

Phase mit einer druckdichten Spritze entnommen und wie beschrieben [6] unter anaeroben Bedingungen alkalisch aufgeschlossen.

Eingegangen am 8. Januar 1993 [Z 5801]

- [1] World Health Organization, *Phosphine and Selected Metal Phosphides (Environmental Health Criteria 73)*, Genf, 1988.
 - [2] G. E. Hutchinson in *The Biology of Phosphorus* (Hrsg.: L. J. Wolterink), Michigan State College Press, 1951, S. 1–35.
 - [3] W. Kulka, *Zentralbl. Bakteriol. Parasitenkd. Infektionskrankh. Hyg. Abt. I* 1912, 61, 336–344; H. K. Barrenscheen, H. A. Beckh-Widmanstetter, *Biochem. Z.* 1923, 140, 279–283; K. J. Rudakov, *Zentralbl. Bakteriol. Parasitenkd. Infektionskrankh. Hyg. Abt. 2* 1927, 70, 202–214; W. P. Iverson, *Nature* 1968, 217, 1265–1267.
 - [4] R. J. P. Williams in *Phosphorus in the Environment: Its Chemistry and Biochemistry* (Ciba Found. Symp.), Elsevier, Oxford, 1978, 95–116.
 - [5] I. Devai, L. Felföldy, I. Wittner, S. Plosz, *Nature* 1988, 333, 343–345.
 - [6] G. Gassmann, F. Schorn, *Naturwissenschaften* 1993, 80, 78–80; G. Gassmann, F. Schorn, unveröffentlicht.
 - [7] K. J. Rudakov, *Zentralbl. Bakteriol. Parasitenkd. Infektionskrankh. Hyg. Abt. 2* 1929, 79, 229–245.
 - [8] B. Hileman, *Chem. Eng. News* 1992, 70 (Nr. 6) 26–28.
 - [9] R. S. Wolfe, *Adv. Microb. Physiol.* 1971, 6, 109.
 - [10] V. F. Garry, J. Griffith, T. J. Danzl, R. L. Nelson, E. B. Whorton, L. A. Krueger, J. Cervenka, *Science* 1989, 246, 251–255.
 - [11] J. Chang-Claude, R. Frentzel-Beyme, U. Eilber, *Epidemiology* 1992, 3, 395–401; G. Johansson, *Effects of a shift from a mixed diet to a lactovegetarian diet on some colon cancer associated characteristics*, Karolinska Institute, Stockholm, 1990.
 - [12] Dieser Kabeljau wies neben dem relativ hohen Phosphangehalt ein fast großes Gewächs an der Niere auf. Dies ist ein beim Kabeljau relativ häufig anzutreffendes Phänomen. Ein möglicher Zusammenhang mit dem Phosphan im Darm wird bei künftigen Expeditionen genauer erforscht.
 - [13] Phosphan ist relativ stabil. In der Luft beträgt die Halbwertszeit in Abhängigkeit von der OH⁻-Radikal-Konzentration 5–28 h. Aufgrund seiner amphoteren chemischen Eigenschaften wird Phosphan teilweise unverändert nach Einnahme oder Bildung im Magen (z.B. aus Metallphosphiden) über die Lunge ausgeatmet. Ausscheidungsprodukte sind Hypophosphit, Phosphit und Phosphat. Siehe hierzu [1].

Synthese des ersten stabilen 2-Chromaoxetans und seiner Homologen über α -Phosphonio(methyliden)-Komplexe von sechswertigem Chrom, Molybdän und Wolfram**

Von Jörg Sundermeyer*, Klaus Weber und Hans Pritzkow

Die Synthese stabiler Organochrom(vi)-Verbindungen schien lange Zeit ein unerreichbares Ziel zu sein. Erst in jüngster Zeit gibt es vielversprechende Ansätze^[1], dieses Gebiet der metallorganischen Chemie zu erforschen. Bis heute gelang jedoch weder die Synthese eines Alkylidenchrom(vi)-Komplexes noch die Isolierung von 2-Chromaoxetanen, d. h. von viergliedrigen Ringverbindungen mit Oxa-2-metallacyclobutan-Grundgerüst. 2-Metallaoxetane werden als kurzlebige Zwischenstufe bei Oxo-Transfer-Reaktionen von reaktiven Oxokomplexen, beispielsweise OsO₄, CrO₂Cl₃ oder

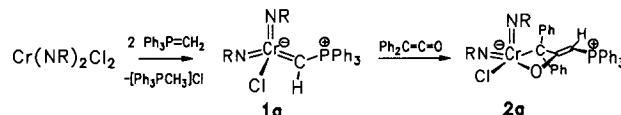
[*] Dr. J. Sundermeyer, Dipl.-Chem. K. Weber
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Am Hubland, W-8700 Würzburg
 Telefax: Int. +931/888-4605

Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

[**] Organometall-Imide – Höhervalente Derivate der d-Metall-Säuren, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Universitätsbund Würzburg gefördert. Herrn Prof. Dr. H. Werner danken wir für seine stete Unterstützung sowie der Firma H. C. Starck, Berlin, für Chemikalienspenden. – 6. Mitteilung: J. Sundermeyer, J. Putterlik, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* 1993, 126, 289–296.

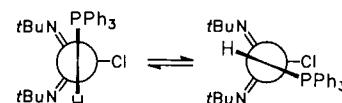
Oxo(porphyrinato)-Spezies, auf Olefine diskutiert^[2]. Obwohl diese metallorganischen Intermediate nach quantenmechanischen Rechnungen eine überraschend hohe thermodynamische Stabilität haben sollen^[3], gilt bis heute die Synthese und strukturelle Charakterisierung gerade der elektronenarmen Metallacyclen mit einem Metallzentrum in der höchsten Oxidationsstufe (d^0 -Elektronenkonfiguration) als besondere Herausforderung^[4, 5]. Die Zersetzung dieser Vierringverbindungen in einen thermodynamisch besonders stabilen Oxokomplex und ein Olefin scheint vorprogrammiert zu sein^[5]. Wir berichten im folgenden über die Synthese und Charakterisierung eines ersten Cr^{VI}-Komplexes **1a** mit einer formalen Cr-C-Doppelbindung sowie über die ungewöhnliche Cycloadditionsreaktion von **1a** und seiner schwereren Homologen **1b, c** mit Diphenylketen, die zu stabilen Verbindungen **2a–c** mit Oxa-2-metallacyclobutan-Gerüst führt.

Erst kürzlich stellten wir höhervalente α -Phosphonio(methyliden)-Komplexe von Molybdän, Wolfram und Rhenium vor, darunter auch tetraedrische Komplexe vom Typ $[M(=NtBu)_2(=CH-PPh_3)_2]$ ($M = Mo, W$), in denen vier Mehrfachbindungen zu je zwei anionischen Kohlenstoff- und Stickstoff-Liganden vorliegen^[6]. Komplexe dieses Typs weisen sehr reaktive, da stark polare, Metall-Kohlenstoff-Bindungen auf, die selbst mit thermodynamisch stabilen Molekülen wie CO oder CO_2 spontan reagieren, eine Reaktivität, die d^0 -Alkyl- und Aryloxo- und -imidokomplexen der 6. und 7. Nebengruppe typischerweise fehlt. Überraschenderweise lässt sich auch $[Cr(=NiBu)_2Cl_2]$ ^[7], das relativ leicht reduzierbare *tert*-Butylimido-Derivat von Chromylchlorid, durch Umylidierungsreaktion mit zwei Äquivalenten des Ylide $R_3P=CH_2$ ($R = \text{Alkyl, Aryl}$) in bislang unbekannte α -Phosphonio(methyliden)chrom(vi)-Komplexe überführen (Schema 1). Die hier beispielhaft vorgestellte Verbindung 1a



Schema 1. Synthese von **1a** und **2a**. R = *t*Bu.

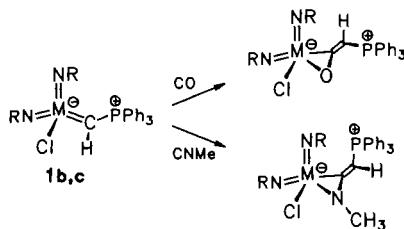
ist isoelektronisch zu den bislang nicht bekannten Alkylidenskomplexen von formal sechswertigem Chrom mit der Bindungsfunktion $[\text{Cr}=\text{CH}-\text{SiR}_3]$. **1a** weist die für Alkylidenskomplexe signifikanten spektroskopischen Charakteristika auf; so sind beispielsweise die NMR-Signale der metallgebundenen α -CH-Funktion tieffeldverschoben ($\delta_{\text{C}} = 200.1$, $\delta_{\text{H}} = 11.84$)^[8] gegenüber den Signalen des freien Phosphor-Ylids $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ ($\delta_{\text{C}} = -4.2$, $\delta_{\text{H}} = 0.77$). Der ausgeprägte Cr-C-Doppelbindungscharakter spiegelt sich aber auch in der hohen Rotationsbarriere bezüglich dieser Bindungssachse wider. Die freie Aktivierungsenthalpie für die Rotation, ermittelt über die Koaleszenztemperatur konformerenbedingter inäquivalenter *tert*-Butylimidogruppen (Schema 2) im temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektrum, beträgt näherungsweise $\Delta G_{(336\text{ K})}^{\ddagger} = 75 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($17.9 \text{ kcal mol}^{-1}$). Dieser Wert liegt im Bereich $\Delta G_{(298\text{ K})}^{\ddagger} = 15 - 18 \text{ kcal mol}^{-1}$, der für Alky-



Schema 2. Newman-Projektion zweier Konformere, die durch Rotation um die Cr-C-Bindung erhalten wurden.

lidenmolybdän- und -wolframkomplexe vom Schrock-Typ ermittelt wurde^[9].

1a wie auch die schwereren Homologen **1b** ($M = Mo$) und **1c** ($M = W$) lassen sich als komplexmodifizierte C-Nukleophile für selektive C-C-Knüpfungs- oder C-O-Spaltsreaktionen einsetzen, die nicht metallsubstituierte Phosphor-Ylide typischerweise nicht zeigen. So inserieren Kohlenmonoxid und Isonitrile diastereoselektiv zu kristallstrukturanalytisch charakterisierten η^2 -Acyl- bzw. Iminoacylkomplexen (Schema 3)^[10], in Lactonen wird dagegen eine C-O-Bindung im Ring gespalten^[11].



Schema 3. Insertionsreaktionen von CO und CNR an **1b** und **1c**.

Als ungewöhnliches Beispiel der Reaktivität von **1a–c** stellen wir hier das Ergebnis der Umsetzung mit Diphenylketen vor. In allen drei Reaktionen ließ sich weder das erwartete Produkt einer gewöhnlichen [2 + 2]-Cycloaddition **B** (siehe Schema 4) noch ein durch einfache Insertionsreaktion denkbarer, resonanzstabilisierter Enolatkomplex **C** isolieren. Stattdessen lässt sich aufgrund typischer ^{183}W -Satelliten im ^{13}C -NMR-Spektrum von **2c** eine Bindung der CPh₂-Baugruppe an das Wolframzentrum zweifelsfrei nachweisen. Aufgrund des Fehlens typischer $\nu(C=O)$ -Streckschwingungen in den IR-Spektren der spektroskopisch nahezu identischen Produkte **2** (Tabelle 1) lag der Schluss nahe, daß das gemeinsame Strukturelement ein [M-O-C-C]-Vierring mit exocyclischer α -Phosphonio(methyliden)-Einheit sein müßte. Diese Annahme bestätigt sich durch die Bestimmung der Struktur^[12] an Einkristallen von **2b** (Abb. 1).

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **2**. Die NMR-Spektren von **2a** wurden in CD_2Cl_2 bei 190 K, die von **2b, c** in C_6D_6 bei 298 K gemessen.

	2a	2b	2c
1H -NMR			
δ_{CH-P} ($^1J_{PH}$)	4.14 (22.0)	4.23 (23.5)	4.30 (23.0)
^{13}C -NMR			
δ_{CH-P} ($^1J_{PC}$)	56.7 (101.7)	58.5 (98.6)	61.8 (100.9)
δ_{MOC}	193.9	196.7	196.1
δ_{MC} ($^3J_{PC}$)	68.0 (8.6)	68.4 (8.6)	69.7 (7.1)
^{31}P -NMR			
δ_p	16.9	16.0	15.4
IR (KBr)			
ν_{C-O} (vs)	1492	1488	1484
ν_{P-C} (vs)	860	860	855
$\nu_{M=N-C}$ (vs)	1200/1236	1204/1248	1242/1289

Wie in Abbildung 1 gezeigt, ist das Metallatom in **2b** Zentrum eines verzerrt quadratisch-pyramidalen Koordinationspolyeders und gleichzeitig Teil eines viergliedrigen Metallacyclus, der eine Kante der Basis bildet. Der Vierring ist entlang der Basiskante O-C2 um 39.6° gefaltet. Ein weiterer Strukturaspekt ist die trigonal-planare Koordination des carbokationischen Zentrums C1 (Winkelsumme 359.6°), dessen Ladung durch die + M-Effekte des O-Atoms und des

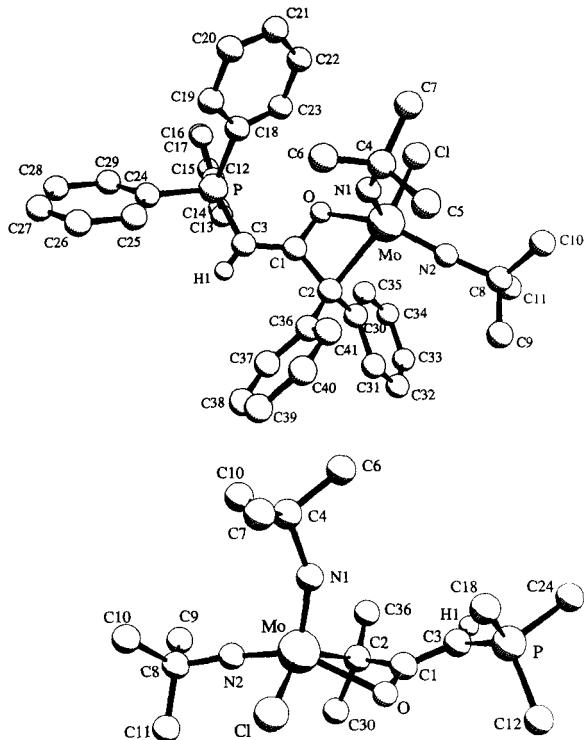
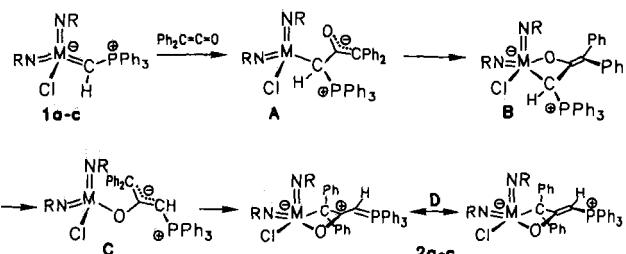


Abb. 1. SCHA-KAL-Bilder der Molekülstruktur von **2b** im Kristall. In der unteren Darstellung sind der Übersichtlichkeit halber lediglich die ipso-C-Atome der fünf Phenylgruppen eingezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Mo-N1 1.737(2), Mo-N2 1.732(3), Mo-Cl 2.390(2), Mo-C2 2.277(4), Mo-O 2.162(2), O-Cl 1.312(5), C1-C2 1.492(4), C1-C3 1.367(5), C3-P 1.734(3), Mo-N1-C4 152.4(2), Mo-N2-C8 173.4(3), N1-Mo-N2 109.6(1), N1-Mo-C2 105.2(1), N2-Mo-C2 101.3(1), N1-Mo-O 103.2(1), N1-Mo-C1 103.6(1), Mo-O-C1 91.4(1), O-C1-C2 110.7(2), Mo-C2-C1 82.6(2), C2-Mo-O 62.6(1), O-C1-C3 121.4(2), C2-C1-C3 127.5(3); Torsionswinkel: P-C3-C1-C2 167.4, P-C3-C1-O -4.1.

in Konjugation stehenden carbanionischen Zentrums C3 kompensiert wird. Der Abstand C1-O entspricht bekannten Werten von Enolen. Im Gegensatz zu dem erst kürzlich von Schrock et al. vorgestellten, bei 25 °C recht instabilen d^0 -2-Metallaoketan $[\text{Mo}(\text{NAr})(\text{O}i\text{Bu})_2(\eta^2-(\text{O}, \text{C})\text{O}-\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_5)-\text{CH}i\text{Bu})]^{\pm[5]}$ sprechen die hier ermittelten Bindungslängen von **2b** für eine Stabilisierung des Vierrings, die in den mesomeren Grenzformen **D** (Schema 4) zum Ausdruck kommt. Da **2b** gegenüber einer Spaltung in $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{C}=\text{CPh}_2]^+[\text{MoO-}]$



Schema 4. Plausibler Bildungsmechanismus und mesomere Grenzformen von **2a–c**. R = iBu.

$(\text{N}i\text{Bu})_2\text{Cl}^-$ thermisch stabil ist, stellt sich die interessante Aufgabe, 2-Metallaoketane möglicherweise auch durch Addition einer polarisierten $[\text{C}=\text{C}]$ -Bindung eines Allenylphosphonium-Ions an eine polare, nucleophile $[\text{M}=\text{O}]$ -Funktion zu synthetisieren.

Die Komplexe **2** zeigen in Lösung ein dynamisches Verhalten. Tieftemperatur-NMR-Studien an **2a–c** belegen einen ra-

schen Platzwechsel der axialen und basisständigen Imidofunktionen. Selbst bei 190 K lässt sich die in den ^1H - oder ^{13}C -NMR-Spektren beobachtete Äquivalenz beider Liganden nicht aufheben.

Ein plausibler Mechanismus für die Bildung von **2a–c** scheint der nucleophile Angriff des α -C-Atoms in **1a–c** am Keten und Umlagerung der betainartigen Oxallyl-Zwischenstufe **A** in eine zwitterionische Enolatspezies **C** zu sein, wenn auch keine der Zwischenstufen isoliert oder spektroskopisch nachgewiesen werden konnte (Schema 4). Entscheidend für die erneute M-C-Bindungsknüpfung unter Reorganisation des 2-Metallaoxetan-Ringgerüsts ist die Bildung der exocyclischen planaren α -Phosphoniomethylen-Einheit. Das hier präsentierte Reaktivitätsmuster lässt sich nicht nur mit dem reaktiven Keten, sondern mit fast allen CO_2 -Derivaten, auch der reaktionsträgen Stammverbindung CO_2 selbst, realisieren^[10].

Experimentelles

1a: Eine Lösung von 1.00 g (3.8 mmol) $[\text{Cr}(\text{=NtBu})_2\text{Cl}_2]$ [7] in 50 mL Toluol wird unter Argon bei -78°C mit 2.08 g (7.5 mmol) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ versetzt. Nach langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur (2 h) wird die tiefviolettfarbene Suspension noch weitere 2 h gerührt und anschließend über eine Glasfritte mit ausgeheiztem Celite® filtriert. Nach Waschen des ausgefallenen $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{CH}_3]\text{Cl}$ mit Toluol wird das Filtrat unter verminderndem Druck auf 10 mL eingeengt und mit 30 mL *n*-Hexan überschichtet. Bei -30°C fällt das dunkelviolette, feinkristalline Produkt aus. Es wird mit 20 mL *n*-Pentan gewaschen und im Hochvakuum ($<10^{-3}$ mbar) von Lösungsmittelresten befreit. Ausbeute: 1.67 g (93%), $\text{Fp} = 64^\circ\text{C}$ (Zers.).

2a–c: 1 mmol von **1a**, **1b** oder **1c** werden in 20 mL THF gelöst und bei -90°C mit 190 μL (1.1 mmol) Diphenylketen versetzt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur (1 h) wird noch weitere 60 min gerührt, anschließend über eine Glasfritte mit ausgeheiztem Celite® filtriert und unter verminderndem Druck auf 5 mL eingeengt. Nach Überschichten mit 20 mL *n*-Pentan fallen die Produkte **2a–c** kristallin an. Geeignete Einkristalle von **2b** wurden aus Methylcyclohexan/THF erhalten: **2a:** orangefarbene Kristalle, 75%, Zers. $>75^\circ\text{C}$; **2b:** beigefarbene Kristalle, 90%, Zers. $>119^\circ\text{C}$; **2c:** hellbeigefarbene Kristalle, 95%, Zers. $>151^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 10. Dezember 1992 [Z 5740]

- [1] $[\text{Cr}(\text{=NtBu})_2(\text{mesityl})_2]$ und Folgechemie: M. B. Hursthouse, M. Mottevalli, A. C. Sullivan, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1398–1399; A. C. Sullivan, G. Wilkinson, M. Mottevalli, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 53–60; $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{=NtBu})_2\text{Br}]$ und Folgechemie: N. Meijboom, C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Organometallics* **1990**, 9, 774–782; $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\text{=O})_2\text{Me}]$: S.-K. Noh, R. A. Heintz, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1892–1893.
- [2] K. B. Sharpless, A. Y. Teranishi, J.-E. Bäckvall, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3120–3128; Übersichten: K. A. Jørgensen, B. Schiøtt, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 1483–1506; B. Meunier, *ibid.* **1992**, 92, 1411–1456.
- [3] A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5115–5117; A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *ibid.* **1982**, 104, 3287–3294.
- [4] S. C. Ho, S. Hentges, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1988**, 7, 780–782.
- [5] G. C. Bazan, R. R. Schrock, M. B. O'Regan, *Organometallics* **1991**, 10, 1062–1067.
- [6] J. Sundermeyer, K. Weber, O. Nürnberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1631–1633.
- [7] A. Danopoulos, W.-H. Leung, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1990**, 9, 2625–2634.
- [8] Ausgewählte spektroskopische Daten von **1a**: ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 1.05$ (s, 9 H, NCMe_3), 1.59 (s, 9 H, NCMe_3), 7.02–7.15, 7.59–7.64 (m, 15 H, PPH_3), 11.84 (d, 1 H, $^2\text{J}(\text{PH}) = 7.6 \text{ Hz}$, $\text{Cr}=\text{CH-P}$); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 31.70$ (s, NCMe_3), 31.86 (s, NCMe_3), 72.26 (s, NCMe_3), 73.03 (s, NCMe_3), 128.75 (d, $^3\text{J}(\text{PC}) = 11.9 \text{ Hz}$, $m\text{-C}_{\text{Ph}}$), 129.64 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 87.5 \text{ Hz}$, $i\text{-C}_{\text{Ph}}$), 132.09 (d, $^4\text{J}(\text{PC}) = 2.7 \text{ Hz}$, $p\text{-C}_{\text{Ph}}$), 134.04 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 9.9 \text{ Hz}$, $o\text{-C}_{\text{Ph}}$), 200.14 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 35.7 \text{ Hz}$, $\text{Cr}=\text{CH-P}$); ^{31}P -NMR (161.9 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 20.8$; IR(KBr): $\tilde{\nu} = 3056 \text{ w}$ (C-H_{ar}), 2964, 2916 vs (C-H), 1480 m, 1436 vs, 1352 m (C(CH₃)₃), 1235 s, 1215 vs, 1204 vs (Cr=N-C), 1100 vs, 1020 m, 996 m, 904 vs (P-C), 804 m, 752 s, 716 s, 688 vs, 512 vs, 460 w, 432 w, 382 w, 348 w cm⁻¹. Korrekte Elementaranalyse für **1a** und **2a–c**.
- [9] Übersicht: R. R. Schrock, W. E. Crowe, G. C. Bazan, M. DiMare, M. B. O'Regan, M. H. Schofield, *Organometallics* **1991**, 10, 1832–1843.
- [10] J. Sundermeyer, K. Weber, H. Pritzkow, unveröffentlicht; J. Sundermeyer, K. Weber, Poster P8, *3rd International Conference on the Chemistry of the Early Transition Metals*, Brighton, 1992.

- [11] J. Sundermeyer, K. Weber, H. Werner, N. Mahr, G. Bringmann, O. Schupp, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 444, C37–C40.
- [12] Kristallstrukturanalyse von **2b**: $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClMoN}_2\text{OP}$, $M = 743.18 \text{ g mol}^{-1}$, triklin, Raumgruppe $\overline{\text{P}1}$ (Nr. 2), $a = 12.295(2)$, $b = 12.610(2)$, $c = 15.415(3)$ Å, $\alpha = 97.74(1)$, $\beta = 103.17(1)$, $\gamma = 117.62(1)$ °, $Z = 2$, $V = 1980.2(6)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.25 \text{ g cm}^{-3}$, Kristallgröße $0.3 \times 0.3 \times 0.2$ mm, $\mu = 4.1 \text{ cm}^{-1}$. Intensitätsmessung: Synthex-R3-Diffraktometer, Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung, ω -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, 6956 Reflexe gemessen, davon 5449 beobachtet ($I > 2\sigma_I$), empirische Absorptionskorrektur. Strukturbestimmung: Lösung mit Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen. Nicht-H-Atome wurden anisotrop, H-Atome isotrop verfeinert. Methylen-H-Atome wurden als Teil einer sterren Gruppe eingegeben. $R = 0.040$, $R_w = 0.042$ ($w = 1/\sigma^2_F$), 548 Parameter, Restelektronendichte $0.3 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELX76 und SHELXS86 [13] durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturer untersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56950, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELX76, *Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, 1976; SHELXS86, Universität Göttingen, 1986.

Eine ab-initio-MO-Untersuchung über stabilisierende Wechselwirkungen in zweikernigen Zr/Al -Komplexen mit planar tetrakoordiniertem Kohlenstoffzentrum **

Von Rolf Gleiter*, Isabella Hyla-Kryspin, Shuqiang Niu und Gerhard Erker

Hoffmann et al. haben in einer wegweisenden Arbeit die Möglichkeit der Stabilisierung von planarem Methan betrachtet^[11]. Ausgehend von tetraedrischem Methan folgerten sie, daß bei einer Verzerrung zum planar-quadratischen CH_4 -Isomer nur sechs Elektronen zur Verfügung stehen, um vier C-H-Bindungen zu bilden, während ein doppelt besetztes 2p-Orbital am Kohlenstoffzentrum verbleibt (Schema 1).



Schema 1.

Diese sehr energiereiche Struktur kann durch σ -Donor- und π -Acceptorsubstituenten X stabilisiert werden, was von Schleyer et al. durch ab-initio-Rechnungen bestätigt wurde^[22]. Nur wenige Strukturen wurden bisher bestimmt, in denen ein Kohlenstoffatom von vier in einer Ebene liegenden Substituenten umgeben ist^[33].

Angeregt durch experimentelle Arbeiten von Erker et al.^[44] über Zirconocene wie **1** soll hier ein theoretisches Modell vorgestellt werden, das von Ethylen ausgeht. Das Verbiegen einer $=\text{CH}_2$ -Einheit des Ethylen zu einem „T“ (Abb. 1) stabilisiert das C-C- σ -Orbital, destabilisiert aber zwei C-H- σ -Orbitale (als p^+ und p^- bezeichnet). Es resultiert eine verzerrte Ethylenstruktur, die um 2 eV energiereicher ist als die normale. Bietet man ein geeignetes σ -Acceptororbital an (z.B. das 1s-Orbital eines Protons, Abb. 1), wird das höchste

[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. I. Hyla-Kryspin, S. Niu
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/56-4205

Prof. Dr. G. Erker
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, W-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert.