

- [4] T. J. Pritchett, R. Brossmer, U. Rose, J. C. Paulson, *Virology* **1987**, *160*, 502; T. J. Pritchett, J. C. Paulson, *J. Biol. Chem.* **1989**, *264*, 9850.
- [5] Y. Suzuki, Y. Nagao, H. Kato, T. Suzuki, M. Matsumoto, J. Murayama, *Biochim. Biophys. Acta* **1987**, *903*, 417.
- [6] G. Herrler, R. Rott, H.-D. Klenk, H.-P. Müller, A. K. Shukla, R. Schauer, *EMBO J.* **1985**, *4*, 1503.
- [7] G. Herrler, I. Dürkop, H. Brecht, H.-D. Klenk, *J. Gen. Virol.* **1988**, *69*, 839.
- [8] R. Roy, C. A. Laferriere, A. Gamian, H. J. Jennings, *J. Carbohydr. Chem.* **1987**, *6*, 161; R. Roy, C. A. Laferriere, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 2045.
- [9] R. Roy, C. A. Laferriere, *Carbohydr. Res.* **1988**, *177*, C1; R. Roy, C. A. Laferriere, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, *1709*.
- [10] A. Gamian, M. Chomik, C. A. Laferriere, R. Roy, *Can. J. Microbiol.* **1991**, *37*, 233.
- [11] M. N. Matrosova, L. V. Mochalova, V. P. Marinina, N. E. Byramova, N. V. Bovin, *FEBS Lett.* **1990**, *272*, 209; A. Spaltenstein, G. M. Witherides, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 686; N. E. Byramova, L. V. Mochalova, J. M. Belyanchikov, M. N. Matrosova, N. V. Bovin, *J. Carbohydr. Chem.* **1991**, *10*, 691.
- [12] G. D. Glick, J. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4701; S. Sabesan, J. O. Duus, P. Domaille, S. Kelm, J. C. Paulson, *ibid.* **1991**, *113*, 5865.
- [13] a) R. Roy, F. D. Tropper, T. Morrison, J. Boratyński, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, *536*; b) R. Roy, C. A. Laferriere, *ibid.* **1990**, *1709*; c) R. Roy, F. D. Tropper, A. Romanowska, *Bioconjugate Chem.* **1992**, *3*, 256.
- [14] R. Kuhn, P. Lutz, D. L. McDonald, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 611.
- [15] Alle neuen Verbindungen wurden elementaranalytisch (C, H, N, S) und NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Siehe auch Tabelle 1.
- [16] S. Kelm, J. C. Paulson, U. Rose, R. Brossmer, W. Schmid, B. P. Bandgar, E. Schreiner, M. Hartmann, E. Zbiral, *Eur. J. Biochem.* **1992**, *205*, 147.
- [17] H. Ogura, K. Furukata, S. Sato, K. Anazawa, M. Itoh, Y. Shitorii, *Carbohydr. Res.* **1987**, *167*, 77.
- [18] G. Zimmer, G. Reuter, R. Schauer, *Eur. J. Biochem.* **1992**, *204*, 209.
- [19] R. Schauer, G. Reuter, S. Stoll, F. Posadas del Rio, G. Herrler, H.-D. Klenk, *Biol. Chem. Hoppe-Seyler* **1988**, *369*, 1121.

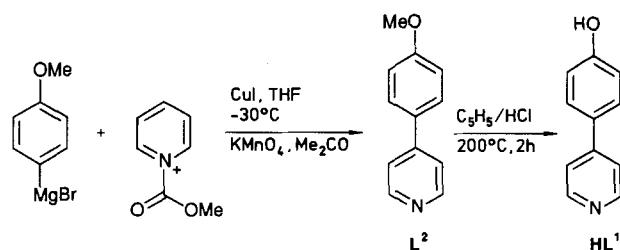
Ein- und zweikernige Molybdänkomplexe von 4-(4-Hydroxyphenyl)pyridin: Metall-Metall-Wechselwirkungen über einen asymmetrischen verbrückenden Liganden**

Von Amitava Das, John C. Jeffery, John P. Maher,
Jon A. McCleverty*, Erik Schatz, Michael D. Ward*
und Gerd Wollermann

Zweikernkomplexe mit einem ungesättigten verbrückenden Liganden interessieren im Hinblick auf die intramolekulare Übertragung von Elektronen in gemischtvalenten Systemen^[11] und die magnetischen Wechselwirkungen zwischen paramagnetischen Zentren. Der am intensivsten untersuchte Komplex dieser Art ist das Creutz-Taube-Ion^[12]; in neuerer Zeit wurde 4,4'-Bipyridin-verbrückten Zweikernkomplexen viel Aufmerksamkeit zuteil^[13]. So wurde beispielsweise über die Synthese des symmetrischen Zweikernkomplexes $[\{Mo(NO)L^*Cl\}_2(\mu\text{-bpy})]$ [$L^* = \text{Tris}(3,5\text{-dimethylpyrazolyl})\text{hydroborat}$, bpy = 4,4'-Bipyridin] berichtet^[14], in dem eine starke elektronische Kopplung zwischen den $[Mo(NO)L^*Cl]$ -Einheiten einen Unterschied von 765 mV zwischen den Reduktionen des ersten und des zweiten Metallzentrums verursacht; ESR-spektroskopische Messungen zeigten bei Raumtemperatur einen raschen Platzwechsel der beiden ungepaarten Elektronen. Wir berichten nun über die Synthese sowie die elektronischen und ESR-spektroskopischen Eigenschaften asymmetrischer gemisch- (17VE-16VE) und homovalenter (17VE-17VE) (VE = Valenzelektronen)

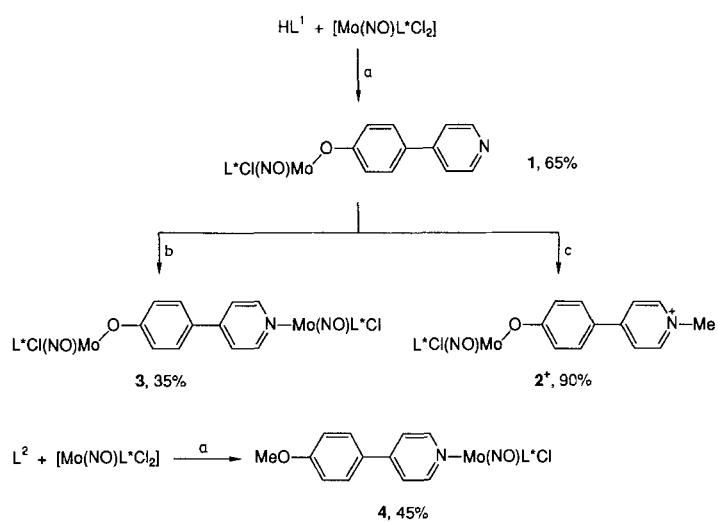
Molybdänkomplexe, die eine 4-(4-Hydroxyphenyl)pyridin-Brücke enthalten.

Der Edukt- und Vergleichsligand L^2 wurde ausgehend von bekannten Vorschriften^[5] erhalten^[6, 7] und mit Pyridiniumchlorid^[8] zu HL^1 demethyliert (Schema 1). Die Synthe-



Schema 1. Synthese der Liganden L^2 [6] und HL^1 .

sen der Komplexe sind in Schema 2 zusammengefaßt^[7]. Die Reaktion von $[MoL^*(NO)Cl_2]$ mit HL^1 ergibt den Komplex 1, in dem die Phenoxygruppe an das 16VE-Mo-Zentrum gebunden ist und die Pyridylgruppe frei steht. Diese Reaktion wird offensichtlich durch den Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten von anionischer Phenolat- und neutraler Pyridineinheit gegenüber der elektronisch ungesättigten Verbindung $[Mo(NO)L^*Cl_2]$ bestimmt. Eine Bindung des Pyridylrestes an das Molybdän konnte nur erreicht werden, wenn die Phenoxygruppe, wie in L^2 , geschützt ist; so lieferte die Reaktion von $[Mo(NO)L^*Cl_2]$ mit L^2 den Komplex 4, der eine freie Methoxyphenylgruppe aufweist. Es handelt sich bei 4 um einen 17VE-Komplex, d. h. die Anknüpfung des Pyridylliganden geht mit einer Ein-Elektronen-Reduktion des Molybdänzentrums wahrscheinlich durch Et_3N einher, von dem bekannt ist, daß es als hydridisches Reduktionsmittel auftritt^[9].



Schema 2. Synthese der Komplexe 1-4 in N_2 -Atmosphäre. a) Toluol, Et_3N , 4 h Rückfluß; b) $[Mo(NO)L^*Cl_2]$, Toluol, Et_3N , 6 h Rückfluß; c) MeI , CH_2Cl_2 , 18 h Rückfluß.

Die Methylierung der freien Pyridylgruppe in 1 ergab 2^+ , das als PF_6^- -Salz isoliert wurde. Die elektrochemischen Daten (Tabelle 1) zeigen, daß die Reduktion des Metallzentrums durch die N-Methylierung der freien Pyridylgruppe um 120 mV anodisch verschoben wird. Dies ist ein auffälliger Unterschied zum Verhalten von Polypyridinruthenium(II)-Komplexen mit 4,4'-Bipyridyl-Einheiten, in denen die

[*] Prof. J. A. McCleverty, Dr. M. D. Ward, Dr. A. Das, Dr. J. C. Jeffery, Dr. J. P. Maher, E. Schatz, G. Wollermann
School of Chemistry
Cantock's Close, GB-Bristol BS8 1TS (Großbritannien)

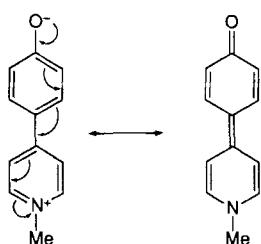
[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council unter anderem durch ein Postdoktorandenstipendium für A.D. und Mittel für ein ESR-Spektrometer gefördert.

Tabelle 1. Elektrochemische und ESR-Daten der neuen Komplexe.

	Elektrochemische Prozesse [a]		ESR-Parameter	
	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	g [b]	Hyperfeinaufspaltung [mT]
1	-0.70 (75) [c]	-	-	-
1 ⁻ [d]	-	-	1.969	5.1
2 ⁺	-0.58 (80) [c] -1.85 (100) [e]	-	-	-
2 [d]	-	-	1.971	5.1
3	-0.65 (90) [c] -2.00 (180) [g]	+ 0.12 (80) [f] -2.00 (180) [g]	1.979	4.9
3 ⁻ [d]	-	-	1.973	2.6
4	-	+ 0.11 (70) [f] -1.87 (100) [g]	1.978	5.0

[a] Potentiale in V, gemessen gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium, Potentialunterschiede [mV] in Klammern. Die elektrochemischen Messungen wurden mit platiniertem Platindraht als Arbeits- und Hilfselektrode und einer gesättigten Kalomelektrode als Referenzelektrode in einer 0.1 M Lösung von $(Bu_4N)PF_6$ in Dichlormethan durchgeführt. In allen Fällen diente Ferrocen als interne Referenz. [b] Mittelwert des g -Faktors. [c] Potentiale für die 16VE-17VE-Reduktion der $[Mo(NO)L^*Cl(\text{phenolat})]$ -Einheit. [d] 17VE-Komplex, erhalten durch in-situ-Reduktion des 16VE-Eduktkomplexes mit Cobaltocen. [e] Potentiale für die Reduktion der Methylpyridinium-Einheit. [f] Potentiale für die 17VE-16VE-Oxidation der $[Mo(NO)L^*Cl(\text{pyridyl})]$ -Einheit. [g] Potentiale für die 17VE-18VE-Reduktion der $[Mo(NO)L^*Cl(\text{pyridyl})]$ -Einheit.

N-Methylierung der freien Pyridylgruppen einer anodischen Verschiebung der Ru^{II}/Ru^{III} -Redoxpaare um nur 20 mV pro Methylpyridiniumgruppe bewirkt^[10]. Die starke Wechselwirkung in **2**⁺ kann auf eine Ladungsrekombination im deprotonierten, methylierten Liganden zurückgeführt werden, die eine chinoide Struktur zur Folge hat (Abb. 1). Dies schränkt die freie Drehbarkeit um die zentrale C-C-Bindung des Liganden, die normalerweise typisch für Biphenyle ist, ein, fördert eine planare Konformation, vermindert durch Entfernung der negativen Ladung des Phenolats die Elektronendichte am Metallzentrum und erleichtert dadurch die 16VE-17VE-Reduktion.

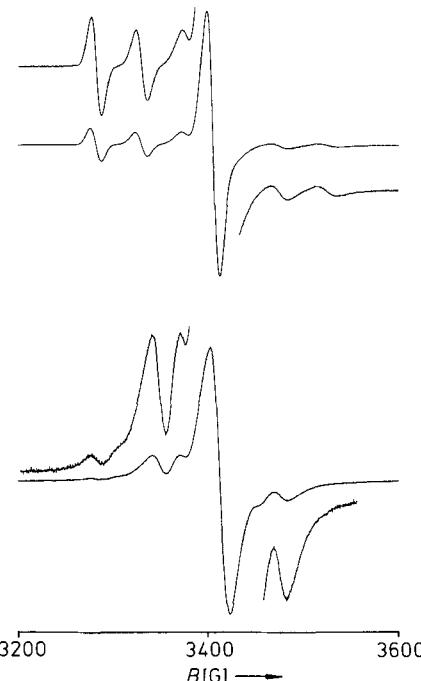
Abb. 1. Resonanzstrukturen des deprotonierten, *N*-methylierten Liganden HL^1 .

1 reagiert mit weiterem $[Mo(NO)L^*Cl_2]$ zu dem gemischtvalenten Komplex **3**^[11], in dem das N-koordinierte Molybdänatom 17 und das O-koordinierte 16 Valenzelektronen aufweist, d.h. auch hier geht die Addition an die Pyridylgruppe mit einer Reduktion des Molybdänzentrums einher. Elektrochemische Messungen (Tabelle 1) bestätigen das Vorhandensein einer elektronischen Wechselwirkung zwischen den beiden Metallzentren: Während der Unterschied zwischen den Reduktionen der Metallzentren in **1** und **4** 1.17 V beträgt, ist er in **3** 1.35 V, das bedeutet eine Zunahme um 180 mV. Dies mag wiederum durch einen Beitrag der Chinonform zur Struktur des verbrückenden Liganden, der zu einer Verminderung der Elektronendichte am Sauerstoff- und zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Stickstoff-

ende führt, erklärt werden. Dieser Beitrag ist in **3** vermutlich größer als in **1**, da das in der Chinonstruktur elektronenreiche Pyridyl-N-Atom durch Anknüpfung an ein 17VE-Mo-Zentrum stabilisiert wird; auf diese Weise fungiert die Pyridylgruppe hier eher als π -Donor denn als π -Acceptor, als der sie gewöhnlich auftritt.

Die ESR-Spektren von **4** und den reduzierten Komplexen **1**⁻ und **2** zeigen Hyperfeinkopplungskonstanten für die Kopplung an ein einziges Molybdänzentrum von etwa 5.0 mT (Tabelle 1). Die Kopplungskonstante von **3** hat einen ähnlichen Wert und belegt damit, daß sich das ungepaarte Elektron ausschließlich am Pyridyl-koordinierten Molybdänzentrum befindet, was zu erwarten ist, wenn man den Unterschied in den 16VE-17VE-Redoxniveaus der beiden Molybdänatome betrachtet. Die Lokalisierung des ungepaarten Elektrons in **3** wird durch die Tatsache bestätigt, daß der g -Wert von **3** (1.979) mit demjenigen von **4** (1.978) so gut wie identisch ist.

Die Einelektronenreduktion von **3** mit Cobaltocen ergibt die 17VE-17VE-Spezies **3**⁻, ein Diradikal mit einem Unterschied in den Redoxpotentialen der beiden Elektronen von 0.77 V. Trotz dieses Energieunterschieds zeigt das ESR-Spektrum (Abb. 2) auf der ESR-Zeitskala einen Wechsel vom Zustand lokalisierte zu dem delokalisierte Elektronen an: Bei einem g -Wert von 1.973, der in der Mitte zwischen den Werten der einkernigen Komponenten **1**⁻ und **4** ($g = 1.969$ bzw. 1.978) liegt, registriert man ein einziges Signal. Dies setzt die untere Grenze der Elektronenaus-

Abb. 2. Raumtemperatur-ESR-Spektren von **3** und **3**⁻.

tauschgeschwindigkeit auf 4×10^7 Hz fest^[12], ein plausibler Wert, wenn man bedenkt, daß Untersuchungen des Elektronentransfers über gesättigte Kohlenwasserstoffbrücken Geschwindigkeitskonstanten im Bereich von 10^6 bis 10^9 s⁻¹ ergaben^[13]. Auch die Hyperfeinaufspaltung ist auf 2.6 mT halbiert. Dies bestätigt, daß wie bei $[(Mo(NO)L^*Cl)_2(\mu\text{-bpy})]$ ^[14] ein schneller Austausch der Elektronen zwischen den beiden Metallzentren mit $|J| \gg A_0$ ($|J|$ = Austauschintegral, A_0 = Hyperfeinwechselwirkung) stattfindet^[14]; in solchen

Fällen wird für die Hyperfeinaufspaltung ein Wert von $0.5(A_0/g\beta)$ vorausgesagt, d.h. die Hälfte des Wertes, der in den Spektren der einkernigen Komponenten ermittelt wird. Weder bei Raumtemperatur noch bei 77 K wurde ein Signal bei halber Feldstärke registriert, was man vermutlich auf den Abstand zwischen den beiden Metallzentren zurückführen kann^[14]. Obwohl der Komplex asymmetrisch ist, gibt es für den Austausch der Elektronen keine Energiebarriere, die von der Reorganisation der Koordinationssphären der Metallzentren herrührte, da beide vor und nach jedem Austausch 17 Valenzelektronen besitzen. Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel eines schnellen Austauschs in einem asymmetrischen Diradikal mit zwei Metallzentren.

Die Struktur von **4** im Kristall ist in Abbildung 3 dargestellt^[15]. Die Koordinationsgeometrie ist annähernd oktaedrisch. Das interessanteste Merkmal ist, daß die aromatischen Ringe von L^2 mit einem Diederwinkel von 5° nahezu coplanar sind. Im Gegensatz dazu betragen im isoelektronischen Komplex $[\text{Mo}(\text{NO})\text{L}^*(\text{ppy})_2]^+$ (ppy = 4-Phenylpyridin, das Analogon zu L^2 ohne die elektronenschiebende Methoxygruppe) die Torsionswinkel zwischen den Ringen 30 und 41°^[18]. Dies paßt zu unserer Ansicht, daß die Plana-

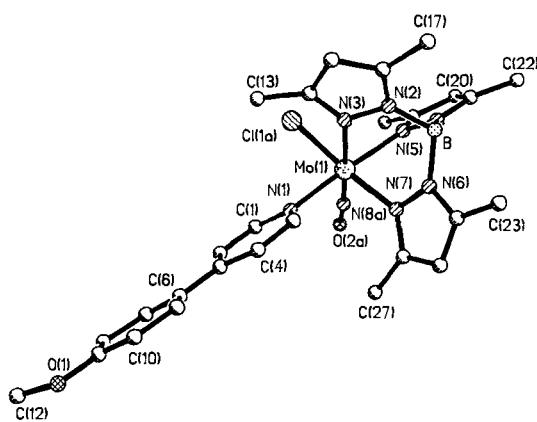


Abb. 3. Molekülstruktur von **4**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo(1)-Cl(1a) 2.432(6), Mo(1)-N(8a) 1.85(2), Mo(1)-N(1) 2.204(5), Mo(1)-N(3) 2.246(5), Mo(1)-N(5) 2.163(5), Mo(1)-N(7) 2.196(5); N(1)-Mo(1)-N(7) 87.4(2), N(1)-Mo(1)-N(3) 86.9(2), N(8a)-Mo(1)-N(1) 92.0(6), Cl(1a)-Mo(1)-N(1) 93.6(2), Cl(1a)-Mo(1)-N(8a) 91.2(6), Cl(1a)-Mo(1)-N(3) 89.7(2), Cl(1a)-Mo(1)-N(5) 95.4(2), N(8a)-Mo(1)-N(5) 96.5(6), N(8a)-Mo(1)-N(7) 94.4(6).

rität von L^2 in **4** und von L^1 in den anderen Komplexen von einem partiell chinoiden Charakter herröhrt, obwohl die Länge der zentralen C-C-Bindung in **4** [1.476(9) Å] nahezu dem Durchschnittswert für Biphenyl-artige Strukturen entspricht^[19] und sich nicht merklich von der der entsprechenden Bindungen in $[\text{Mo}(\text{NO})\text{L}^*(\text{ppy})_2]^+$ (1.430(15) und 1.497(13) Å) unterscheidet. Es sollte angemerkt werden, daß das häufige Argument, eine nahezu planare Anordnung in den Kristallstrukturen von Biphenyl-artigen Verbindungen sei günstigen Schichtwechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringen zuzuschreiben^[19], auf **4** nicht anwendbar zu sein scheint: Die aromatischen Ringe sind keinen anderen Gruppen besonders dicht benachbart; daher ist es wenig wahrscheinlich, daß der Ligand durch Packungseffekte im Kristall in die Planarität gezwungen wird.

Eingegangen am 30. Juni 1992 [Z 5440]

CAS-Registry-Nummern:

1, 144018-72-4; **1**⁻, 144018-79-1; **2**, 144018-77-9; **2**⁺PF₆⁻, 144018-74-6; 3, 144018-75-7; **3**⁻, 144018-78-0; **4**, 144018-76-8; 4·CH₂Cl₂, 144018-80-4; HL¹, 77409-99-5; L^2 , 5938-16-9; [MoL^{*}(NO)Cl₂], 24981-81-5; 4-Bromanisol, 104-92-7; Methylchlorformiat, 79-22-1; Pyridin, 110-86-1.

- [1] N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391.
- [2] C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 1.
- [3] D. J. Salmon, M. J. Powers, R. W. Callahan, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 894; J. E. Sutton, H. Taube, *ibid.* **1981**, *20*, 3125; M. M. Zulu, A. J. Lees, *ibid.* **1989**, *28*, 85; A. J. Downard, G. E. Honey, L. F. Phillips, P. J. Steel, *ibid.* **1991**, *30*, 2259; R. L. Blackbourn, J. T. Hupp, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2817; B. L. Loeb, G. A. Neyhart, L. A. Worf, E. Danielson, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *ibid.* **1989**, *93*, 717; E. C. Constable, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1405.
- [4] S. L. W. McWhinnie, C. J. Jones, J. A. McCleverty, D. Collison, F. E. Mabbs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 940.
- [5] D. L. Comins, A. H. Abdullah, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4375.
- [6] Synthese von L^2 : In einer N₂-Atmosphäre wurde zu einer eisgekühlten Suspension von wasserfreiem CuI (0.1 g, 0.53 mmol) und wasserfreiem Pyridin (1.19 g, 15 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF, 25 cm³) unter Röhren Methylchlorformiat (0.95 g, 10 mmol) zugefügt; es entstand ein weißer Niederschlag. Die Mischung wurde auf -30°C gekühlt, und eine Lösung der Grignard-Verbindung aus 4-Bromanisol (2.06 g, 11 mmol) und Magnesiumspänen (0.34 g, 14 mmol) in THF (20 cm³) wurde während 15 min tropfenweise zugefügt. Das Röhren wurde 15 min bei -30°C und 1 h bei Raumtemperatur fortgesetzt. Nach der Hydrolyse mit wäßrigem NH₄Cl wurde das primär gebildete Dihydropyridinderivat mit Ether extrahiert, konzentriert und mit KMnO₄ in Aceton bei 0°C rearomatisiert. L^2 wurde nach Chromatographie an Aluminiumoxid (Laufmittel CH₂Cl₂) in 65% Ausbeute als weißer Feststoff erhalten.
- [7] Alle neuen Verbindungen ergaben zufriedenstellende Elementaranalysen. Daten für HL¹: Fp = 250–252°C. ¹H-NMR (270 MHz, CD₃OD, TMS): δ = 6.91 (d, J = 8.6 Hz, 2H; Phenyl-H², -H⁶), 7.63 (d, J = 8.6 Hz, 2H; Phenyl-H³, -H⁵), 7.65 (d, J = 5.6 Hz, 2H; Pyridyl-H³, -H⁵), 8.49 (d, J = 5.6 Hz, 2H; Pyridyl-H², -H⁶); MS: m/z 185 (M^+ , 100%). Daten für L^2 : Fp = 95–96°C. ¹H-NMR (270 MHz, CD₃OD, TMS): δ = 3.84 (s, 3H; OMe); 7.06 (d, J = 8.6 Hz, 2H; Phenyl-H², -H⁶), 7.69 (d, J = 8.6 Hz, 2H; Phenyl-H³, -H⁵), 7.71 (d, J = 5.6 Hz, 2H; Pyridyl-H³, -H⁵), 8.50 (d, J = 5.6 Hz, 2H; Pyridyl-H², -H⁶); MS: m/z 171 (M^+ , 100%). Die FAB-Massenspektren der Komplexe **1**–**4** zeigten Molekülionen-Peaks bei m/z 630, 644, 1088 bzw. 644 (für die Massen der häufigsten Isotope).
- [8] C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 503.
- [9] G. S. Daitmazova, N. P. Gambaryan, E. M. Rokhlin, *Russian Chem. Rev.* **1989**, *58*, 1145.
- [10] M. A. Hayes, C. Meckel, E. Schatz, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, *703*; B. P. Sullivan, H. Abruna, H. O. Finkle, D. J. Salmon, J. K. Nagle, T. J. Meyer, H. Spritschnik, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *58*, 389.
- [11] Außer massenspektrometrisch und durch Elementaranalyse wurden die Molybdänkomplexe auch IR-spektroskopisch anhand ihrer NO-Streuschwingsfrequenzen charakterisiert: **1**: $\tilde{\nu}(\text{NO})$ = 1686 cm⁻¹; **4**: $\tilde{\nu}(\text{NO})$ = 1607 cm⁻¹; **3** (mit beiden Arten von Mo-Zentren): $\tilde{\nu}(\text{NO})$ = 1611 und 1687 cm⁻¹.
- [12] Der Unterschied zwischen den Signalen bei $g = 1.978$ und $g = 1.969$ beträgt 15 G. Bei einem mittleren Magnetfeld von ca. 3400 G und einer Mikrowellenfrequenz von ca. 9 GHz ergibt sich die Geschwindigkeit des Elektronenaustauschs, die für ein gemitteltes Signal notwendig ist, in einfacher Weise gemäß $v_{\text{min}} = (15/3400) \times (9 \times 10^9)$ zu etwa 4×10^7 Hz.
- [13] J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3047; G. L. Closs, P. Piotrowiak, J. M. MacInnis, S. R. Fleming, *ibid.* **1988**, *110*, 2652.
- [14] D. C. Reitz, S. I. Weissmann, *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 700.
- [15] **4**: C₂₇H₃₃BClMo₂N₂O₂ · CH₂Cl₂, $M = 728.7$, triklin, Raumgruppe *P*₁, $a = 10.641(4)$, $b = 10.893(4)$, $c = 14.865(7)$ Å, $\alpha = 96.43(3)$, $\beta = 98.00(3)$, $\gamma = 98.56(3)$ °, $V = 1672(1)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.45 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 746$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 6.7 \text{ cm}^{-1}$, $R = 0.066$ ($R_w = 0.067$) für 4403 unabhängige Reflexe [293 K, Wyckoff- ω -Scans, $2\theta \leq 50^\circ$, $F \geq 5\sigma(F)$]; Datensammlung auf einem Siemens-R3m/V-Diffraktometer (Mo-K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71069$ Å). Lorentz-, Polarisations- und Röntgenabsorptionskorrektur. Die Struktur wurde mit konventionellen Schweratommethoden gelöst, die Positionen aller Nichtwasserstoffatome wurden durch wiederholte Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt. Die Cl- und NO-Liganden sind fehlgeordnet (relative Besetzungszahlen 76:24); in Abbildung 3 sind diese Liganden in ihren wahrscheinlicheren Positionen dargestellt. Hinweise auf weitere Fehlordnungen im Komplex gab es nicht. Die Endverfeinerung mit dem Vollmatrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren wurde auf einem Micro-Vax-Computer mit dem SHELXTL-Programmsystem durchgeführt [16]. Die Streufaktoren mit Korrekturen für anomale Dispersion wurden Lit. [17] entnommen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [16] G. M. Sheldrick, *SHELXTL programs for use with a Nicolet X-ray System*, Cambridge, **1976**, updated Göttingen, **1981**.
- [17] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. 4, Kynoch Press, Birmingham, **1974**.
- [18] F. McQuillan, C. J. Jones, J. A. McCleverty, T. A. Hamor, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [19] C. P. Brock, R. P. Minton, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *111*, 4586.