

Abb. 2. Struktur von **6** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Nb2-As5 2.573(6), Nb2-As3 2.533(5), Nb2-As7 2.637(6), Nb2-As8 2.735(6), Nb1-As4 2.576(6), Nb1-As6 2.539(5), Nb1-As2 2.669(5), Nb1-As1 2.714(5), As5-As4 2.546(6), As4-As3 2.393(6), As3-As2 2.380(6), As2-As1 2.361(6), As1-As8 2.432(6), As8-As7 2.360(7), As7-As6 2.390(6), As6-As5 2.380(6), As1-Cr 2.508(8), Nb1-Cp<sup>z</sup>(zentrum) 2.09, Nb2-Cp<sup>z</sup>(zentrum) 2.08; As6-As4-As3 106.1(2), As4-As3-As2 107.1(2), As3-As2-As1 94.6(2), As2-As1-As8 102.6(2), As1-As8-As7 98.0(2), As8-As7-As6 99.1(2), As7-As6-As5 108.0(2), As6-As5-As4 106.6(2), Cp<sup>z</sup>(zentrum)-Nb1-Nb2 162.4, Cp<sup>z</sup>(zentrum)-Nb2-Nb1 156.3.

vergleichbaren Bindungslängen und -winkel des Nb<sub>2</sub>As<sub>8</sub>-Gerüsts, das aus anellierten Drei-, Vier- und Fünfringen besteht, unterscheiden sich bei **5** und **6** nur geringfügig. Für den Mittelwert der sehr unterschiedlichen As-As- und Nb-As-Abstände findet man 2.415 bzw. 2.629 bei **5** und 2.405 bzw. 2.622 Å bei **6**; Bindungslängen, die bei **1**<sup>[2]</sup> 2.405 Å und bei **2**<sup>[3]</sup> 2.434 bzw. 2.619 Å betragen und mit  $\bar{d}$ (As-As) bei Komplexen mit (RAs)<sub>n</sub>-Liganden<sup>[7]</sup> vergleichbar sind. Der Mittelwert der As-As-As-Winkel beträgt bei **5** und **6** 102.8°. Bemerkenswert sind die teilweise recht kurzen transanularen Abstände Nb···As1' = 3.022(2) und Nb···As2 = 2.861(2) Å für **5** sowie Nb1···As3 = 2.882(5), Nb1···As5 = 2.999(5), Nb2···As4 = 3.010(5) und Nb2···As6 = 2.854(5) Å bei **6**. Der Nb···Nb-Abstand (3.326(2) Å bei **5** und 3.311(5) Å bei **6**) liegt im Grenzbereich bindender Wechselwirkungen<sup>[8]</sup>.

#### Arbeitsvorschriften

**4,5:** 765 mg (2.00 mmol) **3** [9], gelöst in 10 mL Decalin, und 150 mL einer frisch bereiteten As<sub>4</sub>-Decalinlösung (ca. 862 mg = 2.9 mmol) werden bei ca. 170 °C unter IR-Kontrolle (nach ca. 2 h keine CO-Banden mehr) gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölumpenvakuum (ca. 50 °C Badtemperatur) wird der schwarzbraune, ölige Rückstand mit 3 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und ca. 2.5 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basisch, 3% H<sub>2</sub>O) versetzt und im Ölumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Mit Petrolether eluiert (Säule: 30 × 2.5 cm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) man 20 mg (2.6%) unumgesetztes, rotes **3**. Petrolether-Toluol (20:1) eluiert 106 mg (4.3% bezogen auf umgesetztes **3**) **4**, das, umkristallisiert aus Toluol-Hexan (1:2), 88 mg (3.6%) braunes, mikrokristallines **4** ergibt. Petrolether-Toluol (10:1) eluiert **5** als mahagonifarbe Fraktion, die nach dem Einengen der Lösung auf ca. 5 mL und zweitägiger Kristallisation 196 mg (8.8%, bezogen auf umgesetztes **3**) **5** ergibt. Aus der Mutterlaage lassen sich nochmals 177 mg (8.0%) isolieren. Geeignete Einkristalle erhält man durch Umkristallisation aus Diethylether, versetzt mit Petrolether, schonendem Einengen bis zur beginnenden Kristallkeimbildung und zweitägigem Belassen bei Raumtemperatur. **5** bildet dünne mahagonifarbe Kristallnadeln.

**6:** Eine Lösung von [Cr(CO)<sub>5</sub>(thf)], photochemisch hergestellt aus 11.7 mg (0.053 mmol) frisch sublimiertem [Cr(CO)<sub>6</sub>], in 50 mL THF wird zu 61 mg (0.053 mmol) **5** gegeben, bei Raumtemperatur ca. 1.5 h gerührt (IR-Kontrolle zeigt kein weiteres Anwachsen der neuauftretenden CO-Banden) und wie bei **5** angegeben aufgearbeitet. Petrolether-Diethylether (15:1) eluiert 8 mg (13.1%) unumgesetztes **5** als mahagonifarbe Fraktion, der eine braunrote Fraktion von **6** folgt. Nach Einengen auf ca. 10 mL entstehen bei Raumtemperatur innerhalb 20 h 48 mg (71%, bezogen auf umgesetztes **5**) rubinroter, quaderförmiger

Kristalle von **6**. Aus der Mutterlaage können weitere 3 mg isoliert werden (Gesamtausbeute 51 mg (76%)).

Eingegangen am 11. Februar 1991 [Z4437]

CAS-Registry-Nummern:

**3**, 133887-27-1; **4**, 133887-28-2; **5**, 133887-29-3; **6**, 133887-30-6; As<sub>4</sub>, 12187-08-5; [Cr(CO)<sub>5</sub>(thf)], 15038-41-2.

[1] Neueste Übersicht: O. J. Scherer, *Angew. Chem. 102* (1990) 1137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 29* (1990) 1104.

[2] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, J. C. Huffman, *Angew. Chem. 101* (1989) 1081; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28* (1989) 1032.

[3] H. G. von Schnering, J. Wolf, D. Weber, R. Ramirez, T. Meyer, *Angew. Chem. 98* (1986) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25* (1986) 353.

[4] <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz bei **4** und **5**, 298 K), **4** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 5.87 (br, 2 H), 4.71 (br, 1 H), 1.29 (s, 18 H); <sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ = 123.1 (s), 91.9 (d, <sup>1</sup>J(CH) = 165 Hz), 88.0 (d, <sup>1</sup>J(CH) = 172 Hz), 32.7 (q, <sup>1</sup>J(CH) = 126 Hz), 32.1 (s). **5** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 4.78 (t, 1 H), 4.74 (t, 1 H), 4.24 (t, 1 H), jeweils <sup>3</sup>J(HH) = <sup>4</sup>J(HH) = 2.4 Hz, 1.14 (s, 9 H), 0.97 (s, 9 H), t (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = 4.97 (t, <sup>4</sup>J(HH) = 2.20 Hz), 4.73 (dd, <sup>3</sup>J(HH) = 3.08, <sup>4</sup>J(HH) = 2.20 Hz), 4.48 (dd, <sup>3</sup>J(HH) = 2.94, <sup>4</sup>J(HH) = 2.35 Hz), 4.30 (dd, <sup>3</sup>J(HH) = 2.94, <sup>4</sup>J(HH) = 2.35 Hz), 4.20 (dd, <sup>3</sup>J(HH) = 3.08, <sup>4</sup>J(HH) = 2.20 Hz), 4.17 (t, <sup>4</sup>J(HH) = 2.35 Hz), 1.33 (s, 9 H), 1.16 (s, 9 H), 0.99 (s, 9 H), 0.90 (s, 9 H); IR (Hexan): δ(CO) [cm<sup>-1</sup>] = 2049 (s), 1977 (m), 1938 (vs), 1928 (vs), 1919 (s). MS (70 eV), **4**: m/z 1259.4 (M<sup>+</sup>, 100%), 630.0 (M<sup>2+</sup>, 31%) sowie weitere Bruchstücke. Korrekte C, H-Analysen.

[5] a) **5** kristallisiert monoklin, C<sub>2</sub>/c; a = 25.103(3), b = 8.067(3), c = 17.699(3) Å, β = 99.53(1)°, Z = 4, 3099 unabhängige Reflexe (Mo<sub>Kα</sub>: 1.5° ≤ θ ≤ 25°), davon 1748 beobachtet mit I ≥ 2σ(I); 183 Parameter, R = 0.053, R<sub>w</sub> = 0.049 [5c]; b) **6** kristallisiert orthorhombisch, Pccn; a = 17.319(3), b = 20.027(2), c = 24.343(17), Z = 8, 3946 unabhängige Reflexe (Mo<sub>Kα</sub>: 1.5° ≤ θ ≤ 25°), davon 1711 beobachtet mit I ≥ 2σ(I); 221 Parameter, R = 0.068, R<sub>w</sub> = 0.0635 [5c]; c) Lösung und Verfeinerung der Strukturen mit dem Programmsystem SHEXL-76, SHELXS-86. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55255, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[6] J. H. Bieri, T. Egolf, W. von Philipsborn, U. Piantini, R. Prewo, U. Ruppli, A. Salzer, *Organometallics 5* (1986) 2413; W. E. Geiger, A. Salzer, J. Edwin, W. von Philipsborn, U. Piantini, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc. 112* (1990) 7113, zit. Lit.

[7] Neueste Übersicht: A.-J. Di Maio, A. L. Rheingold, *Chem. Rev. 90* (1990) 169.

[8] L. Messerle, *Chem. Rev. 88* (1988) 1225.

[9] R. Winter, O. J. Scherer, unveröffentlicht.

#### Phosphormonoxid (PO) als Komplexligand\*\*

Von Otto J. Scherer\*, Jürgen Braun, Peter Walther, Gert Heckmann und Gotthelf Wolmershäuser

Im Gegensatz zum ubiquitären, auch in seinen Ligan-deneigenschaften eingehend untersuchten<sup>[1]</sup> Stickstoffmonoxid (NO) sind vom Phosphor-Analogen PO, dem wahrscheinlich häufigsten phosphorhaltigen Molekül in interstellaren Wolken<sup>[2]</sup>, nur einige spektroskopische Daten bekannt<sup>[3]</sup>.

Ausgehend vom Diphosphadinnickelatetrahedran **1** erhält man bei dessen Umsetzung mit [W(CO)<sub>5</sub>(thf)] den Ni<sub>2</sub>WP<sub>2</sub>-Komplex **2**, der mit Bis(trimethylsilyl)peroxid zu **3**, dem ersten Komplex mit einem PO-Liganden, oxidierbar ist. **1**, **2** und **3** bilden schwarze, dunkelgrüne bzw. schwarze Kristalle, die an Luft kurzzeitig handhabbar sind und sich in Pentan gut bis mäßig, in Benzol und Dichlormethan sehr gut bis gut lösen. Lösungen von **2** sind äußerst empfindlich gegenüber Spuren Sauerstoff. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Ergeb-

[\*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dr. J. Braun, Dipl.-Chem. P. Walther, Dipl.-Chem. G. Heckmann<sup>[+1]</sup>, Dr. G. Wolmershäuser<sup>[+1]</sup> Fachbereich Chemie der Universität Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern

[+] Röntgenstrukturanalysen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

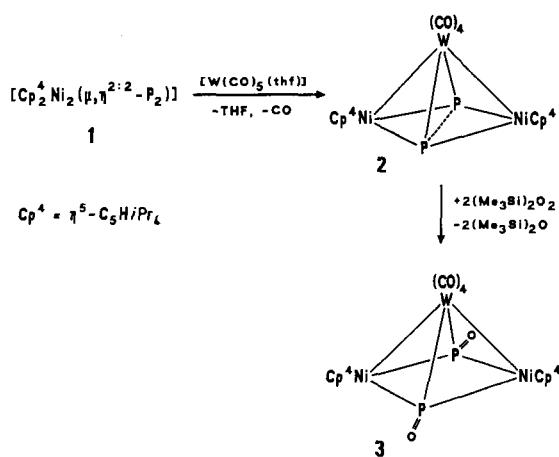


Tabelle 1. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] sowie  $\tilde{\nu}$ (CO),  $\tilde{\nu}$ (PO) [ $\text{cm}^{-1}$ ] und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Komplexe 1–3.

	1	2	3
P1-P2	2.053(5)	2.304(4)	2.624(5)
Ni1-P1	2.186(3)	2.178(4)	2.148(4)
Ni2-P1	2.185(3)	2.176(3)	2.135(4)
Ni1-P2	2.182(3)	2.161(3)	2.141(4)
Ni2-P2	2.186(3)	2.174(4)	2.134(4)
Ni1-Cp <sup>4</sup> <sub>(Zentrum)</sub>	1.72	1.74	1.735
Ni2-Cp <sup>4</sup> <sub>(Zentrum)</sub>	1.73	1.73	1.715
W-P1		2.507(3)	2.524(5)
W-P2		2.512(3)	2.516(4)
Ni1-W		2.849(1)	2.847(2)
Ni2-W		2.848(1)	2.847(2)
Ni1-Ni2	2.571(1)	3.66	3.37
P1-O1			1.480(10)
P2-O2			1.462(9)
P1-Ni1-P2	56.1(1)	64.1(1)	75.4(2)
P1-Ni2-P2	56.0(1)	63.9(1)	75.8(2)
Ni1-P1-Ni2	72.1(1)	115.5(1)	103.7(2)
Ni1-P2-Ni2	72.1(1)	116.2(1)	104.0(2)
Diederwinkel			
Ni1, P1, P2	96.4	176.5	189.6
Ni2, P1, P2			
$\delta$ ( $^{31}\text{P}$ { $^1\text{H}$ }) [a]	288.2 (s)	403.5 (s)	354.0 (s, s'')
			$^1\text{J}(\text{WP})$ 68 Hz
$\tilde{\nu}$ (CO) [b]		2029 (s), 1958 (s)	2043 (s), 1975 (s)
		1946 (m), 1905 (s)	1962 (w), 1925 (s)
$\tilde{\nu}$ (PO) [b]			1260 (s)

[a] In  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 162 MHz, 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext. [b] In Hexan.

nisse von Röntgenstrukturanalysen<sup>[4]</sup> sowie IR- ( $\tilde{\nu}$ (CO),  $\tilde{\nu}$ (PO)) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Messungen<sup>[5]</sup> zusammengefaßt.

Vergleicht man die Abstände und Winkel der Komplexe 1–3, dann zeigt sich, daß beim Übergang vom symmetrischen Diphosphadnickelatetrahedran 1 (Abb. 1) zu den te-

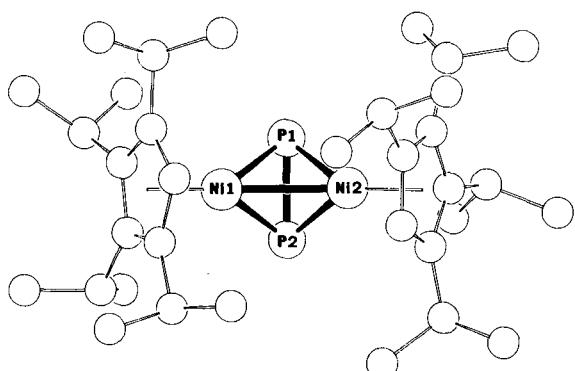


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall [4a].

trigonal-pyramidal aufgebauten Komplexen 2 (Abb. 2) und 3 (Abb. 3) mit rautenförmiger  $\text{Ni}_2\text{P}_2$ -Pyramidenbasis  $\overline{d}(\text{Ni}-\text{P})$  kontinuierlich von 2.185 bei 1 über 2.17 (2) nach 2.14 Å bei 3 abnimmt. Während der P-P-Abstand von 1 mit

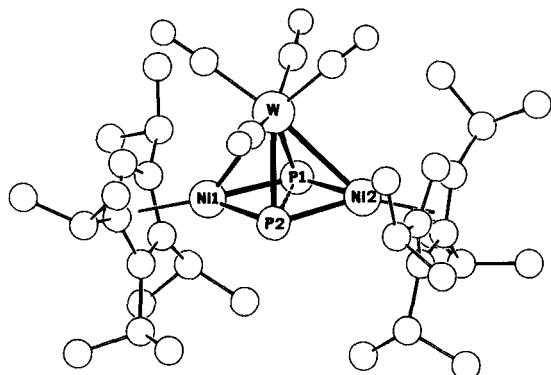


Abb. 2. Struktur von 2 im Kristall [4b].

2.053(5) Å im Erwartungsbereich<sup>[6]</sup> liegt, findet man für die  $\text{Ni}_2\text{P}_2$ -Pyramidenbasis bei 2 einen extrem kurzen P-P-Abstand<sup>[7]</sup> von 2.304(4) Å. Die P-P-Bindung ist hier sogar noch kürzer als in den Molekülen  $(\text{RB})_2\text{P}_2$  (2.349(2) Å<sup>[8a]</sup>) und  $[(\text{R}_2\text{Si})_2\text{P}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  (2.342(2) Å<sup>[8b]</sup>), mit  $\text{E}_2\text{P}_2$ -Schmetterlingsgerüst.

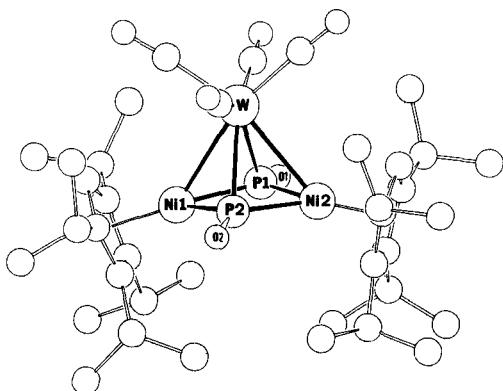


Abb. 3. Struktur von 3 im Kristall [4c].

Die Komplexe 1–3 sind weitere anschauliche Beispiele für das Isolobal-Prinzip<sup>[9]</sup>. Denkt man sich im weißen Phosphor ( $\text{P}_4$ ) zwei P-Atome durch jeweils ein isolobales  $\text{Cp}^4\text{Ni}$ -Fragment ersetzt, dann findet man für den Mittelwert der sechs Bindungen von 1 2.23 Å, bei  $\text{P}_4$  2.21 Å; eine ähnlich gute Übereinstimmung liegt bei 2 ( $d(\text{Ni}-\text{P})$  = 2.17 Å) und  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Nb}(\eta^4-\text{P}_4)]$  ( $d(\text{P}-\text{P})$  = 2.16 Å<sup>[10]</sup>, vor.

Bemerkenswertester Strukturteil bei 3 sind die  $\mu_3$ -PO-Liganden, deren P-O-Bindungslänge von 1.46 und 1.48 Å mit der berechneten (1.46 Å<sup>[3a]</sup>), und experimentellen (1.48 Å<sup>[3b]</sup>), des PO-Moleküls gut übereinstimmt.  $\tilde{\nu}$ (PO) ist bei 3 mit  $1260\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu  $1218\text{ cm}^{-1}$  im unkomplexierten  $\text{PO}$ <sup>[3c]</sup> und  $1240\text{ cm}^{-1}$  für die terminale P=O-Gruppe des  $\text{P}_4\text{O}$ <sup>[3c]</sup> geringfügig zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Während man bei 2 für den rautenförmigen  $\text{Ni}_2\text{P}_2$ -Strukturteil eine sehr schwache Knickung von ca. 3° aus der Ebene um die PP-Achse in Richtung des W-Atoms beobachtet, findet man bei 3 eine Knickung von ca. 10° in die entgegengesetzte Richtung (Tabelle 1). Bei 2 und 3 sind die vier CO-Liganden nahezu ekliptisch zur  $\text{Ni}_2\text{P}_2$ -Pyramidenbasis angeordnet.

Nach den Wade-Mingos-Elektronenzählregeln<sup>[11]</sup> ergeben sich für **1** sechs und für **2** und **3** sieben Gerüstelektronenpaare und damit eine *nido*-Gerüststruktur. Extended-Hückel-MO-Rechnungen am sternförmig aufgebauten  $\{(\text{OC})_5\text{W}\}_3\text{As}_2$ <sup>[12]</sup> mit drei 16-Valenzelektronen(VE)-W(CO)<sub>5</sub>-Fragmenten ergaben, daß hier :As≡As: als 6e-Donor ( $4 \times \pi, 2 \times \sigma$ ) fungiert. Überträgt man diese Bindungsbeschreibung auf **2**, wären hier formal das 14 VE-W(CO)<sub>4</sub>-Fragment sowie zwei 15 VE-Cp-Ni-Fragmente an eine :P≡P: Einheit gebunden; zur Erreichung von 18 VE pro Metallatom bedürfte es dann noch der Knüpfung von zwei Ni-W-Bindungen zur Bildung der tetragonalen Pyramide bei **2**.

### Arbeitsvorschriften

- 2:** Zu 87 mg (0.135 mmol) **1** [13], gelöst in ca. 5 mL frisch destilliertem THF, gibt man eine Lösung von [W(CO)<sub>5</sub>(thf)], die durch 30 min Bestrahlung (150-W-Quecksilberhochdrucklampe) von 71 mg (0.202 mmol) [W(CO)<sub>6</sub>] in 70 mL frisch destilliertem THF hergestellt wurde. Man röhrt bei Raumtemperatur, wobei die Reaktionslösung zunächst tiefbraun und nach ca. 10–15 min leuchtend neongrün wird (schwache CO-Entwicklung!). Nach 20 min wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, der Reaktionsrückstand mit einem Spatel von der Glaswand gekratzt und auf eine Kieselgel-Petrolether-Säule (30 × 2 cm) übergeführt. Letzte Reste des Reaktionsrückstandes werden mit wenig Petrolether auf die Säule aufgetragen. Mit Petrolether-Toluol (20:1) eluiert man eine leuchtend grüne Fraktion, aus der nach Abziehen des Lösungsmittels 114 mg (90 % bezogen auf **1**) **2** (dunkelgrünes Pulver) zurückbleiben, die sich aus wenig 80 °C heißem Heptan bei langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur umkristallisieren lassen und grün schimmernde Kristallnadelchen bilden.
- 3:** Eine Lösung von 34 μL (0.152 mmol) (Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in 10 mL Diethylether wird innerhalb von 10 min zu einer Lösung von 36 mg (0.038 mmol) **2** in 15 mL Diethylether getropft. Anschließend wird 20 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein allmählicher Farbwechsel von leuchtend grün über dunkelgrün nach rot erfolgt. Die Reaktionslösung wird im Ölumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit und der verbleibende Rückstand mit wenig Petrolether auf eine mit Kieselgel (Aktivitätsstufe II) gepackte Säule (30 × 1.5 cm) aufgetragen. Bei der Chromatographie eluiert man mit Petrolether-Ether (7:1) zunächst Spuren (< 1 mg) einer schwach grünen Fraktion (monooxidiertes **2**), danach **3** als dunkelrote Fraktion. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölumpenvakuum verbleiben 22 mg (60 % bezogen auf umgesetztes **2**) **3**, die – aus wenig Hexan umkristallisiert – schwarze, quaderförmige Kristalle ergeben.

Eingegangen am 11. März 1991 [Z 4487]

CAS-Registry-Nummern:

1, 133966-85-5; 2, 133966-86-6; 3, 133983-39-8; [W(CO)<sub>5</sub>(thf)], 36477-75-5; (Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 5796-98-5.

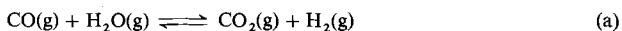
- [1] Neueste Übersicht: D. M. P. Mingos, D. J. Sherman, *Adv. Inorg. Chem.* 34 (1989) 293.  
 [2] H. E. Matthews, P. A. Feldman, P. F. Bernath, *Astrophys. J.* 312 (1987) 358.  
 [3] a) L. L. Lohr, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5569; b) J. E. Butler, K. Kawaguchi, E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* 101 (1983) 161; c) L. Andrews, M. McCluskey, Z. Mielke, R. Withnall, *J. Mol. Struct.* 222 (1990) 95, zit. Lit.  
 [4] a) **1** kristallisiert monoklin,  $P2_1/c$ ;  $a = 12.465(1)$ ,  $b = 15.786(1)$ ,  $c = 17.629(2)$  Å,  $\beta = 96.62(1)$ °,  $Z = 4$ , 5039 unabhängige Reflexe (Mo<sub>Kα</sub>:  $1.5^\circ \leq \theta \leq 25.0^\circ$ ), davon 3651 beobachtet mit  $I \geq 2\sigma(I)$ ; 343 Parameter,  $R = 0.064$ ,  $R_w = 0.078$  [4d]; b) **2**:  $P2_1/n$ ;  $a = 13.019(2)$ ,  $b = 17.586(3)$ ,  $c = 18.557(3)$  Å,  $\beta = 106.62(1)$ °,  $Z = 4$ , 4751 unabhängige Reflexe (Mo<sub>Kα</sub>:  $0.5^\circ \leq \theta \leq 22.5^\circ$ ), davon 3981 beobachtet mit  $I \geq 2\sigma(I)$ ; 424 Parameter,  $R = 0.045$ ,  $R_w = 0.055$  [4d]; c) **3**: triklin,  $P1$ ;  $a = 12.724(8)$ ,  $b = 17.996(10)$ ,  $c = 10.412(9)$  Å,  $\alpha = 98.87(5)$ ,  $\beta = 111.34(5)$ ,  $\gamma = 90.61(5)$ °,  $Z = 2$ , 5690 unabhängige Reflexe (Mo<sub>Kα</sub>:  $1.5^\circ \leq \theta \leq 22.5^\circ$ ), davon 3649 beobachtet mit  $I \geq 2\sigma(I)$ ; 383 Parameter,  $R = 0.058$ ,  $R_w = 0.060$  [4d]. d) Lösung und Verfeinerung der Strukturen mit den Programmsystemen SHELLS-X-86, SHELL-X-76. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturerorschungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55342, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [5] <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H als int. Stand): δ(CH) = 5.19 (s, 2 H) 1, 4.93 (s, 2 H) **2**, 4.80 (s, 2 H) **3**; δ(CHMe<sub>2</sub>) = 2.98 (sept., 4 H; <sup>3</sup>J(HH) = 6.8 Hz), 2.65 (sept., 4; <sup>3</sup>J(HH) = 7.2) **1**, 2.81 (sept., 4 H; <sup>3</sup>J(HH) = 6.8), 2.71 (sept., 4 H; <sup>3</sup>J(HH) = 7.2) **2**, 3.15 (sept., 4 H; <sup>3</sup>J(HH) = 7.1), 3.00 (sept., 4 H; <sup>3</sup>J(HH) = 6.8) **3**; δ(CHMe<sub>2</sub>) = 1.53, 1.15 (jeweils d, jeweils 12 H; <sup>3</sup>J(HH) = 6.8), 1.48, 1.26 (d, 12 H; <sup>3</sup>J(HH) = 7.2) **1**, 1.42, 1.20 (d, 12 H; <sup>3</sup>J(HH) = 7.2), 1.21, 1.13 (jeweils d, jeweils 12 H; <sup>3</sup>J(HH) = 6.8) **2**; 1.54, 1.45 (d, 12 H; <sup>3</sup>J(HH) = 7.1), 1.48, 0.83 (jeweils d, jeweils 12 H; <sup>3</sup>J(HH) = 6.8) **3**.

- [6] Neueste Übersicht: O. J. Scherer, *Angew. Chem. 102* (1990) 1137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1104.  
 [7] Vgl. dazu den kurzen Si–Si-Abstand von 2.31 Å im Tetramesitylcyclodisiloxan (M. J. Michalczyc, M. J. Fink, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *Organometallics* 5 (1986) 531) und dessen theoretische Deutung (R. S. Grev, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6577; C. Liang, L. C. Allen, *ibid.* 113 (1991) 1879).  
 [8] a) P. Kölle, G. Linti, H. Nöth, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* 355 (1988) 7; b) M. Driess, A. D. Fanta, D. Powell, R. West, *Angew. Chem. 101* (1989) 1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1038.  
 [9] R. Hoffmann, *Angew. Chem. 94* (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711.  
 [10] O. J. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. 101* (1989) 1395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1355.  
 [11] Siehe beispielsweise: K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18 (1976) 1; D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 311.  
 [12] B. Sigwarth, L. Zsolnai, H. Berke, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 226 (1982) C5.  
 [13] J. Braun, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern 1990.

### Photokatalyse des Wassergasprozesses in homogener Phase unter Normalbedingungen durch kationische Iridium(III)-Komplexe\*\*

Von Raymond Ziessel\*

Der Wassergasprozeß (WGP), d. h. die Umsetzung von CO mit H<sub>2</sub>O unter Bildung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> [Gl. (a),  $\Delta H_{298}^0 = -41 \text{ kJ mol}^{-1}$ ], ist eine wichtige industrielle Reaktion. Praktische Anwendung findet dieser Prozeß bei der



Herstellung von H<sub>2</sub> und beim Entfernen von CO, das technische Gase, die bei katalytischen Verfahren eingesetzt werden (z. B. bei der Haber-Bosch-Synthese von NH<sub>3</sub>), verunreinigt<sup>[1]</sup>. Konventionelle Heterogenkatalysatoren<sup>[2]</sup> auf der Basis von Chrom-aktiviertem Eisenoxid oder Cobalt-Molybdän-Oxiden sind nur bei hohen Temperaturen und Drücken aktiv ( $T > 400$  °C,  $p > 200$  atm CO). Homogenkatalysatoren auf der Basis von Metallcarbonylen des Typs M(CO)<sub>6</sub><sup>[3]</sup> arbeiten bei milder Bedingungen (180 °C, 35 atm) in alkalischen oder sauren Milieus. Vor kurzem wurde gezeigt, daß Ir<sup>IV</sup><sup>[4]</sup> und Ru<sup>II</sup>-Komplexe<sup>[5–6]</sup> den *thermischen WGP* bei 100 °C, 1 atm oder bei 20–80 °C, 1–35 atm effizient katalysieren. Der *photochemische WGP* gelingt mit den Heterogenkatalysatoren TiO<sub>2</sub><sup>[7]</sup> und ZnS<sup>[8]</sup>, aber ein echter homogener photochemischer WGP wurde trotz vieler Versuche mit Bipyridin-Ru<sup>II</sup>-Komplexen<sup>[9]</sup> noch nicht gefunden.

Aufgrund der Thermodynamik des Wassergasprozesses ist es von Bedeutung, katalytische Systeme zu finden, die bei niedrigen Temperaturen aktiv sind. Reaktion (a) ist zwar bei Raumtemperatur exergonisch ( $\Delta G_{298}^0 = -28 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), die Gibbs-Energie wird aber bei Temperaturerhöhung durch den negativen Entropieterm ( $S_{298}^0 = 42 \text{ J K}^{-1}$ ) ungünstiger. Mit effizienten, bei Raumtemperatur aktiven Katalysatoren könnte man außerdem durch die Verwendung von flüssigem Wasser anstelle von Wasserdampf viel Energie sparen. Wir berichten hier über den ersten hocheffizienten photochemischen Wassergasprozeß, der unter extrem milden Bedingungen

[\*] Dr. R. Ziessel  
 Ecole Européenne des Hautes Etudes des Industries Chimiques de Strasbourg IPCMS/GMI  
 1, rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique gefördert. Wir möchten Professor V. Balzani und K. J. Watson für hilfreiche und anregende Diskussionen sowie Dr. C. de Bellefon für die Aufnahme der FT-IR-Spektren danken.