

( $\equiv$ Si-O) und einen 2e-Donor (benachbartes  $\equiv$ Si-OH, kann das Mg-Atom koordinieren) [es ergibt sich ( $\equiv$ Si-O)( $\equiv$ Si-OH)MgNp] (Abb. 2). Auf den (010)- und (100)-Flächen sind nur 1e-Donoren vorhanden, die zu ( $\equiv$ Si-O)MgNp führen. Wenn bereits eine MgNp-Einheit aufgepropft ist, könnte die Reaktion eines zweiten MgNp<sub>2</sub>-Moleküls in der unmittelbaren Nachbarschaft aus sterischen Gründen erschwert sein. Auf jeden Fall können in der Nachbarschaft einer Porenöffnung nicht mehr als zwei MgNp-Einheiten aufgepropft werden (Abb. 2). Das Computermodell weist auch darauf hin, daß nur ein kleiner Teil der aufgepropften MgNp-Gruppen die Porenöffnungsweite und damit die Selektivität der Adsorptionseigenschaften wirksam steuert. Wenn nur eine MgNp-Gruppe pro Porenöffnung aufgepropft wird, kann man sich leicht vorstellen, wie derart modifizierter Mordenit zwischen *n*-Hexan und Isooctan differenziert (Abb. 2): Im Fall des Isooctans scheint es zahlreiche kurze Kontaktabstände zwischen dem Kohlenwasserstoff und dem Organometallrest zu geben, im Fall des *n*-Hexans jedoch keine oder nur sehr wenige. Werden zwei MgNp-Gruppen pro Porenöffnung aufgepropft, kann kein Kohlenwasserstoff in das Poresystem eindringen (Abb. 2), was mit dem erniedrigten Adsorptionsvermögen für *n*-Hexan in Einklang ist.

Diese Voruntersuchung zeigt, daß es möglich sein sollte, formselektive Systeme für bestimmte Anwendungen zu entwerfen, wenn man einen leicht erhältlichen Zeolith mit Organometallkomplexen umsetzt, deren Raumanspruch präzise abgestimmt ist. Gegenwärtig werden Untersuchungen zur vollständigen Charakterisierung dieser neuen Feststoffe (genaue Lokalisation des metallorganischen Restes) durchgeführt. Darüber hinaus sollen andere Zeolith/Komplex-Kombinationen untersucht werden. Die mit diesem Ansatz erhaltenen Substanzen könnten als Adsorbentien oder Katalysatoren bei niedriger Temperatur Verwendung finden. Davor abgesehen könnten sukzessive Reaktionen (wie Hydrolyse, Komplexaufpfropfung ...) zu einem Schicht-um-Schicht-Aufbau einer Oxideckschicht auf dem Zeolith führen. Derartige Feststoffe könnten auch bei höheren Temperaturen katalytisch wirksam sein.

Eingegangen am 15. Februar 1990 [Z 3799]

- [1] N. Y. Chen, W. E. Garwood, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 28 (1986) 185.
- [2] H. Olson, P. G. Rodewald, US-A 4 379 761 (1983), Mobil Oil Co.
- [3] P. G. Rodewald, US-A 4 465 886, 4 477 583 (1984), Mobil Oil Co.
- [4] P. T. Allen, B. M. Drinkard, E. H. Hunger, US-A 3 724 170 (1973), Mobil Oil Co.
- [5] I. A. Cody, US-A 4 451 572 (1983), EXXON Research.
- [6] M. Niwa, H. Ito, S. Kato, T. Hattori, Y. Murakami, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 819; *Proc. Int. Congr. Catal.* 8th (1984) 701.
- [7] M. Niwa, S. Kato, T. Hattori, Y. Murakami, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 80 (1984) 3135.
- [8] Y. Murakami, A. Furuta, H. Ito, S. Okada, JP-B 60 187 317, 60 187 318, 60 187 319 (1985).
- [9] M. Niwa, K. Yamazaki, Y. Murakami, *Chem. Lett.* 1989, 441.
- [10] M. Niwa, C. V. Hidalgo, T. Hattori, Y. Murakami, *Proc. Int. Zeolite Conf.* 7th (1986) 297.
- [11] M. Niwa, Y. Kawashima, T. Hibino, Y. Murakami, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 84 (1988) 4327.
- [12] MgNp<sub>2</sub> wurde aus NpBr und Mg hergestellt (R. R. Schrock, G. D. Feldmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3360). Die Mordenite (großporig, von Norton, Si/Al = 6.5. und Toyosoda, Si/Al = 10.2) wurden in Na- oder H-Form verwendet; sie wurden unter Vakuum vorbehandelt (400 °C, 16 h), um jegliche Wasserspuren zu entfernen. Diethylether wurde vor Verwendung destilliert. Alle Versuche wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Wasser mit Standard-Schlenkrohren oder der Zerschlagventil-Technik durchgeführt.
- [13] Methode A: MgNp<sub>2</sub> wird auf den auf 150 °C erwärmten Zeolith aufsublimiert (150 °C, 10<sup>-4</sup> mm Hg); auf der Zeolithoberfläche physisorbiert. Überschuß des Komplexes wird durch 4 h Evakuieren bei der gleichen Temperatur entfernt.
- [14] Methode B: 1 g Zeolith wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 50 mg Komplex in 10 mL Ether in Kontakt gebracht. Nach ca. 30 min wird

die Lösung mit einer Spritze entfernt und der Feststoff zweimal mit je 10 mL Ether gewaschen; dann wird bei Raumtemperatur 6 h evakuiert.

- [15] Die Reaktion von MgNp<sub>2</sub> mit Siliciumdioxid (bei 400 °C vorbehandelt) führt zum vollständigen Verbrauch der Si-OH-Gruppen (Verschwinden der Bande bei  $\tilde{\nu}$  = 3745 cm<sup>-1</sup>) und zum Auftreten von  $\nu$ (C-H)-Banden bei  $\tilde{\nu}$  = 2955 und 2869 cm<sup>-1</sup>, die der aufgepropften Neopentyleinheit zuzuordnen sind.
- [16] Die Reaktion von MgNp<sub>2</sub> mit Siliciumdioxid<sub>400</sub> führt zur Entwicklung von 1 mol NpH pro mol Mg.
- [17] Das Mg/C-Verhältnis nach dem Aufpropfen beträgt 1/5, wie man es für -MgNp auf einer Oberfläche erwartet.
- [18] Der aufgepropfte Organometallrest zerstellt sich oberhalb von 200 °C, wobei hauptsächlich Neopantan und Spuren von Methan gebildet werden.
- [19] E. C. Ashby, G. F. Willard, A. B. Goel, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 1221.
- [20] Die Zahl der Oberflächen-SiOH-Gruppen, die auf den (100)- und (010)-Flächen für das Aufpropfen von MgNp zur Verfügung stehen, beträgt etwa 2 pro Elementarzelle und Ebene. Diese beiden Ebenen bilden den größten Teil der Außenoberfläche von 27 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Daher kann man auf eine Höchstmenge von ca. 0.15 Gew.-% Mg schließen.
- [21] Der modifizierte Zeolith wird *in situ* hergestellt oder in eine Chromatographie-Säule überführt. Seine Adsorptionskapazität für einen bestimmten Kohlenwasserstoff korreliert mit der Zahl der Pulse, die auf die Säule eingespritzt werden müssen, um am Auslauf ein konstantes Signal zu erhalten. Der Druck des Kohlenwasserstoffes (gesteuert vom durchperlenden Argonstrom) wurde von uns so gewählt, daß  $p/p_{\text{ref}} = 1$ .
- [22] Die Computermodelle wurden unter Verwendung von ALCHEMY (TRIPOS Assoc.) erstellt. Kristallographische Parameter von Mordenit: W. M. Meier, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 115 (1961) 439. Die Bindungsängen und -winkel der MgNp-Einheit wurden der Elektronenbeugungsuntersuchung von MgNp entnommen (E. C. Ashby, L. Fernholz, A. Haaland, R. Seip, R. S. Smith, *Acta Chem. Scand.* A34 (1980) 213). Als Mg-O-Abstand wurde 1.98 Å gewählt (Durchschnittswert).

## Ein paramagnetischer $\mu$ -Methylenkomplex mit kurzer Cr<sup>III</sup>-Cr<sup>III</sup>-Bindung \*\*

Von Seok Kyun Noh, Robert A. Heintz, Christoph Janiak, Shawn C. Sendlinger und Klaus H. Theopold\*

$\mu$ -Methylenkomplexe<sup>[1]</sup> mit ungepaarten Elektronen sind selten<sup>[2]</sup>, und solche mit Chrom sind bisher unbekannt. Im Zuge unserer Untersuchungen über die Reaktivität von paramagnetischen Alkylchrom(III)-Verbindungen<sup>[3]</sup> haben wir jetzt eine ungewöhnliche Substanz erhalten, in der eine Methylenbrücke und zwei Methylbrücken eine Cr-Cr-Bindung flankieren. Dieser Komplex liefert das erste Beispiel für eine Metall-Metall-Bindung zwischen zwei Cr<sup>III</sup>-Ionen in einem flächenverbrückten Bioktaeder<sup>[4]</sup>.

Wir haben vor kurzem über die Darstellung des methylverbrückten Zweikernkomplexes [Cp\*(CH<sub>3</sub>)Cr( $\mu$ -CH<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> 1 (Cp\* = Pentamethylcyclopentadienyl) berichtet<sup>[3g]</sup>. Diese elektronenarme Verbindung zerfällt in Lösung bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von ca. 4.5 h. Experimente mit einer Töpler-Pumpe und gaschromatographische Untersuchungen zeigten, daß in dieser Reaktion 0.92 Moläquivalente Methan gebildet werden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wurde die Cp\*-Resonanz von 1 ( $\delta$  = 0.56 in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) durch ein neues Signal bei  $\delta$  = 3.0 ersetzt. Kristallisation des metallorganischen Produktes aus Hexan bei -30 °C lieferte analysenreines [{Cp\*Cr( $\mu$ -CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -CH<sub>2</sub>)} 2 in 45% Ausbeute (Schema 1)<sup>[5]</sup>. Diese intramolekulare C-H-Aktivie-

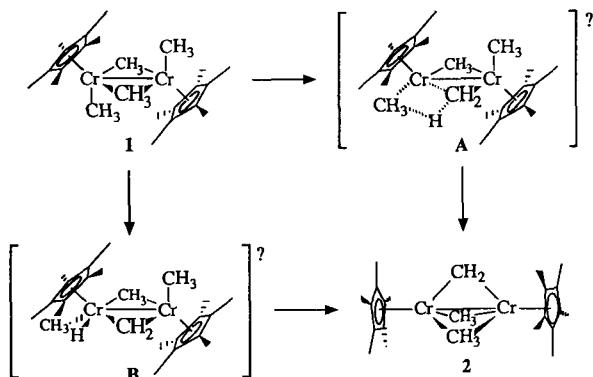
[\*] Prof. Dr. K. H. Theopold [+], Dr. S. K. Noh, R. A. Heintz, Dr. C. Janiak, Dr. S. C. Sendlinger  
Department of Chemistry, Baker Laboratory  
Cornell University, Ithaca, NY 14853 (USA)

[+] Neue Adresse:

Department of Chemistry and Biochemistry  
University of Delaware, Newark, DE 19716 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-8820354) und vom Deutschen Akademischen Austauschdienst (NATO-Stipendium für C. J.) gefördert.

nung könnte entweder über eine konzertierte „ $\sigma$ -Bindungs-Metathese“ (Übergangsstruktur A) oder über eine oxidative Addition unter Bildung der *cis*-(Alkyl)hydridzwischenstufe B ablaufen. Während man Beispiele für den ersten Reaktionsweg nur bei d<sup>0</sup>-Alkylkomplexen kennt<sup>[6]</sup>, wird die Bildung von B durch die Existenz von Alkyl- und Hydridokomplexen mit Cr<sup>IV</sup> plausibel gemacht<sup>[7]</sup>.



Schema 1.

Das Resultat einer röntgenographischen Strukturanalyse von 2 bei  $-65^{\circ}\text{C}$  ist in Abbildung 1 gezeigt<sup>[8]</sup>. 2 ist ein zweikerniger Chromkomplex ohne kristallographische Symmetrie. Jedes Chromatom ist an einen  $\eta^5\text{-Cp}^*$ -Liganden, eine Methylenbrücke und zwei verbrückende Methylgruppen gebunden und erhält dadurch die Koordinationsumgebung eines dreibeinigen „Klavierhockers“. Die beiden Pseudo-Oktaeder sind über eine Dreiecksfläche verbunden, was eine außerordentlich kurze Distanz zwischen den beiden Chromatomen bedingt: Mit 2.394(1) Å fällt der Cr-Cr-Abstand in 2 in den Bereich derjenigen Werte (2.28–2.54 Å), die in Cr<sup>II</sup>-Carboxylaten mit Vierfachbindungen gefunden wurden<sup>[9]</sup>. Somit hat 2, das den bisher kürzesten Cr<sup>III</sup>-Cr<sup>III</sup>-Abstand aufweist, sicherlich eine Metall-Metall-Bindung (siehe unten). Alle Wasserstoffatome der Brückenliganden wurden in Differenzsynthesen gefunden, und ihre Positionen wurden verfeinert. Die C-H-Abstände und H-C-H-Winkel sind angesichts der Beschränkungen des Röntgenbeugungsexperiments annehmbar und tragen insgesamt zur Glaubwürdigkeit der Strukturergebnisse bei. Die Cr-C-Bindungen zu der Methylengruppe sind mit 2.033(7) und 2.050(8) Å etwas kürzer als vergleichbare  $\sigma$ -Bindungen zu endständigen Alkylgruppen (ca. 2.09 Å)<sup>[3]</sup>. Überraschenderweise unterscheiden sich die Cr-C(Methyl)-Bindungen deutlich: Während die Abstände von Cr zu C3 (2.177(6) und 2.197(7) Å) den in 1 gefundenen ähneln, sind die Abstände zu C2 erheblich kürzer (2.103(6) und 2.119(8) Å).

Der extrem kurze Cr-Cr-Abstand in 2 lässt eine Paarung von d-Elektronen in bindenden Molekülorbitalen erwarten. Wir waren daher überrascht, daß das effektive magnetische Moment von 2 bei Raumtemperatur jenes von 1 ( $2.1 \mu_{\text{B}}$  bei Raumtemperatur), erheblich übertrifft, obwohl 1 einen größeren Cr-Cr-Abstand hat (2.606(4) Å). Die magnetische Suszeptibilität von pulverisiertem 2 wurde mit einer Faraday-Waage im Temperaturbereich von 60–280 K gemessen;  $\mu_{\text{eff}}$  stieg mit der Temperatur an und erreichte bei Raumtemperatur einen Wert von  $3.3 \mu_{\text{B}}$ . Dieses Verhalten ist mit einer ausschließlichen antiferromagnetischen Kopplung<sup>[10]</sup> der beiden Chromatome vereinbar. Zum Vergleich:  $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu\text{-Cl})\text{CH}_3]_2$  hat keine Cr-Cr-Bindung ( $d_{\text{Cr}-\text{Cr}} = 3.278 \text{ \AA}$ )<sup>[11]</sup> und  $\mu_{\text{eff}} = 3.5 \mu_{\text{B}}$  bei 280 K<sup>[3e]</sup>.

Zur Bestimmung der Stärke der Metall-Metall-Bindung in 2 und um die Strukturergebnisse mit den magnetischen Messungen in Einklang zu bringen, haben wir eine EHMO-Berechnung an der Modellverbindung  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Cr}(\mu\text{-CH}_3)]_2$  2a durchgeführt<sup>[12]</sup>. Es ist wichtig festzustellen, daß keine Metall-Metall-Bindung nötig ist, um den in 2 gefundenen engen Metall-Metall-Kontakt zu erklären. Eine einfache geometrische Berechnung – unter der Annahme einer mittleren Cr-C<sub>Brücke</sub>-Bindungslänge von 2.11 Å und idealer oktaedrischer Koordination (alle C-Cr-C-Winkel 90°) – liefert einen Cr-Cr-Abstand von 2.44 Å für einen flächenverbrückten Bioktaeder. Eine starke Metall-Metall-Wechselwirkung könnte daher die Folge der beobachteten Struktur sein anstatt deren Ursache. Abbildung 2 zeigt ein Wechselwirkungsdiagramm für die Fragmentorbitale zweier CpCr-Gruppen und die Hybridorbitale der Brückenliganden. Wie in der theoretischen Analyse von 1 finden wir<sup>[3g]</sup>, daß die 3-Zentren/2-Elektronen-Methylenbrücken durch innere Orbitale erheblich zu M-M-Überlappungspopulationen (0.206) beitragen. Die 3-Zentren/4-Elektronen-Methylenbrücke dagegen leistet nur einen geringen Beitrag, da ihre besetzten Cr-C-bindenden Kombinationen auch zu inneren M-M-antibindenden Orbitalen führen.

Hinsichtlich der d-Grenzorbitale zeigt Abbildung 2 die sechs tieferliegenden Niveaus (die zwei „ $t_{2g}$ -Gruppen“ der lokalen Oktaeder) des erweiterten 4-über-6-Musters eines flächenverbrückten Bioktaeders<sup>[13]</sup>. In idealisierter  $D_{3h}$ -Symmetrie spalten letztere in  $a_1'(\sigma)$ -,  $e'(\delta)$ -,  $e''(\delta^*)$ - und  $a_2''(\sigma^*)$ -Niveaus auf, wobei die Einzelheiten der Anordnung und Energielücken stark vom Metall und den M-X-M-Brückenwinkeln abhängen. In diesem Fall ist das  $\sigma^*$ -Niveau ( $2 b_1$  in  $C_{2v}$ -Symmetrie) energetisch zu hoch gelegen (1.5 eV über  $1 b_1$ ), um im elektronischen Grundzustand besetzt zu sein. Die übrigen fünf Orbitale sind innerhalb 1.0 eV gruppiert und können mit insgesamt sechs Elektronen besetzt werden. Die Extended-Hückel-Methode<sup>[14]</sup> berücksichtigt keine Elektron-Elektron-Wechselwirkungen und kann des-

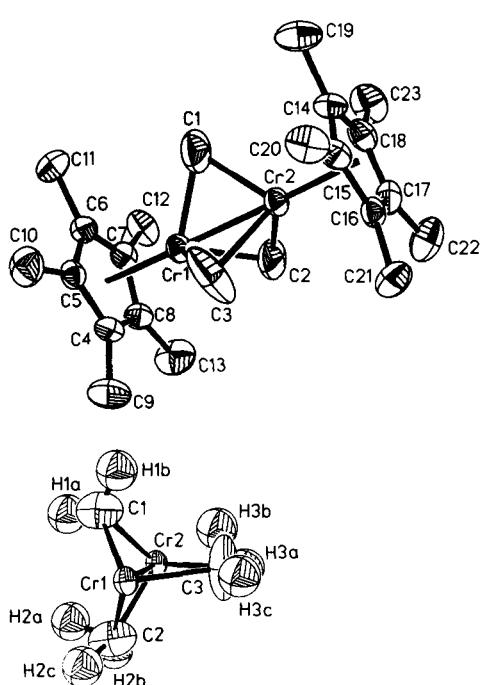


Abb. 1. Molekülstruktur von  $[(\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu\text{-CH}_3)]_2(\mu\text{-CH}_2)_2$  im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^{\circ}$ ] Cr1-Cr2 2.394(1), Cr1-C1 2.033(7), Cr2-C1 2.050(8), Cr1-C2 2.119(8), Cr2-C2 2.103(6), Cr1-C3 2.177(6), Cr2-C3 2.197(7), C1-H1a 0.905, C1-H1b 0.981, C2-H2a 1.064, C2-H2b 0.936, C2-H2c 1.086, C3-H3a 1.007, C3-H3b 0.868, C3-H3c 0.826; Cr1-C1-Cr2 71.8(3), Cr1-C2-Cr2 69.1(2), Cr1-C3-Cr2 66.3(2), C1-Cr1-C2 90.4(3), C1-Cr1-C3 92.0(3), C2-Cr1-C3 91.2(3), C1-Cr2-C2 90.4(3), C1-Cr2-C3 91.0(3), C2-Cr2-C3 91.1(3).

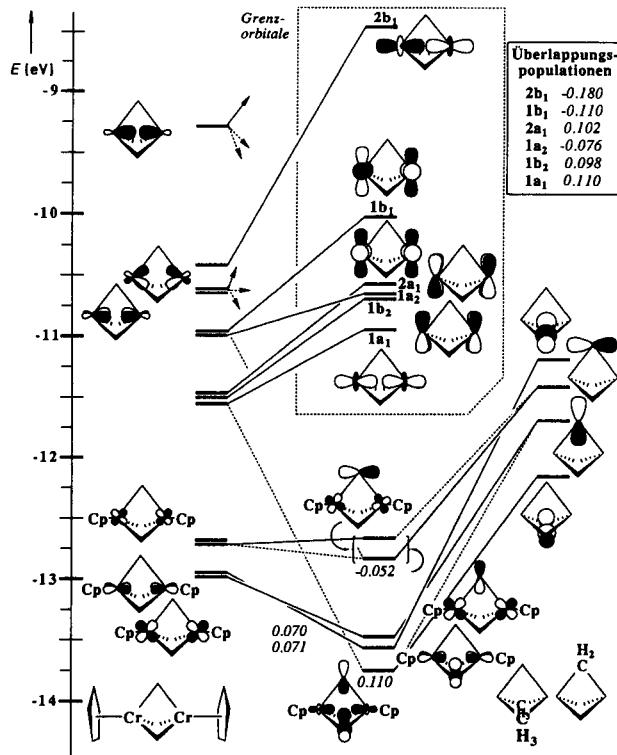


Abb. 2. Wechselwirkungsdiagramm für  $[\text{CpCr}(\mu\text{-CH}_3)_2(\mu\text{-CH}_2)]_2\text{a}$ . Kursive Zahlen sind Überlappungspopulationen; Symmetriesymbole wurden unter Annahme von  $C_{2v}$ -Symmetrie zugeordnet. Die Überlappungspopulationen für die d-Grenzorbitale (innerer Kasten) wurden für doppelt besetzte Zustände berechnet. Cp signalisiert erhebliche Ladungsdichte auf dem Cyclopentadienyl-liganden.

halb den Grundzustand von **2a** nicht verlässlich vorausgesagt. Die Rechnungen sind jedoch völlig mit einem Spingleichgewicht zwischen Singlett-, Triplett- und Pentett-Zuständen in Einklang. Darin liegt die Erklärung für das im Vergleich zu **1** höhere magnetische Moment von **2**: **1** hat sowohl  $\sigma$ - als auch  $\pi$ -Bindungen zwischen den Metallatomen, wodurch die  $\sigma^*$ - und  $\pi^*$ -Niveaus hinreichend destabilisiert werden, um eine Besetzung mit Elektronen zu verhindern, und nurmehr vier Molekülorbitale zur Besetzung mit sechs d-Elektronen verbleiben (mögliche Multiplizitäten:  $S = 0, 1$ ). **2** weist aber  $\sigma$ - und  $\delta$ -Bindungen auf, und nur das  $\sigma^*$ -Orbital ist genügend destabilisiert, um eine Besetzung mit Elektronen unmöglich zu machen, wodurch fünf MOs zur Besetzung mit sechs Elektronen verbleiben (mögliche Multiplizitäten:  $S = 0, 1, 2$ ).

Wir glauben, daß in **2** am ehesten eine Cr-Cr-Einfachbindung vorliegt. Die Herstellung von Verbindungen mit noch kürzeren Cr<sup>III</sup>-Cr<sup>III</sup>-Abständen ist unser nächstes Ziel. Die „superkurzen“ Cr<sup>II</sup>-Cr<sup>II</sup>-Vierfachbindungen (bis hinunter zu 1.828(2) Å)<sup>[9]</sup> sind eine Herausforderung, und die Synthese weiterer Komplexe mit Metall-Metall-Bindungen zwischen dreiwertigen Chromatomen ist zu erwarten.

Eingegangen am 6. Februar 1990 [Z 3784]

CAS-Registry-Nummern:  
1, 124242-59-7; 2, 127446-27-9; **2a**, 127446-28-0.

- [1] a) W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* 20 (1982) 159; b) J. Holton, M. F. Lappert, R. Pearce, P. I. W. Yarrow, *Chem. Rev.* 83 (1983) 135; c) J. E. Hahn, *Prog. Inorg. Chem.* 31 (1984) 205; d) R. J. Puddephatt, *Polyhedron* 7 (1988) 767.
- [2] a) P. J. Krusic, F. N. Tebbe, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2900; b) K. I. Goldberg, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4853.

- [3] a) D. S. Richeson, S.-W. Hsu, N. H. Fredd, G. Van Duyne, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8273; b) D. S. Richeson, J. F. Mitchell, K. H. Theopold, *ibid.* 109 (1987) 5868. c) B. J. Thomas, J. F. Mitchell, K. H. Theopold, *J. Organomet. Chem.* 348 (1988) 333; d) B. J. Thomas, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5902; e) D. S. Richeson, J. F. Mitchell, K. H. Theopold, *Organometallics* 8 (1989) 2570; f) S. K. Noh, R. A. Heintz, K. H. Theopold, *ibid.* 8 (1989) 2071; g) S. K. Noh, S. C. Sendlinger, C. Janiak, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 9127.

- [4] a) F. A. Cotton, D. A. Ucko, *Inorg. Chim. Acta* 6 (1972) 161; b) D. B. Morse, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1860; im Gegensatz zu diesen Autoren halten wir den Cr-Cr-Abstand von 3.00(1) Å in  $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu\text{-I})_2]^{\bullet}$  für zu lang für eine nennenswerte Metall-Metall-Bindung zwischen zwei Cr<sup>III</sup>-Ionen.
- [5] **2:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.0$  (br; Cp\*), 85.7 (br;  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_2$ ?). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2908\text{s}, 2852\text{m}, 1437\text{m}, 1375\text{s}, 1161\text{w}, 1109\text{w}, 1024\text{m}, 912\text{w}, 565\text{w}, 498\text{w}$  cm<sup>-1</sup>. Korrekte Elementaranalyse.
- [6] M. E. Thompson, S. E. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 203.
- [7] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Auflage, New York 1988, S. 691.
- [8] Violette Kristalle aus Hexan; monoklin,  $P2_1/c$ ;  $a = 10.166(2)$ ,  $b = 14.260(4)$ ,  $c = 16.328(3)$  Å,  $\beta = 106.26(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.060$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54477, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- [9] a) F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982, S. 150; b) *Struct. Bonding* (Berlin) 62 (1985) 1.
- [10] a) R. L. Martin in E.A.V. Ebsworth, M. Maddock, A.G. Sharp (Hrsg.): *New Pathways in Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge 1968, Kapitel 9; b) R. L. Carlin: *Magnetochemistry*, Springer Verlag, Berlin 1986, Kapitel 5; c) C. J. Cairns, D. H. Busch, *Coord. Chem. Rev.* 69 (1986) 1.
- [11] W. A. Herrmann, W. R. Thiel, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* 353 (1988) 323.
- [12] Die Rechnungen wurden im Rahmen des Extended-Hückel-Formalismus durchgeführt [14]. Die atomaren und geometrischen Parameter waren ( $H_{ii}$ ,  $\zeta$ ): Cr 4s: -8.66 eV, 1.70; 4p: -5.24 eV, 1.70; 3d: -11.22 eV, 4.95, 1.60 (Koeffizienten für doppelte  $\zeta$ -Expansion: 0.4876, 0.7205) [15]; C 2s: -21.4 eV, 1.625; 2p: -11.4 eV, 1.625; H 1s: -13.6 eV, 1.3 [14]. Cr-Cr = 2.40 Å, Cr-CH<sub>2</sub> = 2.04 Å, Cr-CH<sub>3</sub> = 2.15 Å, C-H = 0.96 Å, Cr-Cp (Zentrum) = 1.906 Å, C-C(Cp) = 1.41 Å; idealisierte  $C_{2v}$ -Symmetrie.
- [13] R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3821.
- [14] a) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1397; b) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *ibid.* 36 (1962) 2179; *ibid.* 37 (1962) 2872; c) J. H. Ammeter, H. B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3686.
- [15] T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, C. P. Lillya, P. A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3396.

## Das Tautomeriegleichgewicht zwischen Cyclopentadienyl-1-carbonsäure und Fulven-6,6-diol in wässriger Lösung \*\*

Von Bernhard Urwyler und Jakob Wirz\*

Die Zersetzung von Diazoketonen durch Licht wurde schon zu Beginn der organischen Photochemie untersucht<sup>[1]</sup>. Chinondiazide (Diazocyclohexadienone) werden kommerziell als Photoresistmaterialien in der Mikrolithographie genutzt<sup>[2]</sup>. Wir beschrieben erstmals den Mechanismus der photochemischen Ringverengung von *o*-Chinondiaziden und identifizierte Cyclopentadienylcarbonsäuren als die Endprodukte der Photolyse in wässriger Lösung<sup>[3]</sup>. Neuere kinetische Untersuchungen dieser Photoreaktion führten allerdings zu widersprüchlichen Interpretationen<sup>[4]</sup>.

[\*] Prof. Dr. J. Wirz, Dipl.-Chem. B. Urwyler  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit ist Teil des Projekts Nr. 2000-5.515 des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung. Sie wurde von den Firmen Ciba-Geigy, Sandoz und F. Hoffmann-LaRoche sowie von der Ciba-Stiftung gefördert.