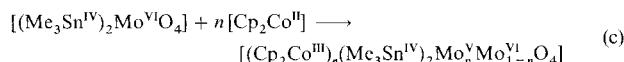


Schwingungsspektren zusätzlich Metallocen-Absorptionen aufweisen.



### Arbeitsvorschrift

Exemplarische Darstellung von **1**, R = Me, M = Mo: In eine gesättigte wäßrige Lösung von 1.0 g (5 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  wird unter Rühren eine gesättigte wäßrige Lösung von 1.2 g (5 mmol)  $\text{Na}_2[\text{MoO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  getropft. Der spontan ausfallende, luftstabile farblose Niederschlag wird abfiltriert, auf der Fritte gründlich mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgewaschen und im Trockenschrank bei ca. 100 °C getrocknet. Ausbeute: 1.0 g (80%). Zersetzungstemp.: 360 °C (Verfärbung nach ockergelb). Die schlechter  $\text{H}_2\text{O}$ -löslichen Organozinnverbindungen mit R ≠ Me bringt man jeweils durch Zugabe von wenig Aceton vollständig in Lösung.

Eingegangen am 4. September 1992 [Z 5556]

- [1] J. Holecek, R. Wagener, *Main Group Met. Chem.* **1988**, *11*, 91.
- [2] a) B. Stensland, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 211.  
b) Darüber hinaus ist noch die Struktur des dreidimensionalen Polymers  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{CrO}_4(\text{OH})]$  bekannt: A. M. Domingos, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 477.
- [3] Vgl. hierzu: U. Behrens, A. K. Brimah, T. M. Soliman, R. D. Fischer, D. C. Apperley, N. A. Davies, R. K. Harris, *Organometallics*, **1992**, *11*, 1718, zit. Lit.
- [4] Dargestellt (jeweils aus  $\text{R}_3\text{SnCl}$  und  $\text{Na}_2[\text{MoO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) sowie IR-spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert (jeweils korrekte Analysewerte!) wurden die entsprechenden Molybdate mit R = Me, Et, nPr, nBu und Ph sowie die Wolframate mit R = Me, Et und nPr.
- [5] K. Yünlü, S. Dülsen, R. D. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse, 1984.
- [6]  $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  war durch reduzierende Cyanierung von  $\text{Na}_2[\text{MoO}_4]$  erhalten worden (vgl. G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Enke, Stuttgart, **1981**, S. 1551); es zeigte allerdings keine signifikanten IR- und Raman-Banden im Bereich der sehr intensiven  $\nu(\text{Mo}-\text{O})$ -Absorptionen von  $\text{MoO}_4^{2-}$ .
- [7] Am Licht hydrolysiert gelbes  $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$  zu rotem  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}_2(\text{CN})_4]^{4-}$  (vgl. J. T. Hoard, T. A. Hamor, M. D. Glick, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3177), doch weder dieses Anion noch sein blaues Protonierungsprodukt  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{OH})(\text{CN})_4]^{3-}$  reagiert ohne weiteres mit  $\text{O}_2$  (wohl aber mit  $\text{CO}_2$ ); vgl. P. R. Robinson, E. O. Schlemper, R. K. Murmann, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2035.
- [8] Rechenprogramm PULVERIX; Herrn Dr. H. Viebrock danken wir für die Rechnung.
- [9] Röntgenstrukturanalyse von **1a** ( $M_r = 487.52$ ): Tetragonal, Raumgruppe  $I4(1)/acd$  (Nr. 141);  $a = b = 7.390(2)$ ,  $c = 25.936(5)$  Å,  $V = 1416.5(6)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.286 \text{ g cm}^{-3}$ ; Kristallgröße  $0.2 \times 0.3 \times 0.8$  mm; Syntax-P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer,  $2\theta$ -Bereich: 4.5–55.0°. 478 symmetriunabhängige Reflexe, davon 311 mit  $F > 4\sigma(F)$  für die Verfeinerung verwendet (SHELXTL PLUS); 23 verfeinerte Parameter,  $R = 0.038$ ,  $R_w = 0.039$  (nach Absorptionskorrektur gemäß DIFABS). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56682, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] Ein cristobalitähnliches dreidimensionales Polymer mit (zur Hälfte ausgefüllten) adamantanoiden Hohlräumen im kubischen Gitter ist z.B.  $[(\text{NMe}_4^+)^2\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]_{\infty}$ , siehe: B. F. Hoskins, R. J. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546; vgl. auch: T. Kitazawa, S. Nishikiori, A. Yamagishi, R. Kuroda, T. Iwamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 413; „diamantähnliche Struktur“ hat auch das dreidimensionale Polymer  $[\text{CoHg}(\text{SCN})_4]_{\infty}$ ; vgl.: J. W. Jeffrey, K. M. Rose, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 653.
- [11] Röntgenographisches Formelvolumen berechnet gemäß  $0.602 V/Z = M_r/\rho_{\text{ber.}}$ : 220 Å<sup>3</sup>; für das hypothetische, cristobalitähnliche dreidimensionale Polymer berechnet: 480 Å<sup>3</sup>.
- [12] G. A. Jeffrey, M. Vlasie, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 396; vgl. auch H. Krebs, *Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie*, Enke, Stuttgart, **1968**, S. 230 sowie U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner, Stuttgart, **1991**, S. 248.
- [13] a) B. M. Gatehouse, P. Leverett, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 849;  $(\text{Mo}-\text{O})_{\text{ave}} = 1.76 \pm 0.01$  Å; b) F. A. Cotton, R. C. Elder, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 397;  $(\text{Mo}-\text{O})_{\text{ave}} = 1.737$  Å, siehe auch [15].
- [14] Trotz lokaler  $D_{2d}$ -Symmetrie jeder  $\text{Mo}(\text{OSn})_4$ -Einheit entsprechen die beobachteten Schwingungsspektren des  $\text{MoO}_4^{2-}$ -Bausteins weiterhin den Auswahlregeln für  $T_d$ -Symmetrie:  $K_2[\text{MoO}_4]$  ( $\nu$  in cm<sup>-1</sup>), IR 318, 841; Ra 318, 841, 897 [15]. **1a**, IR 860; Ra 310, 348, 867, 918 ( $\nu(\text{Mo}-\text{O})$  jeweils kursiv).
- [15] F. Gonzalez-Vilchez, W. R. Griffith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1416.
- [16] R = Me, iBu ( $\text{Sn}-\text{O}$  2.248–2.272 Å) J. Kümmlein, A. Sebald, H. Reuter, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 309, R = Et ( $\text{Sn}-\text{O}$  2.27 Å) A. K. Brimah, M. Kappahn, R. D. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] Aus verdünnter  $\text{Me}_3\text{PbCl}/\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ -Lösung (4:1) fallen selbst unter  $\text{N}_2$  überwiegend undefinierbare, dunkle Produkte aus (vgl. auch [6,7]).
- [18] a: 7.634(9), c: 25.922(32) Å, praktisch gleiche Atomkoordinaten wie für **1a**: Mo-O 1.85(4) Å, Pb-O 2.35(5) Å;  $R = 0.1058$ ,  $R_w = 0.0889$  (trotz Absorptionskorrektur mittels DIFABS) für  $w^{-1} = \sigma^2 F$ . Keine Datenhinterlegung.
- [19] Beobachtet werden jeweils nur ein scharfes Singulett und ein schwächeres Satelliten-Dublett,  $\delta(^{13}\text{C})/J(^{13}\text{C}, ^{115}\text{Sn})$  bzw.  $^1J(^{13}\text{C}, ^{209}\text{Pb})$  [Hz]: **1a**, 3.8/488; **1b**, 20.6/350. Für die CP-MAS-NMR-Untersuchung danken wir Herrn Dr. M. Kappahn, Hamburg.
- [20] Vgl. D. C. Apperley, N. A. Davies, R. K. Harris, S. Eller, P. Schwarz, R. D. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 740.
- [21] Vgl. L. H. Sommer, G. T. Kerr, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 445.
- [22] A. K. Brimah, U. Behrens, R. D. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [23] Hinsichtlich eines Beispiels für eine  $\text{Mo}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{V}}$ -Reduktion mit  $[\text{Cp}_2\text{Co}]$  siehe: Z. Xiao, C. G. Young, J. H. Enemark, A. G. Wedd, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9194.
- [24] Ergänzung bei der Korrektur (15. Dezember 1992): Versuche mit analytisch reinem  $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , hergestellt aus  $\text{MoO}_3$  entsprechend Lit. [6] (keine IR/Raman- $\nu(\text{Mo}-\text{O})$ -Banden), lieferten kein **1a**.

### IR-spektroskopischer Nachweis von Trimethylenmethan: Ergebnis einer unerwarteten Photoisomerisierung von Methylenencyclopropan in einer Halogen-dotierten Xe-Matrix \*\*

Von Günther Maier\*, Hans Peter Reisenauer, Klaus Lanz, Ralf Troß, Dorothée Jürgen, B. Andes Hess, Jr. und Lawrence J. Schaad

Professor Rudolf Hoppe zum 70. Geburtstag gewidmet

Cyclobutadien **1** und Trimethylenmethan **2** sind die Basismoleküle zweier grundsätzlich unterschiedlicher Reihen von konjuguierten Kohlenwasserstoffen: Cyclobutadien ist das Anfangsglied der Reihe der cyclisch konjuguierten Kohlenwasserstoffe (Kekulé-Verbindungen), Trimethylenmethan das der Nicht-Kekulé-Kohlenwasserstoffe<sup>[11]</sup>.



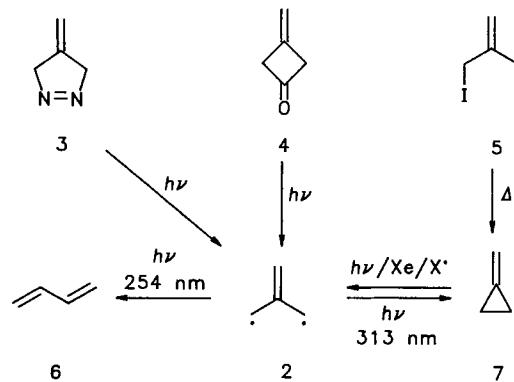
In **1** und **2** sind nach der einfachen Hückel-Theorie vier  $\pi$ -Elektronen über vier C-Zentren zu verteilen, wobei je ein Elektron in eines von zwei degenerierten nichtbindenden Molekülorbitalen einzubringen ist. Quadratisches **1** ( $D_{4h}$ ) und **2** ( $D_{3h}$ ) müßten demnach einen Triplet-Grundzustand haben. In Wirklichkeit gilt dies zwar für **2**, nicht aber für **1**. Dieser Unterschied ist letztlich Ausdruck der differierenden Anordnung der einzelnen Zentren<sup>[21]</sup>.

In Verbindung mit unseren Bemühungen, das Cyclobutadien-Problem zu lösen<sup>[31]</sup>, haben wir uns schon vor Jahren<sup>[44]</sup> die Frage gestellt, inwieweit sich die Matrixisolations-Spektroskopie für das Studium von Trimethylenmethan einsetzen

[\*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer, Dr. K. Lanz, Dipl.-Chem. R. Troß, Dipl.-Chem. D. Jürgen  
Institut für Organische Chemie der Universität Heinrich-Buff-Ring 58, W-6300 Gießen  
Prof. Dr. B. A. Hess, Jr., Prof. Dr. L. J. Schaad  
Department of Chemistry, Vanderbilt University Nashville, TN 37235 (USA)

[\*\*] Kleine Ringe, 75. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 74. Mitteilung: G. Maier, A. Schick, I. Bauer, R. Boese, M. Nussbaumer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2111–2117.

lässt. **2** ist 1966 von Dowd<sup>[5a]</sup> erstmals durch Belichten von 4-Methylendihydropyrazol **3** in einer organischen Matrix bei  $-185^{\circ}\text{C}$  hergestellt und ESR-spektroskopisch nachgewiesen worden. Trotz vieler Anstrengungen<sup>[6]</sup> ist unser Wissen über **2** bis heute noch gering. Sicher ist nur, daß beim Belichten geeigneter Vorstufen, z.B. **3**, **4** oder **7** ( $\gamma$ -Bestrahlung), in geringer – und deshalb nur ESR-spektroskopisch detektierbarer<sup>[5, 7]</sup> – Konzentration Triplett-**2** entsteht, das nur bis zu Temperaturen um  $-150^{\circ}\text{C}$  existenzfähig ist<sup>[5a]</sup>. Wir berichten hier erstmals über das IR-Spektrum von **2**.



Unsere früheren Versuche<sup>[4]</sup>, **2** in einer Argonmatrix zu isolieren, lieferten folgende Ergebnisse: Nach dem Bestrahen von **3** in Argon bei 10 K mit Licht der Wellenlänge 313 nm kann man ein sehr gut aufgelöstes ESR-Spektrum von **2** registrieren, im IR-Spektrum sind jedoch nur die Banden von Methylencyclopropan **7** zu erkennen<sup>[8]</sup>. Bei der Blitzpyrolyse ( $400\text{--}600^{\circ}\text{C}$ ) von **3** mit anschließender Isolierung der Fragmente in Argon bei 10 K läßt sich auch ESR-spektroskopisch kein **2** mehr nachweisen. Das IR-Spektrum zeigt wiederum nur die Banden von **7**. Diiodid **5**<sup>[9]</sup> ist gegen Bestrahlung (Ar, 10 K, 254 nm) inert, die Kombination Kurzzeitpyrolyse ( $500\text{--}800^{\circ}\text{C}$ )/Matrixisolierung<sup>[10]</sup> liefert erneut ausschließlich **7**.

Trotz dieser enttäuschenden Befunde haben wir dieses Thema kürzlich noch einmal aufgegriffen und sind dafür belohnt worden: Belichtet man Keton **4** (Ar, 10 K, 300 nm), läßt sich wiederum das ESR-Spektrum von **2** beobachten. Im IR-Spektrum sind neben den Banden von **7** zwei winzige Absorptionen bei  $758$  und  $500\text{ cm}^{-1}$ <sup>[11]</sup> im Intensitäts-Verhältnis  $\approx 4:1$  zu erkennen. Diese entsprechen den beiden intensivsten Banden des zu erwartenden IR-Spektrums von **2**<sup>[12, 13]</sup> (siehe Abb. 1).

Noch wichtiger ist der Befund, daß die gleichen Banden ( $756$ ,  $499\text{ cm}^{-1}$ ) auch beobachtet werden, wenn man **5** bei  $600^{\circ}\text{C}$  zusammen mit Xenon einer Blitzpyrolyse unterwirft, die Produkte bei 10 K kondensiert und die Matrix anschließend bestrahlt (254 nm). Diese Beobachtung war zunächst unverständlich, denn **5** und das daraus bei der Thermolyse entstehende Methylencyclopropan **7** sind beim getrennten Belichten auch in Xenon photostabil. Es hat einer ganzen Reihe von Versuchen bedurft, das Geheimnis zu lüften. Ergebnis ist: a) Quelle für **2** ist bei obiger Reaktion nicht **5**, sondern **7**. b) Die Photoumwandlung **7**  $\rightarrow$  **2** verläuft nur in einer Xenon- oder Xenon/Argon-(Grenzverhältnis 1:4), nicht aber in einer reinen Argonmatrix. c) Beim Belichten müssen Halogenatome ( $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  oder  $\text{Cl}^-$ ) zugegen sein. d) Unabhängig vom Halogen registriert man das gleiche IR-Spektrum.

Daraus ergeben sich zwei Wege zur Herstellung von **2**. Das Halogen, d.h. Brom oder Jod, wird gemeinsam mit Xenon bei  $750^{\circ}\text{C}$  pyrolysiert. Die dabei gebildeten Halogenatome

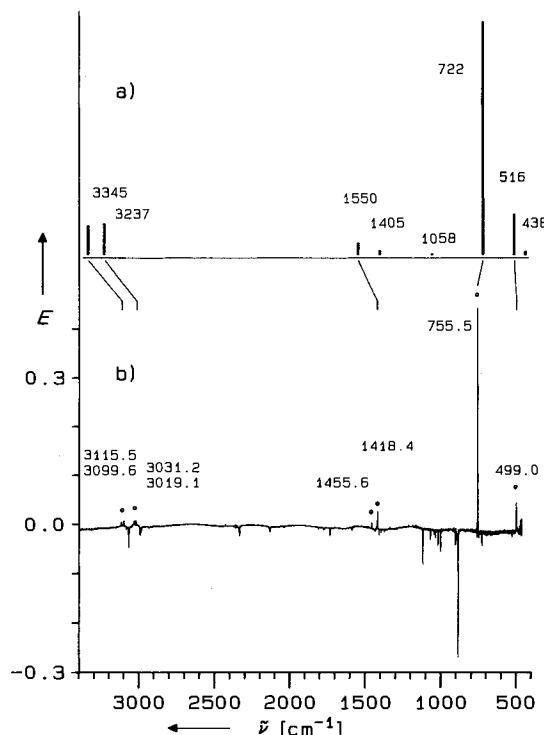


Abb. 1. IR-Spektrum von **2**: a) berechnet (ab-initio, UMP2/6-31G\*), b) gemessen (Xe-Matrix, 12 K, Differenz der Spektren nach dem Bestrahen von  $7/\text{Br}_2$  mit Licht der Wellenlänge 254 nm und anschließendem Belichten mit Licht der Wellenlänge 313 nm). Die Banden bei negativen  $E$ -Werten sind die von Verbindung **7**.

werden zusammen mit dem getrennt zugeführten **7**/Xenon-Gasmisch auf einem 10 K kalten Fenster ausgefahren. Anschließend wird mit einer Hg-Niederdrucklampe (254 nm) belichtet. Bei diesem Verfahren verläuft die Bildung von **2** schneller und effektiver als beim direkten Belichten der Halogenmoleküle ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  oder  $\text{I}_2$ ) in einer Xenonmatrix in Gegenwart von **7**.

Die Identifizierung des in der Xenonmatrix gebildeten Trimethylenmethans **2** beruht vor allem auf dem Vergleich des gemessenen mit dem berechneten (ab-initio UMP2/6-31G\*; Tabelle 1) IR-Spektrum (Abb. 1). Aufgrund der  $D_{3h}$ -Symmetrie von **2** sind nur 14 der 24 Grundschwingungen IR-aktiv und sollten 8 IR-Absorptionsbanden ( $6E'$ ,  $2A_2''$ ) ergeben (Balkendiagramm Abb. 1 oben). Die fünf intensivsten lassen sich sehr gut mit den gemessenen Banden korrelieren. Die beiden stärksten Absorptionen sind nach der Rechnung als out-of-plane-Deformationsschwingungen ( $A_2'$ ) der Wasserstoffatome ( $756\text{ cm}^{-1}$ ) und der Gerüst-C-Atome ( $499\text{ cm}^{-1}$ ) zu beschreiben. Die mit  $1550\text{ cm}^{-1}$  berechnete asymmetrische C-C-Valenzschwingung ( $E'$ ) dürfte der bei  $1418\text{ cm}^{-1}$  beobachteten Bande zuzuordnen sein. Für die bei  $1456\text{ cm}^{-1}$  registrierte IR-Bande findet sich keine Entsprechung im berechneten Spektrum. Sie resultiert vermutlich aus einer

Tabelle 1. Berechnetes Schwingungsspektrum von **2**; Symmetrie der Schwingungen, Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$ , Intensität in  $\text{km mol}^{-1}$ .

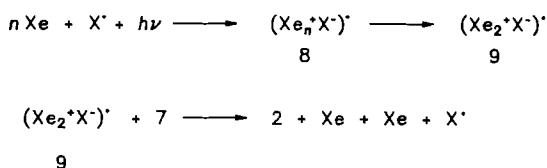
Sym.	$\tilde{\nu}$	Int.	Sym.	$\tilde{\nu}$	Int.
$E'$	438	1.58	$E'$	1058	0.02
$A_1''$	492		$E'$	1405	2.00
$E''$	498		$E'$	1550	6.78
$A_2''$	516	23.39	$A_1'$	1572	
$E''$	687		$E'$	3237	18.00
$A_2''$	722	133.72	$A_1'$	3243	
$A_1'$	982		$A_2'$	3342	
$A_2'$	992		$E'$	3345	16.88

Kombinationsschwingung. Im Erwartungsbereich für C-H-Valenzschwingungen lassen sich zwei schwache „Dubletts“ von Banden erkennen, die gut mit den beiden berechneten IR-Absorptionen der Rasse  $E'$  bei 3345 und  $3237\text{ cm}^{-1}$  korrelieren. Wahrscheinlich führen Matrixeffekte zur Aufspaltung dieser Banden.

Parallel zu dem diskutierten IR- sollte auch das typische ESR-Spektrum zu messen sein. Dies gelingt allerdings nur mit Mühe, da in reinem Xenon nur sehr breite Signale zu erkennen sind. Wie eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Argon/Xenon-Verhältnissen und Keton **4** als Vorläufer gezeigt hat, sind die ESR-Banden mit steigendem Xenon-Gehalt immer weniger aufgelöst.

Ein chemischer Strukturbeweis für Trimethylenmethan ist darin zu sehen, daß beim Bestrahlen mit der Wellenlänge 313 nm **2** in **7** rückisomerisiert wird. Diese Photoreaktion wird im Differenzspektrum (Abb. 1 unten) verdeutlicht. Die Banden von Produkt **7** erscheinen im negativen, die von Edukt **2** im positiven Bereich der Ordinate. Licht der Wellenlänge 254 nm wandelt **2** in *s-trans*-Butadien **6** um. Wegen dieser Photolabilität kann eine bestimmte Stationärkonzentration an **2**, maximal 25%<sup>[14]</sup>, nicht überschritten werden.

Wie ist die beschriebene Photoanregung von im UV-Gebiet nicht absorbierendem **7** zu verstehen? Wir gehen davon aus, daß die photochemisch oder thermisch erzeugten Halogenatome **X'** mit Xenon beim Bestrahlen Exciplexe vom Typ **8** bilden, die dann sofort zu den dreiatomigen Charge-Transfer-Komplexen **9** relaxieren<sup>[15]</sup>. Erstere sind mit UV-Absorptionsspektroskopie ( $\text{Xe}/\Gamma: \lambda_{\max} = 280 \text{ nm}$ ,  $\text{Xe}/\text{Br}': \lambda_{\max} = 310 \text{ nm}$ ,  $\text{Xe}/\text{Cl}': \lambda_{\max} = 354 \text{ nm}$ ), letztere mit Emissionsspektroskopie ( $\mathbf{9} \rightarrow \text{Xe} + \text{Xe} + \text{X}' + h\nu$ ) nachweisbar<sup>[15]</sup>. Wir vermuten, daß die in **9** gespeicherte Energie in der Matrix über eine große Distanz (Verhältnis **7**:  $\text{Xe}$  und **X'**:  $\text{Xe} < 1:1000$ ) auf **7** übertragen wird. Es ist offen, wie die Energie transportiert und auf welche Weise die Ringspaltung von **7** induziert wird. Jedenfalls reicht der Energieinhalt von **9** ( $50-75 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) aus, um **7** in den angeregten Singulett-Zustand von **2** umzuwandeln<sup>[16, 17]</sup>. Intersystem Crossing führt dann zu **2** im Triplett-Grundzustand. Einmal gebildet, ist bei 10 K die kinetische Energie zu gering, um die Rückreaktion zu **7** zu bewirken.



Stimmt dieses Bild, ist mit der Bestrahlung in Gegenwart von Halogenatomen vielleicht ein prinzipiell neuer Weg gefunden, hochreaktive Spezies in einer Xenonmatrix zu erzeugen. Dieser könnte zum Erfolg führen, wenn die bisherigen Methoden (Matrixphotolyse von absorbierenden Edukten oder Kombination Blitzthermolyse/Matrixisolation) nicht anwendbar sind.

Eingegangen am 19. September 1992 [Z 5582]

- [1] M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Molecules*, McGraw-Hill, New York, 1969, S. 232–236.
  - [2] W. T. Borden, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4587–4594.
  - [3] Zusammenfassung: G. Maier, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 317–341; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 309–332, zit. Lit.
  - [4] K. Lanz, Diplomarbeit, Universität Gießen, **1981**. Siehe auch Fußnote 14 in [10].
  - [5] a) P. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2587–2589; b) P. Dowd, K. Sachdev, *ibid.* **1967**, *89*, 715–716; c) P. Dowd, A. Gold, K. Sachdev, *ibid.*

- 1968.** 90, 2715–2716; d) R. J. Baseman, D. W. Pratt, M. Chow, P. Dowd, *ibid.* 1976, 98, 5726–5727; e) P. Dowd, M. Chow, *ibid.* 1977, 99, 6438–6440; f) *Tetrahedron* 1982, 38, 799–807.

[6] Zusammenfassungen: a) P. Dowd, *Acc. Chem. Res.* 1972, 5, 242–248; b) J. A. Berson, *ibid.* 1978, 11, 446–453; c) W. T. Borden, E. R. Davidson, *ibid.* 1981, 14, 69–76; d) J. A. Berson, *Capturable Diradicals of the Trimethylenemethane Series in Diradicals* (Hrsg.: W. T. Borden), Wiley, New York, 1982, S. 151–194; e) D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.* 1991, 24, 88–94.

[7] a) K. Takeda, H. Yoshida, K. Hayashi, S. Okamura, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* 1967, 45, 55–62; b) T. Yamaguchi, M. Irie, H. Yoshida, *Chem. Lett.* 1973, 975–978; c) H. Yoshida, O. Edlund, *Chem. Phys. Lett.* 1976, 42, 107–110; d) O. Claesson, A. Lund, T. Gillbro, T. Ichikawa, O. Edlund, H. Yoshida, *J. Chem. Phys.* 1980, 72, 1463–1470.

[8] Vgl. dasselbe Ergebnis bei der Matrixbestrahlung von **4**: A. Krantz, zitiert in Fußnote 14 in [5e].

[9] P. S. Skell, R. G. Doerr, *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 4688–4692.

[0] In Analogie zur Erzeugung des Allylradikals aus Allyliodid: G. Maier, H. P. Reisenauer, B. Rohde, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* 1983, 116, 732–740.

[1] Spektrometer: Bruker FT-IR-IFS-85; mit dem früher [4] von uns genutzten Gittergerät wären diese Banden nicht zu finden gewesen.

[2] 757 und 511  $\text{cm}^{-1}$  (DZP/SCF; korrigiert): C. P. Blahous III, Y. Xie, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 1990, 92, 1174–1179; auch diese Autoren weisen auf die Bedeutung des Matrix-IR-Spektrums von **2** hin.

[3] Unsere erste Rechnung (November 1987; UHF/6-31G\*) ergab Werte von 731 und 523  $\text{cm}^{-1}$ . Die aktuellsten Daten (UMP2/6-31G\*) sind in Tabelle 1 aufgeführt. Wir haben auch die zu erwartenden Spektren für die Isotopomere von **2** berechnet. Zur Zeit sind wir dabei, die IR-Absorptionen dieser Spezies experimentell zu bestimmen.

[4] Die angegebene Ausbeute basiert auf den berechneten Bandenintensitäten von **2** (UMP2/6-31G\*) und **7** (MP2/6-31G\*).

[5] a) M. E. Fayardo, V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* 1986, 85, 5660–5681; *ibid.* 1988, 89, 4102–4123; *ibid.* 1988, 89, 4124–4136. Die von uns gemessenen Absorptionsspektren stimmen mit den in diesen Arbeiten berichteten Anregungsspektren der primär gebildeten Exciplexe **8** überein. Das gleiche gilt für die Emissionsspektren der dreiatomigen Spezies **9**; b) I. Last, T. F. George, *J. Chem. Phys.* 1987, 86, 3787–3794; I. Last, T. F. George, M. E. Fayardo, V. A. Apkarian, *ibid.* 1987, 87, 5917–5927.

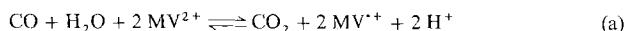
[6] Triplett-**2** ist 27.5 kcal mol<sup>-1</sup> energiereicher als **7**. Singulett-**2** ist noch einmal um 15.3 kcal mol<sup>-1</sup> energiereicher als Triplett-**2**: R. Janoschek, *Chem. Unserer Zeit* 1991, 25, 59–66; R. Janoschek, Universität Graz, persönliche Mitteilung.

[7] Ein Ein-Elektronen-Übergang(SET)-Mechanismus für die Ringöffnung von **7** ist nicht anzunehmen. Die eingestrahlte Energie reicht für eine Ionisation von **7** ( $I_P = 9.57 \text{ eV}$ ; K. B. Wiberg, G. B. Ellison, J. J. Wendoloski, C. R. Brundle, N. A. Kuebler, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 7179–7187) nicht aus.

# **Ein funktionelles Modell der CO-Dehydrogenase: katalytische Reduktion von Methylviologen durch CO/H<sub>2</sub>O an einem Nickelkomplex mit N-, O-, S-Koordination\*\***

Von *Zheng Lu\**, *Corbet White*, *Arnold L. Rheingold*  
und *Robert H. Crabtree\**

Eine wichtige Gruppe der CO-Dehydrogenasen<sup>[1]</sup>, von denen die aus *Clostridium thermoaceticum* (*Ct*) die am besten charakterisierte ist, katalysiert die Reaktion (a), die Reduktion des Elektronenacceptors Methylviologen ( $MV^{2+}$ ) durch CO. Essentiell für das Enzym ist Ni, von dem man



annimmt, daß es die Bindungsstelle für CO ist<sup>[2]</sup>. Im *Ct*-Protein befindet sich das Ni-Zentrum in der Nähe eines  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Clusters, mit welchem es wahrscheinlich über eine verbrückende Gruppe verknüpft ist. CO reduziert die  $\text{Ni}^{II}$ -Form des

[\*] Z. Lu, Prof. Dr. R. H. Crabtree  
Yale Chemistry Department  
225 Prospect Street, New Haven, CT 06511-8118(USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health gefördert.