^[11a] nur „solvans-getrennte“ Radikal anionenpaare, z. B. $(M^{\cdot\ominus}_{\text{solv}} \cdots \text{Na}^{\oplus}_{\text{solv}})^{[11a]}$ und disproportioniert daher insbesondere in etherischen Lösungsmitteln bevorzugt nach $2M^{\cdot\ominus} \rightarrow M + M^{\cdot\ominus}$ zum Dianion^[11b], welches infolge beträchtlicher Strukturänderungen^[11a] als Kontakt- Ionenpaar $[M^{\cdot\ominus}\text{Na}^{\oplus}]^{(2-n)\ominus}$ ($n \leq 2$) stabilisiert werden kann^[11a]. Möglicherweise kristallisiert dieses unter den gewählten Reaktionsbedingungen – wie z. B. das dimere [Fluoren- ${}^0\text{Na}^{\oplus}(\text{DME})_2]^{[11b]}$ (DME = Dimethoxyethan) – in der hier beschriebenen Bandstruktur.

Eingegangen am 19. Mai 1989 [Z 3349]

- [1] a) H. Bock, K. Ruppert, K. Merzweiler, D. Fenske, H. Goesmann, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989), Nr. 12; b) vgl. auch H. Bock, H.-F. Herrmann, D. Fenske, H. Goesmann, *ibid.* 100 (1988) 1125 bzw. 27 (1988) 1067 sowie jeweils zit. Lit.
- [2] Diskussionsbemerkung von J. D. Duniz, Zürich, anlässlich eines Vortrags an der Universität Frankfurt am 9. Januar 1989.
- [3] Vgl. die Zusammenfassungen über Strukturen Li-organischer Verbindungen (W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353) sowie Organometallverbindungen höherer Alkalimetalle (C. Schade, P. von R. Schleyer, *ibid.* 27 (1987) 169).
- [4] K. Ruppert, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt 1989. Geometrieoptimierte MNDO-Näherungsrechnungen unter Vernachlässigung von Ge- genionen sagen für das bisher auch in der Gasphase nicht nachgewiesene Ethen-Dianion $\text{C}_2\text{H}_4^{\cdot\ominus}$ folgende Daten voraus: $\Delta E \approx 10 \text{ eV}$, $\omega = 90^\circ$, $d_{\text{CC}} \approx 140 \text{ pm}$ (für $\text{Li}_2\text{C}_2\text{H}_4$ vgl. A. J. Kos, E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, R. Gleiter, U. Fischbach, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4996). Für das Tetraphenylethen-Dianion wird mit einer durch die Kristallstruktur-Daten (Ausnahme: hexagonale C₆-Ringe) vorgegebenen Startgeometrie begonnen. Nach MNDO-Teiloptimierung mit $d_{\text{CC}} \approx 150 \text{ pm}$ sowie $\omega \approx 56^\circ$ werden Bindungslängen $d_{\text{C-Phenyl}} \approx 145 \text{ pm}$ und Phenyl-Verdrillungswinkel $\omega(\text{Phenyl}) \approx 35^\circ$ erhalten. Die MNDO-Ladungsverteilungen betragen: $\text{C}1=\text{C}2=-0.29$, $\text{C}^{\text{ortho}}_{\text{Phenyl}}=-0.13$, $\text{C}^{\text{para}}_{\text{Phenyl}}=-0.21$. Rechnungen mit Kationen-simulierenden „sparkles“ konvergieren nicht; vgl. [8].

[5] Vgl. [2]. Vakuumdestillation von 70 mg (3 mmol) Na in einer Schlenk-Falle unter Ar liefert einen Natrium-Spiegel, der mit 505 mg (1.5 mmol) Tetraphenylethen in 30 mL wasserfreiem Diethylether unter Ar bei Raumtemperatur in 24 h zu einer dunkelroten Lösung abreagiert. ESR- und Elektronen-Spektren ($\nu_m = 21\ 000 \text{ cm}^{-1}$) liefern keinen Hinweis auf das z. B. in blauen Dimethoxyethan-Lösungen ($\nu_m = 15\ 400 \text{ cm}^{-1}$) vorliegende Radikal anion als Zwischenprodukt. Es scheiden sich grüne, metallisch glänzende und extrem luftempfindliche Kristalle ab, die im N₂-Strom gehandhabt werden müssen.

- [6] Kristallstrukturanalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{Na}_2 \cdot 2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, Gitterkonstanten (210 K): $a = 997.8(5)$, $b = 1545.4(9)$, $c = 2025.1(10) \text{ pm}$, $\beta = 100.59(4)$, $V = 3069.5 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.63 \text{ cm}^{-1}$, Siemens-AED-2-Diffraktometer, $3^\circ < 2\theta < 52^\circ$, 6199 Reflexe, davon 2932 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$. Direkte Methoden, Na-, O- und C-Lagen anisotrop, gefundene H-Lagen isotrop verfeinert; $R = 0.099$, $R_w = 0.102$. Der unbefriedigend hohe R -Wert ist durch Zersetzung des Kristalls im Röntgenstrahl bedingt; für die Zerfallskorrektur wurde näherungsweise eine lineare Beziehung angenommen. Abweichungen der Strukturparameter in den Abbildungen 1–4: $\pm 1.5 \text{ pm}$ und $\pm 0.8^\circ$; Winkelsummen aller C₆-Ringe $720 \pm 0.5^\circ$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54166, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] A. Hoekstra, A. Vos, *Acta Crystallogr. B* 31 (1975) 1722. Ausgewählte Strukturparameter: C1-C2 136 pm, C3-C1-C2-C15 8.4°, C15-C2-C21 114.5°, C-C₆H₅ 150 pm, C1-C2-C₆H₅ 43–57°, Winkelsumme aller C₆-Ringe 720°. Hingewiesen sei auf die Struktur des durch Deprotonierung aus Bisfluoren hergestellten Dianions (M. Walczack, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* 97 (1975) 313), welches eine von 139 pm auf 149 pm aufgeweitete CC-Bindung und einen Diederwinkel $\omega(\text{C}_2\text{C}-\text{CC}_2) = 48^\circ$ aufweist. Im „kontaktfreien“ Dianion von Tetracyanethen (D. A. Dixon, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3656) ist die zentrale CC-Bindung 149 pm lang, und der Diederwinkel beträgt 87°. Etwa zeitgleich mit dem Einreichen der vorliegenden Arbeit ist die Kristallstruktur des Tetrakis(trimethylsilyl)ethen-dilithiums veröffentlicht worden (A. Sekiguchi, T. Nakaniishi, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3748), in dem der Diederwinkel ($\omega = 34^\circ$) gegenüber dem der sterisch „überfüllten“ Neutralverbindung ($\omega = 30^\circ$) nur geringfügig geändert ist.
- [8] Vgl. M. A. Fox, D. A. Shultz, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 4386, zit. Lit. Die MO-Berechnungen, nach denen ein planares Dianion etwa 40 kJ mol⁻¹ stabiler als mit orthogonalen (H₅C₆)₂C-Molekühlhälften sein sollte, vernachlässigen den Einfluß der Gegenionen (vgl. auch [2] und D. A. Shultz, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 6311).
- [9] Zur Substituentenabhängigkeit des *ipso*-Winkel in Benzol-Derivaten vgl.: T. Maeze, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 72 (1989) 624, zit. Lit.; dort wird für tBu₂C₆H₅Li · TMPN (TMPN = N,N,N',N'-Tetramethylpropan-1,2-diamin) ein Winkel von 109° angegeben. Vgl. auch: U. Schümann, E. Weiss, *Angew. Chem.* 100 (1988) 573, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 583; dort wird für [Li(C₆H₅)₄ · (Na · TMEDA)₃] einen *ipso*-Winkel von 111° angegeben.
- [10] a) B. Bladauski, H. Dietrich, H. J. Hecht, D. Rewicki, *Angew. Chem.* 89 (1977) 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 474; b) D. Bladauski, D. Rewicki, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3920. c) H. Köster, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 168 (1979) 273; vgl. hierzu auch [3].
- [11] Vgl. [8] und zit. Lit.; insbesondere a) R. C. Roberts, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 5542; b) J. F. Garst, *ibid.* 93 (1972) 6312 und jeweils zit. Lit.

Chiralität und Isomerie zweikerniger Eisenkomplexe mit Schwefelliganden: $[\text{Fe}(\text{CO})(\mu\text{-S}_4')]_2$, ein Komplex mit Modellcharakter für Oxidoreduktasen**

Von Dieter Sellmann*, Robert Weiß und Falk Knoch

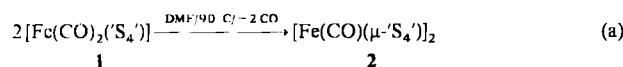
Eisenatome in einer Koordinationssphäre von Schwefelatomen bilden die aktiven Zentren zahlreicher Oxidoreduktasen, z. B. von Nitrogenasen und Hydrogenasen. Über die

[*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dipl.-Chem. R. Weiß, Dr. F. Knoch
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[**] $(\text{S}_4')^{2\ominus} = 2,2\text{-}(\text{Ethylendithio})\text{dibenzolthiolat}$. Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, 51. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 50. Mitteilung: D. Sellmann, O. Käppler, F. Knoch, M. Moll, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

exakte Struktur dieser mehrkernigen Zentren und über den molekularen Ablauf der katalysierten Reaktionen besteht jedoch weitestgehend Unsicherheit^[1a]. Die bisher beschriebenen Modellverbindungen ähneln diesen Zentren durchweg strukturell, d. h. sie sind aus Eisenatomen und Sulfido- oder Thiolatoliganden aufgebaut^[1b], haben meist hohe Symmetrie und reagieren nicht mit relevanten Substraten wie CO, N₂ oder H₂. Bei solchen Modellkomplexen bleibt unberücksichtigt, daß die Metallzentren in Oxidoreduktasen infolge der Bindung an die Proteinhülle stets chirotop sind^[2], selbst wenn sie nur Reaktionen achiraler Substrate katalysieren oder, wie die Eisenzentren in Ferredoxinen, Bestandteile hochsymmetrischer Baueinheiten, z. B. von [Fe₄S₄(SR)₄]-Clustern^[1a], sind, und daß sie freie oder zumindest latent freie Koordinationsstellen für die Anlagerung der Substrate aufweisen müssen.

Bei unserer Suche nach Modellkomplexen für die aktiven Zentren von Nitrogenasen und Hydrogenasen haben wir versucht, aus dem Eisenkomplex **1** mehrkernige chirale Einheiten mit freien oder latent freien Koordinationsstellen an den Fe-Zentren aufzubauen. Da **1** chiral ist, war von besonderem Interesse, welche Diastereomere sich bei der Dimerisierung bilden. Mit dem isolierten und strukturell charakterisierten Dimer **2**^[3] wurde ein neuer Typ chiraler Komplexe gefunden. **2** enthält zwei homochirale Fragmente, niedervallente Fe-Zentren, die σ - π -Liganden binden, und bildet sich durch Dimerisierung eines Racemats chiraler $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_4)]$ -Vorläuferkomplexe, die aus **1** entstehen^[4].



Die Dimerisierung von $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_4^{\cdot-})]$ -Fragmenten kann theoretisch zehn Diastereomere ergeben (Schema 1, I–X).

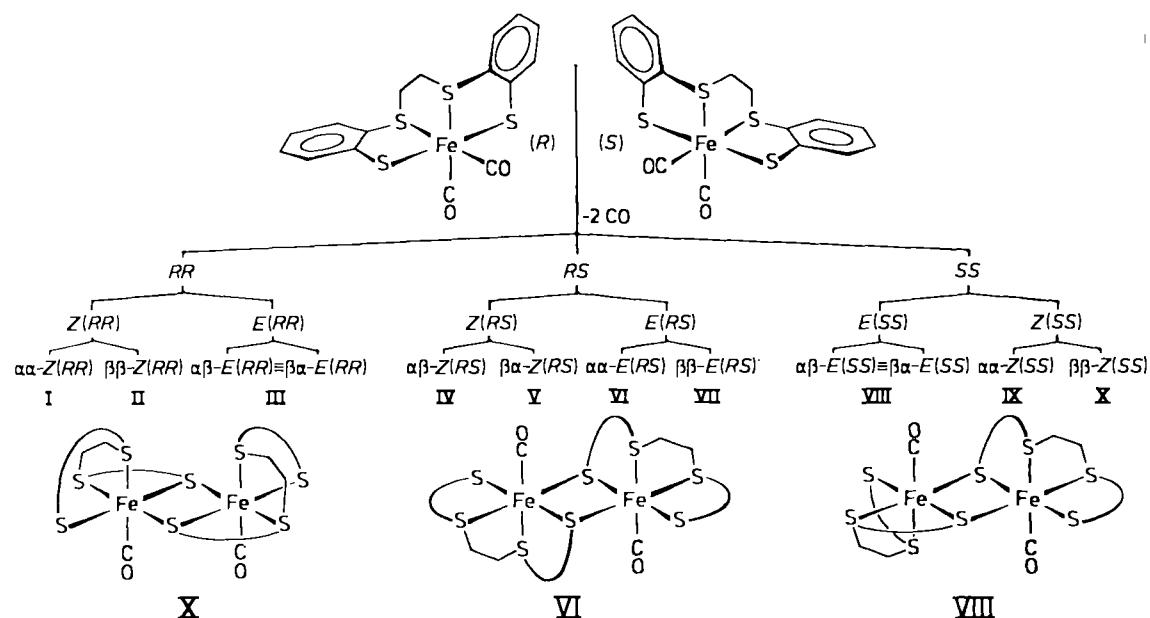
Brücke in 1 fixiert ist (die „Inversion“ der Brücke hätte starke Verzerrungen der Winkel am Fe-Atom zur Folge) und sich bei der Dimerisierung (nur) (*RR*)-, (*RS*)- und (*SS*)-Isomere bilden können^[5]. Anders als bei bisher bekannten Zweikernkomplexen mit chiralen Fragmenten^[6] sind aber bei 2 für jede dieser Kombinationen prinzipiell vier weitere Isomere möglich; weil zwei Paare von Enantiomeren identisch sind, resultieren schließlich zehn Isomere, die sich in folgenden Merkmalen unterscheiden:

- a) Die beiden CO-Liganden zeigen in dieselbe (*Z*-Isomer) oder in die entgegengesetzte Richtung (*E*-Isomer).
 - b) Die Verbrückung kann über zwei Arten von Thiolat-S-Atomen erfolgen, die sich nur in einem Punkt unterscheiden: Das an den jeweils zugehörigen Benzolring gebundene Thioether-S-Atom steht *trans* zum CO-Liganden (α -Verbrückung) oder *trans* zur zweiten Thiolatbrücke (β -Verbrückung).

Außerdem ergibt sich, daß für (RR)- und (SS)-Isomere die Z-Form nur bei $\alpha\alpha$ - oder $\beta\beta$ -Verknüpfung, die E-Form nur bei $\beta\alpha$ - oder $\alpha\beta$ -Verknüpfung möglich ist. Umgekehrt kann bei den (RS)-Isomeren die Z-Form nur bei einer $\alpha\beta$ - oder $\beta\alpha$ -Verknüpfung und die E-Form nur bei einer $\alpha\alpha$ - oder $\beta\beta$ -Verknüpfung resultieren. Die inversionssymmetrischen $\alpha\alpha$ -E(RS)- und $\beta\beta$ -E(RS)-Isomere VI und VII sind meso-Formen von 2.

Eine sterische Hinderung der Dimerisierung ist am ehesten bei den jeweiligen *Z*-Isomeren zu erwarten. Aus diesem Grund war es überraschend, daß sich das bei der Umsetzung nach Gleichung (a) isolierte und röntgenstrukturanalytisch charakterisierte **2**^[13] als das Enantiomerenpaar $\alpha\alpha$ -*Z*(*RR*)/ $\alpha\alpha$ -*Z*(*SS*) erwies. Abbildung 1 zeigt die Struktur des $\alpha\alpha$ -*Z*(*SS*)-Isomers von **2**.

In dem diamagnetischen Komplex **2** sind zwei homochirale $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_n)]$ -Fragmente so durch Thiolatoliganden



Schema 1. Theoretisch mögliche Isomere von **2** und schematische Darstellung der $\beta\beta$ -Z(*SS*)-, $\alpha\alpha$ -E(*RS*)- und $\beta\alpha$ -E(*SS*)-Isomere, $\cap = \text{C}_6\text{H}_4$.

Dies gilt allerdings nur bei Konfigurationsstabilität der Fe-Zentren, weil andernfalls die Diastereomerenzahl noch größer wird (z.B. Isomere mit planarer Anordnung des Schwefelliganden). Molekülmodelle zeigen, daß wegen der starren C_6H_4S ,-Einheiten die Konformation der C_6H_4 -

verknüpft, daß erneut ein chiraler Komplex resultiert. **2** weist annähernd C_2 -Symmetrie auf, und die 18-e-konfigurierten Fe^{II} -Zentren sind jeweils pseudo-okaedrisch von einem CO -Liganden und fünf S-Atomen koordiniert. Sowohl die 18-e-Regel als auch der große Fe1-Fe2-Abstand sprechen gegen

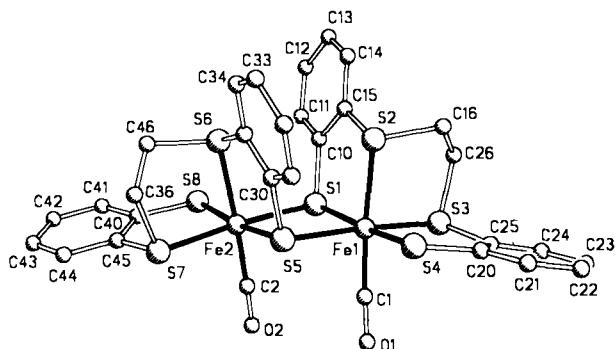


Abb. 1. Struktur von $\alpha\alpha$ -Z(SS)-2 im Kristall (ohne H-Atome). Wichtige Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Fe1-Fe2 342.0(1), Fe1-S1 230.2(3), Fe1-S2 230.5(3), Fe1-S3 225.8(3), Fe1-S4 229.8(3), Fe1-S5 232.7(3), Fe1-C1 174.4(11), Fe2-S1 233.0(3), Fe2-S5 229.4(3), Fe2-S6 231.3(3), Fe2-S7 225.1(3), Fe2-S8 230.5(3), Fe2-C2 174.5(10); Fe2-S1-Fe1 95.1(1), Fe2-S5-Fe1 95.4(1), S5-Fe1-S1 84.3(1), S5-Fe2-S1 84.4(1), C1-Fe1-S2 174.4(4), C2-Fe2-S6 177.1(4).

eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung. Der [Fe1-Fe2-S1-S5]-Vierring ist mit einem Diederwinkel von 171° nur leicht gefaltet. Mit 225.1(3)–233.0(3) pm liegen die Fe-S-Abstände in dem für solche Komplexe typischen Bereich.

Besonders ins Auge fällt die ungleiche sterische Beanspruchung der Fe-Koordinationssphären in 2. Die eine „Hälfte“ des Moleküls ist durch die S_4' -Liganden sterisch stark überfrachtet, während die andere „Hälfte“ nur von den beiden CO-Liganden besetzt wird. In dieser Hinsicht erinnert die Struktur von 2 an die von Metalloproteinen, in denen die Faltung der Peptidkette eine spezifische räumliche Umgebung der freien Koordinationstellen erzeugt. Die beiden freien Koordinationsstellen, die 2 nach CO-Abspaltung aufweisen würden, sollten bizentrisch und enantiofacial ablaufende Reaktionen ermöglichen. Daß in 2 durch CO-Abspaltung tatsächlich freie Koordinationsstellen verfügbar werden, zeigen orientierende Versuche, bei denen $[Fe_2(CO)(NO)(\mu-S_4')_2]PF_6$ erhalten wurde.

Die homochiralen $[Fe(CO)(S_4')]$ -Fragmente in 2 sind laut Röntgenstrukturanalyse ausschließlich α -verbrückt. Dies läßt vermuten, daß Ursache für die Regioselektivität der Dimerisierung nicht sterische, sondern elektronische Gründe sind, die auf dem unterschiedlichen Charakter der Thiolat-S-Atome in den $[Fe(CO)(S_4')]$ -Fragmenten beruhen. Versuche zur Racemattrennung werden gegenwärtig durchgeführt.

Experimentelles

1270 mg (3.0 mmol) 1 [7] werden in 50 mL Dimethylformamid (DMF) gelöst. Die himbeerrote Lösung wird filtriert und auf $90^\circ C$ erwärmt. Dabei wird sie braunrot, und dunkelbraune Kristalle von 2 beginnen auszufallen. Diese werden nach 48 h abgetrennt. Ausbeute 70% (nicht optimiert); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1965\text{ cm}^{-1}$ (CO); $^1\text{H-NMR}$ (D_6 /DMF): $\delta = 6.8\text{--}8.4$ (m, 16 H), 0.8–2.5 (m, 8 H); korrekte Elementaranalysen.

Eingegangen am 9. August 1989 [Z 3488]

[1] Vgl. dazu a) T. G. Spiro (Hrsg.): *Metal Ions in Biology*, Vol. 4 (Iron Sulfur Proteins) und Vol. 7 (Molybdenum Enzymes), Wiley, New York 1982 und 1987; b) M. J. Nelson, P. A. Lindahl, W. H. Orme-Johnson in G. L. Eichhorn, L. G. Marzilli (Hrsg.): *Adv. Inorg. Biochemistry*, Vol. 4, Elsevier, Amsterdam 1982, S. 1.

[2] Zur Terminologie vgl. K. Mislow, J. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3319.

[3] Röntgenstrukturanalyse von 2: P_{2_1}/c , $a = 1272.8(5)$, $b = 1534.1(23)$, $c = 1633.6(16)$ pm, $\beta = 104.76(8)^\circ$; $V = 3085(2)^*10^6$ pm 3 , $Z = 4$, $T = 200\text{ K}$, $Mo_K\text{-Strahlung}$; ω -Scan; $3.0 < \omega < 15^\circ \text{ min}^{-1}$, $4^\circ < 2\Theta < 52^\circ$. 5328 unabhängige Reflexe, davon 3287 mit $F > 6\sigma(F)$. SHELXTL-PLUS, Direkte Methoden, $R = 0.078$, $R_w = 0.065$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggen-

stein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54083, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. – Der Vergleich von experimentell bestimmten und für $\alpha\alpha$ -Z(RR)/ $\alpha\alpha$ -Z(SS)-2 simulierten Pulverdiagrammen (LAZY-Pulverix) zeigt, daß das in Form von Quadern und verwachsenen Prismen isolierte Produkt noch ein weiteres Isomer von 2 enthalten muß.

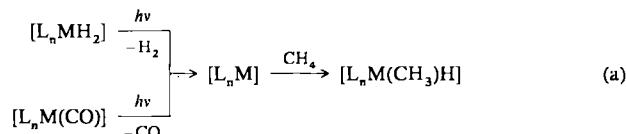
- [4] Zur Dimerisierung von homochiralen Fragmenten oder von Racematen heterochiraler Fragmente vgl. F. A. L. Anet, S. S. Miura, J. Siegel, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1419.
- [5] R,S-Zuordnung nach R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* 78 (1966) 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 385; nach der IUPAC-Nomenklatur wären R- und S-Isomer als Δ - bzw. Λ -Isomer zu bezeichnen; vgl. dazu. Deutscher Zentralausschuß für Chemie (Hrsg.): *Internationale Regeln für die chemische Nomenklatur und Terminologie, Band 2, Gruppe 1*, Verlag Chemie, Weinheim 1976, S. 100. Wie dort ausgeführt, ist jedoch auch mit der IUPAC-Nomenklatur die Beschreibung oktaedrischer Komplexe mit vielzähligen Liganden bisher nur unzureichend möglich.
- [6] Vgl. dazu a) C. H. Winter, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* 8 (1989) 219; b) G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon, Oxford 1987; c) J. M. B. Harrowfield, S. B. Wild in [6b], Vol. 1, S. 179; D. A. House in [6b], Vol. 2, S. 23; G. B. Kaufmann, *Coord. Chem. Rev.* 12 (1974) 105.
- [7] D. Sellmann, H. E. Jonk, H. R. Pfeil, G. Huttner, J. von Seyerl, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 171.

Inter- und intramolekulare photochemische C-H-Aktivierung mit Aren(carbonyl)osmium-Komplexen in Matrix und in Lösung **

Von Andrew McCamley, Robin N. Perutz*, Stefan Stahl und Helmut Werner*

Professor Walter Strohmeier zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Matrixisolierung hat sich in jüngster Zeit sowohl beim Nachweis der C-H-Aktivierung von Methan als auch bei der Charakterisierung der hierbei auftretenden koordinativ ungesättigten Zwischenstufen als sehr nützlich erwiesen^[1, 2]. Die Identifizierung der nach Gleichung (a) erhaltenen Hydri-



do(methyl)metall-Verbindungen beruhte bisher jedoch ausschließlich auf der Analyse der CO- und MH-Valenzschwingungen im IR-Spektrum, z. B. bei der Bildung von $[(C_5H_5)Ir(CO)(CH_3)H]$ aus $[(C_5H_5)Ir(CO)_2]$ und Methan^[1]. Neben den Dihydrido- und den Carbonylmetall-Verbindungen wurden bei den Matrix-Studien auch Ethen-Komplexe eingesetzt, wobei sich zeigte, daß in einigen Fällen die Spaltung der M-C₂H₄-Bindung mit der Einschiebung des Metalls in eine C-H-Bindung des Alkens konkurriert^[3]. Analogien zwischen den Vorgängen in der Matrix und in Lösung wurden kürzlich ebenfalls nachgewiesen^[1b, 3, 4].

Wir haben jetzt gefunden, daß erstens auch die Arenosmium-Komplexe 1–4 bei Bestrahlung in einer Matrix unter inter- oder intramolekularer C-H-Aktivierung reagieren und zweitens einige dieser Reaktionen in Lösung ebenfalls durch-

[*] Dr. R. N. Perutz, A. McCamley
Department of Chemistry, University of York
GB-York Y01 5DD (UK)
Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. S. Stahl
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde vom SERC, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Royal Society, dem Fonds der Chemischen Industrie, der NATO, British Gas und der Degussa AG gefördert.