

- [10] Kristallstrukturanalyse von **6**: Rote Blättchen,  $0.1 \times 0.08 \times 0.12 \text{ mm}^3$ , Raumgruppe  $P1$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 11.945(3)$ ,  $b = 12.604(3)$ ,  $c = 14.446(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 100.54(1)$ ,  $\beta = 106.64(1)$ ,  $\gamma = 94.60(1)^\circ$ ,  $V = 2028.2 \text{ \AA}^3$  ( $T = 291 \text{ K}$ ). Datensammlung: Huber-Vierkreisdiffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\gamma = 0.7107 \text{ \AA}$ ),  $\theta/2\theta$ -Scan,  $2^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$ , 7304 gemessene Reflexe, 7201 symmetrieunabhängig. Unter Verwendung von 5255 Reflexen mit  $F > 3\sigma(F)$  wurde die Struktur mit Direkten Methoden gelöst<sup>[11]</sup>. Die anisotrope Verfeinerung (514 Parameter) konvergierte bei  $R = 0.065$ ,  $R_w = 0.068$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55344, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] G. M. Sheldrick: *SHELX-86*, Programm zur Strukturlösung und Verfeinerung, Göttingen 1986.
- [12] L. R. Maxwell, S. B. Hendrichs, V. M. Mosley, *J. Chem. Phys.* **3** (1935) 699.
- [13] G. Ohanessian, P. C. Hiberty, J.-M. Lefour, J.-P. Flament, S. S. Shaik, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 2219–2224.
- [14] M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, J. J. Koh, *Polyhedron* **4** (1985) 893–895.
- [15] R. Lal De, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B* **40** (1985) 1250–1257. Vgl. auch  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{PMe}_3]$  ( $d(\text{P}-\text{W}) = 2.516 \text{ \AA}$ ): F. A. Cotton, D. J. Darensbourg, B. W. S. Kolthammer, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 4440–4442.
- [16] Vgl. hierzu  $[\mu\text{-W}(\text{CO})_4(\text{MeP})_6]$  ( $d(\text{P}-\text{W}) = 2.502 \text{ \AA}$ ): P. S. Elmes, B. M. Gatehouse, B. O. West, *J. Organomet. Chem.* **82** (1974) 235–241.

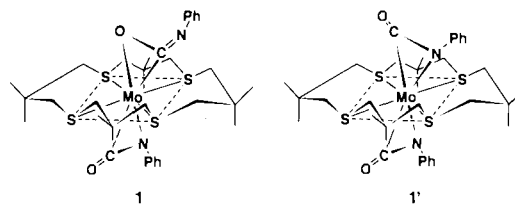
***trans*-[Mo( $\eta^2$ -O,C-PhNCO)( $\eta^2$ -C,N-PhNCO)-(syn-Me<sub>8</sub>[16]anS<sub>4</sub>)]: Neuartige Differenzierung zwischen den C=O- und C=N-Bindungen in PhNCO auf stereochemisch unterschiedlichen axialen Lagen\*\***

Von Toshikatsu Yoshida\*, Tomohiro Adachi, Kenji Kawazu, Akira Yamamoto und Nobuyoshi Sasaki

Kürzlich konnten wir zeigen, daß die  $[\text{Mo}(\text{syn-Me}_8[16]\text{-anS}_4)]$ -Einheit in Komplexen des Typs *trans*-[MoL<sub>2</sub>(syn-Me<sub>8</sub>[16]anS<sub>4</sub>)] ( $L = \text{N}_2$ , PhNC) die beiden axialen,  $\eta^1$ -koordinierten  $\pi$ -Säureliganden auf unterschiedliche Weise elektronisch beeinflusst<sup>[1]</sup>. Dies rührt nach theoretischen Betrachtungen von einem stereoelektronischen Effekt her, der aus der pyramidalen Verzerrung des MoS<sub>4</sub>-Gerüsts der  $[\text{Mo}(\text{syn-Me}_8[16]\text{-anS}_4)]$ -Einheit resultiert. So enthält der Komplex *trans*-[Mo(PhNC)<sub>2</sub>(syn-Me<sub>8</sub>[16]anS<sub>4</sub>)] sowohl stark gewinkelte als auch nahezu lineare Isocyanid-Liganden. Außerdem befinden sich die Liganden in den beiden axialen Positionen der  $[\text{Mo}(\text{syn-Me}_8[16]\text{-anS}_4)]$ -Einheit in stereochemisch unterschiedlichen Umgebungen; die von den Kohlenstoffatomen des Makrocyclus umgebene Seite ist sterisch überladen, die andere Seite nicht<sup>[2]</sup>. Demzufolge sollte die  $[\text{Mo}(\text{syn-Me}_8[16]\text{-anS}_4)]$ -Einheit zwei  $\pi$ -Säureliganden mit unterschiedlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften in axialen Positionen unterscheiden können. Dies bestätigt sich im Bis(phenylisocyanat)-Komplex **1**, in dem der gegenüber dem ( $\eta^2$ -C,N-PhNCO)-Liganden sterisch weniger anspruchsvolle ( $\eta^2$ -O,C-PhNCO)-Ligand ganz spezifisch die sterisch überladene axiale Position einnimmt. Nach theoretischen Berechnungen an **1** und seinen möglichen Isomeren wie etwa **1'** ist diese neuartige Differenzierung zwischen den C=O- und C=N-Bindungen in PhNCO auf sterische Faktoren zurückzuführen.

[\*] Prof. Dr. T. Yoshida, T. Adachi, K. Kawazu, A. Yamamoto, N. Sasaki  
Department of Chemistry, Faculty of Integrated Arts and Sciences  
University of Osaka Prefecture  
Sakai, Osaka 591 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch einen Grant-in-Aid for Scientific Research (No. 02804050) vom Japanese Ministry of Education Science and Culture gefördert. Me<sub>8</sub>[16]anS<sub>4</sub> = 3,3,7,11,11,15,15-Octamethyl-1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecan.



*trans*-[Mo( $\eta^2$ -O,C-PhNCO)( $\eta^2$ -C,N-PhNCO)(syn-Me<sub>8</sub>[16]anS<sub>4</sub>)] **1**

*trans*-[Mo( $\eta^2$ -C,N-PhNCO)<sub>2</sub>(syn-Me<sub>8</sub>[16]anS<sub>4</sub>)] **1'**

Die Umsetzung von *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(syn-Me<sub>8</sub>[16]anS<sub>4</sub>)]<sup>[1b]</sup> mit der 2.5molaren Menge PhNCO in Toluol bei Raumtemperatur liefert **1** in 35 % Ausbeute als thermisch stabile Kristalle<sup>[3]</sup>. Da im IR-Spektrum die C=O- (1702 cm<sup>-1</sup>) und die C=N-Streckschwingung (1570 cm<sup>-1</sup>) beobachtet wird, muß ein PhNCO-Ligand über die C=N-Bindung und der andere über die C=O-Bindung koordinieren, wie auch anhand der Kristallstrukturanalyse bewiesen wird (Abb. 1)<sup>[4]</sup>.

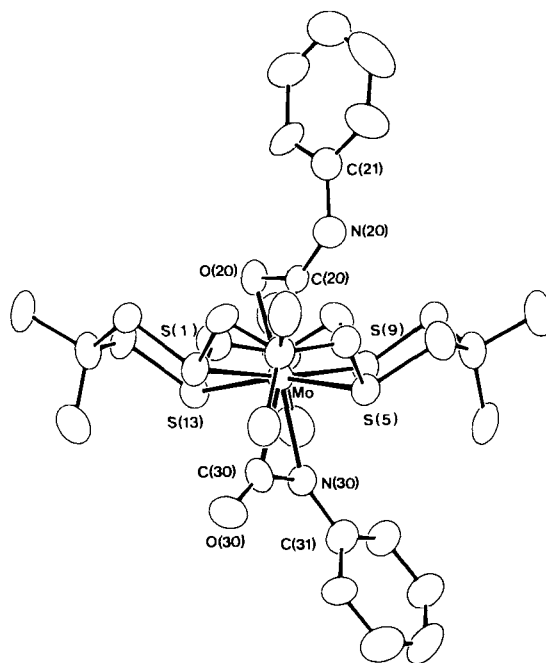
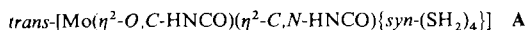


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo-S(1) 2.471(3), Mo-S(5) 2.472(4), Mo-S(9) 2.448(3), Mo-S(13) 2.491(4), C(20)-N(20) 1.279(11), C(30)-O(30) 1.243(14); S(1)-Mo-S(5) 89.9(1), S(5)-Mo-S(9) 90.4(1), S(9)-Mo-S(13) 91.1(1), S(1)-Mo-S(13) 90.6(1), C(30)-Mo-N(30) 34.9(4), C(20)-N(20)-C(21) 124.9(12), N(30)-C(30)-O(30) 138.8(10), C(30)-N(30)-C(31) 124.9(10).

Komplex **1** kristallisiert als diskrete monomere Einheit, wobei sich das Mo-Atom in leicht verzerrt oktaedrischer Umgebung befindet. Die ( $\eta^2$ -C=O)- und -C=N)-Bindungen stehen gestaffelt zueinander und jeweils ekliptisch zu einem *trans*-S-Mo-S-Vektor. Diese Konformation wurde auch in *trans*-[Mo(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>[5]</sup> und *trans*-[Mo(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(iPrNC)(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>[6]</sup> beobachtet und durch theoretische Berechnungen als stabilste Konformation bestätigt<sup>[7]</sup>. Eine starke Bindung der beiden PhNCO-Liganden läßt sich aus den kurzen Bindungslängen Mo-C(20) und Mo-C(30) (2.075(8) bzw. 2.118(11) Å) ableiten, die deutlich kürzer sind als die Mo-C-Abstände in *trans*-[Mo(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (2.270(5) Å)<sup>[5]</sup> und *trans*-[Mo(HC=CH)<sub>2</sub>(syn-Me<sub>8</sub>[16]anS<sub>4</sub>)] (2.166(12) Å)<sup>[8]</sup>. Die Struktur der [Mo( $\eta^2$ -O,C-PhNCO)]-Einheit ähnelt dem [Mo( $\eta^2$ -CO<sub>2</sub>)]-Teil im

Komplex  $\text{trans-[Mo}(\eta^2\text{-CO}_2)_2(\text{iPrNC})(\text{PMe}_3)_3]$ <sup>[6]</sup>. Die Abstände Mo-C(20), Mo-O(20) (2.147(8) Å) und C(20)-O(20) (1.295(15) Å) sowie die Winkel O(20)-Mo-C(20) (35.7(4)°) und O(20)-C(20)-N(20) (131.80(10)°) sind folglich vergleichbar mit den entsprechenden Werten im zuvor erwähnten CO<sub>2</sub>-Komplex (2.105(10), 2.147(7), 1.26(2) Å; 34.5(10) und 133.5(10)°). Die Abstände Mo-C(30), Mo-N(30) (2.157(8) Å) und C(30)-N(30) (1.282(14) Å) der  $[\text{Mo}(\eta^2\text{-C,N-PhNCO})]$ -Einheit lassen sich mit den entsprechenden Bindungslängen im  $\eta^2$ -Iminoacyl-Komplex  $[\text{Mo}(\eta^2\text{-PhN=CMe})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$  (2.106(5), 2.143(4) bzw. 1.233(6) Å) vergleichen<sup>[9]</sup>.

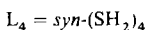
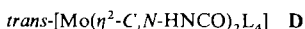
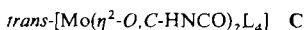
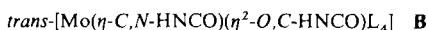
Obwohl der Me<sub>8</sub>[16]anS<sub>4</sub>-Ligand wie in  $\text{trans-[MoL}_2(\text{syn-Me}_8[16]\text{anS}_4)]$  (L = N<sub>2</sub><sup>[11b]</sup>, PhNC<sup>[11c]</sup>, CO<sup>[10]</sup>) die *syn*-Konformation einnimmt, unterscheiden sich die Koordinationsgeometrien um das Mo-Atom beträchtlich. So ist das MoS<sub>4</sub>-Gerüst in **1** leicht in Richtung Tetraeder deformiert (mit S(1)-Mo-S(9)- und S(5)-Mo-S(13)-Winkeln von 171.4(1) bzw. 166.9(1)°, während für die  $\eta^1$ -koordinierten  $\pi$ -Säurekomplexe eine pyramidale Verzerrung mit *trans*-S-Mo-S-Winkeln von 173.8(1)–175.7(1)° beobachtet wird, wobei das Mo-Atom in Richtung der Ring-C-Atome aus der Ebene durch die vier S-Atome abweicht. Eine derartige tetraedrische Verzerrung in **1** kann zu einer Verstärkung der d<sub>π</sub>-p<sub>π</sub>-Wechselwirkung zwischen dem Mo-Atom und der C=N-Bindung des auf der sterisch nicht überladenen Seite befindlichen axialen PhNCO-Liganden führen. Tatsächlich ergeben Extended-Hückel-MO-Rechnungen an der Modellverbindung **A** mit den beobachteten *trans*-S-Mo-S-Winkeln von



**1** eine um 13.3 kcal mol<sup>-1</sup> niedrigere Gesamtenergie als die pyramidal verzerrte Struktur mit *trans*-S-Mo-S-Winkeln von 175°<sup>[11]</sup>.

Übergangsmetallkomplexe mit Organoisocyanat-Liganden sind als Zwischenstufen in metallinduzierten Umwandlungen von Isocyanaten von großem Interesse<sup>[13a]</sup>. Strukturell charakterisiert wurden bisher jedoch nur mehrkernige Komplexe mit verbrückenden Isocyanat-Liganden<sup>[13a]</sup> wie  $[\{\text{U}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_3\}_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-O},\eta^2\text{-C,N-PhNCO})]$ <sup>[13b]</sup> und  $[\text{W}_2(\text{OCCMe}_3)_6(\mu\text{-}\eta^2\text{-O,C},\eta^2\text{-C,N-PhNCO})]$ <sup>[13c]</sup>. Darüber hinaus gibt es bisher mit  $[\text{Mo}(\eta^2\text{-PhNCO})_2(\text{dppe})_2]$ <sup>[13d]</sup> (dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) und dem oben erwähnten Diwolframkomplex nur zwei Beispiele für eine ( $\eta^2\text{-C=O}$ )-Koordination, wobei die Bindungsweise im ersten Komplex nur anhand IR-spektroskopischer Daten abgeleitet wurde. **1** ist das erste Beispiel eines gut charakterisierten einkernigen Bis(organoisocyanat)-Komplexes mit ( $\eta^2\text{-C=O}$ )- und (-C=N)-Koordination.

Welches sind die Gründe für diese neuartige Differenzierung zwischen C=O- und C=N-Bindungen in PhNC an stereochemisch unterschiedlichen axialen Positionen in **1**? Angesichts der leichten Verzerrung des MoS<sub>4</sub>-Gerüsts in Richtung Tetraeder sollten elektronische Faktoren bei der Festlegung der Koordinationsweise in den axialen Positionen keine entscheidende Rolle spielen. Dies wird durch Extended-Hückel-MO-Rechnungen an den vier möglichen Isomeren **A–D** einer Modellverbindung für **1** bestätigt (im Falle von **A** und **B** stehe der HNCO-Ligand in der sterisch überladenen



axialen Position in der ersten runden Klammer). Die berechneten relativen Gesamtenergien betragen 0, 0.4, 4.4 und – 3.6 kcal mol<sup>-1</sup><sup>[11]</sup>. Obwohl der Energieunterschied zwischen den Isomeren mit der Ligandenanordnung ( $\eta^2\text{-O,C-HNCO})(\eta^2\text{-C,N-HNCO})$  und ( $\eta^2\text{-C,N-HNCO})_2$  klein ist, stimmen die Rechnungen mit der beobachteten Struktur nicht überein.

Als nächstes haben wir den sterischen Faktor bei der Unterscheidung von zwei Funktionalitäten von PhNCO mit Molekülmechanik-Rechnungen untersucht<sup>[14]</sup>. Die energetisch günstigste Struktur von **1**, die gut mit der röntgenographisch ermittelten in Einklang steht<sup>[17]</sup>, hat insgesamt eine um 12.3 kcal mol<sup>-1</sup> geringere Spannungsenergie als **1'**. Die hohe Spannungsenergie dieser Verbindung resultiert vermutlich aus den abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den axialen Wasserstoffatomen der CH<sub>2</sub>-Gruppen des Makrocyclus und dem ( $\eta^2\text{-C,N-PhNCO}$ )-Liganden in der sterisch überladenen axialen Position. Um diese sterische Abstoßung so weit wie möglich zu reduzieren, müßten beide *trans*-S-Mo-S-Vektoren in Richtung der sterisch nicht, überladenen Position abgelenkt werden. Tatsächlich ist in **1'** der Winkel S(5)-Mo-S(13) (161.7°) spitzer und der Winkel S(1)-Mo-S(9) (175.0°) stumpfer als die entsprechenden Winkel in **1**, die bereits zuvor diskutiert wurden. Folglich kommt die Differenzierung zwischen C=O- und C=N-Bindungen in PhNCO in den axialen Positionen eher über sterische Kontrolle als aufgrund von elektronischen Effekten zustande.

Da der einem axialen Liganden in der sterisch überladenen Position zur Verfügung stehende Raum über die Ringgröße der *syn*-Thiokronenether variiert werden kann<sup>[2]</sup>, sollte man auf der Basis der hier vorliegenden Ergebnisse bald in der Lage sein, Thiokronenether-Komplexe als Wirtverbindungen bei der molekularen Erkennung durch Koordination an ein Metallzentrum einzusetzen.

Eingegangen am 28. Februar 1991 [Z 4464]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 134782-40-4; **1** · Me<sub>2</sub>CO, 134876-95-2; **A**, 134815-61-5; *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(*syn*-Me<sub>8</sub>[16]anS<sub>4</sub>)], 115117-29-8; PhNCO, 103-71-9.

- [1] a) T. Yoshida, T. Adachi, T. Ueda, *Pure Appl. Chem.* **62** (1990) 112; b) T. Yoshida, T. Adachi, M. Kaminaka, T. Ueda, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4872; c) T. Adachi, N. Sakaki, T. Ueda, M. Kaminaka, T. Yoshida, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1320.
- [2] T. Yoshida, T. Adachi, T. Ueda, T. Tanaka, F. Goto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 342.
- [3] Gelbe Kristalle (aus Me<sub>2</sub>CO), Fp = 160–168 °C (Zers.). Korrekte C,H,N-Analyse für **1** · Me<sub>2</sub>CO. IR (Nujol):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1702\text{ s (C=O)}$ , 1570 vs (C=N); die  $\nu(\text{C=O})$ -Banden von  $\eta^2\text{-C,N-PhNCO}$  und dem Lösungsmittel Me<sub>2</sub>CO erscheinen zufällig bei gleicher Wellenzahl, da das Rohprodukt ebenfalls die Bande bei 1702 cm<sup>-1</sup> aufweist. <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol, 30 °C):  $\delta = 0.78$  (s, 6H, Me), 1.01 (s, 6H, Me), 1.93 (b, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.0 (b, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.28 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, *m*-Ph), 7.38 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, *m*-Ph), 7.81 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, *o*-Ph), 8.17 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, *o*-Ph); die Signale der *p*-Phenylprotonen überlagern mit denen von [D<sub>8</sub>]Toluol.
- [4] Kristalldaten von **1**: C<sub>34</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>4</sub>Mo · Me<sub>2</sub>CO, monoklin, Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*c*, *a* = 14.214(6), *b* = 13.727(4), *c* = 23.080(15) Å,  $\beta = 119.33(4)^\circ$ , *V* = 3926(4) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $\rho_{\text{bez.}} = 1.355 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.7 \text{ cm}^{-1}$ , Rigaku AFC-6-Diffraktometer. 6861 unabhängige Reflexe ( $3 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ), davon 3182 mit  $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$ , die zur Strukturverfeinerung herangezogen wurden:  $R(R_w) = 0.069(0.064)$  ( $w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0.0002(F_0^2)$ ), GOF = 1.51. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55338, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- [5] E. Carmona, J. M. Marine, M. L. Poveda, J. L. Atwood, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3014.
- [6] R. Alvarez, E. Carmona, J. M. Marin, M. L. Poveda, E. G. Puebla, A. Monge, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2286.
- [7] a) C. Bachmann, J. Demuynck, A. Veillard, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2366. b) E. S. Marcos, R. Caballol, G. Trirquier, J.-C. Barthelat, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2373.
- [8] T. Yoshida et al., unveröffentlicht.
- [9] R. D. Adams, D. F. Chodosh, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 41.

- [10] T. Yoshida, T. Adachi, T. Ueda, M. Watanabe, M. Kaminaka, T. Higuchi, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1171.
- [11] Die Werte für  $H_{ij}$  und die Orbitalexponenten für das Mo-Atom stammen aus [12], die für H, N, O und S sind Standardwerte. Die Bindungsparameter der  $[\text{Mo}(\eta^2\text{-O-C-HNCO})]$ - und  $[\text{Mo}(\eta^2\text{-C,N-HNCO})]$ -Einheiten sowie der  $[\text{Mo}(\eta^2\text{-syn-(SH}_2)_4)]$ -Einheit entsprechen den für 1 gefundenen. Der Einfluß der Deformation des  $\text{MoS}_4$ -Gerüsts auf die Gesamtenergie wurde unter Erhaltung aller oben genannter Bindungsparameter, ausgenommen den Winkeln *trans*-S-Mo-S, untersucht.
- [12] P. Kubacek, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4320.
- [13] a) P. Braunstein, D. Nobel, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1927, zit. Lit.; b) J. G. Brennan, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 514; c) F. A. Cotton, E. S. Shamshoum, *ibid.* 107 (1985) 4662; d) F. Minzoi, C. Pelizzi, G. Predieri, *J. Organomet. Chem.* 231 (1982) C6.
- [14] Molekülmechanik-Rechnungen wurden mit Hilfe von MOLBD3 nach Boyd durchgeführt [15]. Dehnungs-, Biegungs- und Drehparameter, an denen das Mo-Atom und NCO-Fragmente beteiligt sind, wurden durch Anpassung der energetisch günstigsten Struktur von 1 an die kristallographisch ermittelte Struktur von 1 bestimmt. Nichtbindende Parameter für Mo wurden nach der Methode von Allinger abgeschätzt [16]. Die anderen Wechselwirkungsparameter basieren auf den Werten von Allinger [16]. Die Anfangskoordinaten für die Verfeinerung wurden von den Kristallstruktur-Koordinaten von 1 übernommen, ausgenommen der Werte für den auf der sterisch überladenen Seite liegenden  $(\eta^2\text{-C,N-PhNCO})$ -Liganden in 1', die von denen von 1 durch Anwendung der  $S_4$ -Symmetrioperation abgeleitet wurden. Die Gesamtspannungsenergien von 1 und 1' betragen 61.7 bzw. 74.0 kcal mol<sup>-1</sup>.
- [15] R. H. Boyd, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 2573.
- [16] N. L. Allinger, *Adv. Phys. Org. Chem.* 13 (1976) 1.
- [17] Die durchschnittlichen Abweichungen  $\delta$  der Bindungslängen und -winkel wurden aus den Gleichungen (a) und (b) abgeschätzt [18] und betragen 0.025 Å bzw. 1.4°.

$$\delta = 1/N \left\{ \sum_{i=1}^N |r_i(\text{obs}) - r_i(\text{calc})| \right\} \quad (\text{a})$$

$$\delta = 1/N \left\{ \sum_{i=1}^N |\theta_i(\text{obs}) - \theta_i(\text{calc})| \right\} \quad (\text{b})$$

- [18] J. A. Deiters, J. C. Gallucci, T. E. Clark, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5461.

## Synthese und Struktur des Pentaaisopropylcyclopentadienyl-Radikals\*\*

Von Helmut Sitzmann\* und Roland Boese

C-Radikale sind ein wichtiges und umfangreiches Teilgebiet der Organischen Chemie. Über Cyclopentadienyl-Radikale ist jedoch überraschend wenig bekannt<sup>[1]</sup>: Die bis auf die Pentaarylderivate<sup>[2a-d]</sup> sehr instabilen  $\text{C}_5\text{R}_5$ -Radikale mit R = Halogen<sup>[2e]</sup>,  $\text{CH}_3$ <sup>[2f]</sup>, H, D<sup>[1, 2g]</sup> und  $\text{COOMe}$ <sup>[1]</sup> wurden bislang ausschließlich durch ESR-<sup>[2b, d, e, f]</sup>, Elektron-Kern-Doppelresonanz(ENDOR)-<sup>[2c]</sup>, UV-<sup>[2b, d]</sup> und laserinduzierte Fluoreszenz(LIF)-Spektroskopie<sup>[2g]</sup> in Lösung<sup>[2e, d, f]</sup>, Gasphase<sup>[2g]</sup> oder Matrix<sup>[2e]</sup> charakterisiert.

Aus Pentaaisopropylcyclopentadienylatrium<sup>[3]</sup> und  $\text{FeCl}_2$  bildet sich in THF bei  $-75^\circ\text{C}$  (16 h) und  $-35^\circ\text{C}$  (12 h) das Pentaaisopropylcyclopentadienyl-Radikal 1. Gelbgrüne, extrem luftempfindliche Kristalle von 1 sublimieren bei ca.  $75^\circ\text{C}/10^{-3}$  mbar, sind bis mindestens  $130^\circ\text{C}$  stabil und lösen sich z. B. in Pentan, Toluol, Diethylether und THF. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum<sup>[4]</sup> einer bei  $60^\circ\text{C}$  gesättigten Lösung von 1 zeigt für die Methyl- und Methinprotonen je ein breites Signal im Integralverhältnis 6:1. Erwärmt man auf  $100^\circ\text{C}$ ,

verschiebt sich das Signal der Methylprotonen von  $\delta = 22.0$  nach  $\delta = 19.4$ , wobei sich die Halbwertsbreite von 1700 auf 1400 Hz verringert, und das Signal der Methinprotonen von  $\delta = 13.5$  nach  $\delta = 14.5$ , wobei sich die Halbwertsbreite von 850 auf über 1100 Hz erhöht. Beim Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur kristallisiert 1 unverändert wieder aus.

Im ESR-Spektrum (Bruker ESP 300) einer Toluol-Lösung von 1 tritt bei Raumtemperatur ein breites Singulett auf, welches bei 190 K durch Hyperfeinkopplung zu einem Multiplett mit 20 beobachteten Linien aufgespalten wird. Die Kopplungskonstanten von 0.16 G (Methin-H) und 0.32 G (Methyl-H) wurden durch Spektrensimulation ermittelt. Der g-Wert von 2.0025 unterscheidet sich im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht von dem des Elektrons ( $g = 2.0027$ ). Die im Vergleich zu den Methylprotonen des  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Radikals (6.4 G) kleine Hyperfeinkopplungskonstante der Methinprotonen von 1 rührt vermutlich daher, daß bei 190 K das Methinproton in der Fünfringebene liegt und damit der Winkel  $\theta$  zwischen dem  $\pi$ -Elektronensystem der Ring-C-Atome und der Methin-C-H-Bindung  $90^\circ$  beträgt. Da diese Kopplung bis auf ein additives Inkrement proportional  $\cos^2\theta$  ist<sup>[5]</sup>, entspricht ihr geringer Betrag der Erwartung.

Im EI-Massenspektrum von 1 treten zusätzlich zum Molekülpeak ( $m/z$  275.3), welcher weder im Massenspektrum von 1,2,3,4,5-Pentaaisopropylcyclopentadien noch in dem von Tetraaisopropylcyclopentadienon 2 beobachtet wird, sauerstoffhaltige Fragmente auf<sup>[6]</sup>, darunter auch der Molekülpeak von 2. Spektroskopische Daten<sup>[17]</sup> und die Kristallstruktur von 2<sup>[18]</sup> liegen vor.

1 ist das erste Cyclopentadienyl-Radikal, das durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte<sup>[7]</sup>. Die Isopropylgruppen sind, wie aus dynamischen NMR-Untersuchungen an  $[(\text{C}_5\text{Pr}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ <sup>[8]</sup> und  $[(\text{C}_5\text{Pr}_5)\text{CoCp}]$ <sup>[9]</sup> und der Kristallstruktur von Hexaisopropylbenzol<sup>[10]</sup> bereits bekannt, schaufelradähnlich um die Fünfringe und den Sechsring herum angeordnet. Im Kristall sind die Gitterplätze zur Hälfte durch Radikale mit gegenläufiger Anordnung der Isopropylgruppen besetzt, wie durch Strukturbestimmungen an drei verschiedenen Kristallen, teils bei höherer Meßtemperatur, bestätigt wird. Überstrukturreflexe waren nicht erkennbar. Die kristallographische Spiegelebene durch C1, C5 und C6 senkrecht zum Fünfring (Abb. 1) kommt durch Mittelung über diese Fehlordnung zustande (vgl. <sup>[10]</sup>). Die anisotropen Versetzungsfaktoren (ADPs) besonders der Ring-C-Atome resultieren aus der Überlagerung der gegenläufig orientierten Ringe (Abb. 2).

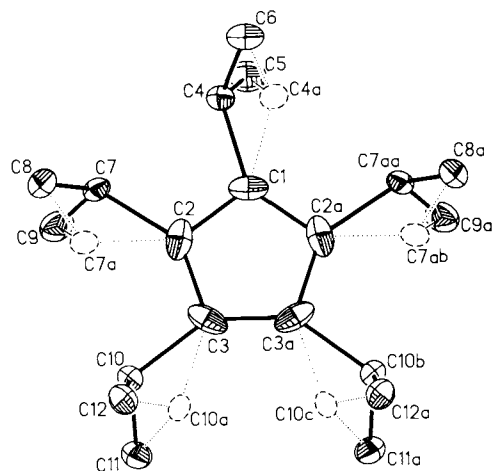


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall. Wichtige Bindungslängen und -winkel siehe Text. Die gestrichelt eingezeichneten Bindungen und Atome deuten das Radikal mit gegenläufiger Anordnung der Isopropylgruppen an.

[\*] Dr. H. Sitzmann  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern  
Dr. R. Boese  
Institut für Anorganische Chemie der  
Universität-Gesamthochschule Essen

[\*\*] Frau Dipl.-Chem. H. Slodzyk danke ich für Massenspektren und Herrn Dipl.-Chem. G. Heckmann für ESR-Spektren. Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. O. J. Scherer für sein reges Interesse und für seine wertvollen Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit.