

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, TMS, 20 °C): δ = 18.2 (CH₃), 27.7 (C₃), 29.3 (CH₃), 33.2 (CH), 38.3 (CH), 51.0 (CH₃), 110.1 (Cm), 127.2 (Cβ), 131.1 (Cβ), 143.7 (Cα), 148.6 (Cα), 170.9 (C = O).

2: FAB⁺-MS: *m/z* 791.7 (*M*⁺). Korrekte C,H,N-Analyse. UV/VIS (CH₂Cl₂), λ_{max} [nm] (lg ε) = 427 (5.52), 528 (4.03), 568 (4.12), 664 (3.82). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS, 20 °C): δ = -2.70 (s, 2H, NH), 1.54 (s, 12H, CH₃), 1.68 (s, 12H, CH₃), 2.33 (d, 4H, *J* = 8.6 Hz, H7), 2.58 (m, 4H, H5), 3.06 (m, 12H, H4, H^{4'}, H7'), 3.45 (m, 4H, H1), 6.39 (m, 4H, H3), 9.36 (m, 8H, Pyrrol-H); ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]Toluol, TMS, 20 °C): δ = -2.07 (s, 2H, NH), 1.39 (s, 12H, CH₃), 1.63 (s, 12H, CH₃), 2.29 (d, 4H, *J* = 8.6 Hz, H7), 2.37 (m, 4H, H5), 2.95 (m, 12H, H4, H^{4'}, H7'), 3.44 (t, 4H, H1), 6.35 (m, 4H, H3), 9.53 (m, 8H, Pyrrol-H); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, TMS, 20 °C): δ = 22.4 (CH₃), 26.9 (CH₃), 26.9 (CH₃), 33.1 (C4), 33.8 (C7), 39.1 (C6), 40.6 (C5), 54.3 (C1), 122.4 (Cm), 130.1 (C3), 130.8 (Cβ), 146.0 (Cz), 149.0 (C2).

3: FAB⁺-MS: *m/z* 848.4 (*M*⁺). Korrekte C,H,N,Ni-Analyse. UV/VIS (CH₂Cl₂), λ_{max} [nm] (lg ε) = 425 (5.34), 541 (4.06), 580 (3.67). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS, 20 °C): δ = 1.41 (s, 12H, CH₃), 1.42 (s, 12H, CH₃), 2.14 (d, 4H, *J* = 8.6 Hz, H7), 2.45 (m, 4H, H5), 2.86 (m, 12H, H4, H^{4'}, H7'), 3.03 (m, 4H, H1), 6.17 (m, 4H, H3), 9.17 (m, 8H, Pyrrol-H); ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]Toluol, TMS, 20 °C): δ = 1.31 (s, 12H, CH₃), 1.46 (s, 12H, CH₃), 2.15 (d, 4H, *J* = 8.6 Hz, H7), 2.29 (m, 4H, H5), 2.72 (t, 8H, H4, H^{4'}), 2.77 (m, 4H, H7'), 3.08 (t, 4H, H1), 6.18 (m, 4H, H3), 9.35 (m, 8H, Pyrrol-H); ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]Toluol, TMS, 60 °C): δ = 1.31 (s, 12H, CH₃), 1.46 (s, 12H, CH₃), 2.15 (d, 4H, *J* = 8.6 Hz, H7), 2.29 (m, 4H, H5), 2.74 (t, 8H, H4, H^{4'}), 2.76 (m, 4H, H7'), 3.08 (Triplett von Doublets, 4H, H1), 6.18 (Septett, 4H, H3), 9.35 (s, 8H, Pyrrol-H); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, TMS, 20 °C): δ = 22.0 (CH₃), 26.6 (CH₃), 32.8 (C4), 33.4 (C7), 38.8 (C6), 40.7 (C5), 52.9 (C1), 119.4 (Cm), 128.9 (C3), 131.3 (Cβ), 141.1 (Cα), 147.3 (C2).

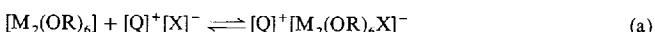
Eingegangen am 5. Mai,
veränderte Fassung am 10. August 1993 [Z 6059]

- [1] Wichtige Arbeiten über asymmetrische Porphyrinkatalysatoren: a) D. Mansuy, P. Battioni, J. P. Renaud, P. Guérin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 155–156; b) S. O’Malley, T. Kodadek, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9116–9117; c) J. T. Groves, P. Viski, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3628–3634; d) R. L. Halterman, S. T. Jan, *ibid.* **1991**, *56*, 5253–5254; e) K. Konishi, K. I. Oda, K. Nishida, T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1313–1317; f) P. Maillard, J. L. Guerquin-Kern, M. Momenteau, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4901–4904; g) J. P. Collman, V. J. Lee, X. Zhang, J. A. Ibers, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3834–3835; h) Y. Naruta, N. Ishihara, F. Tani, K. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 158–166; i) G. Proess, L. Hevesi, *J. Mol. Catal.* **1993**, *80*, 395–401; für weitere Eigenschaften chiraler Porphyrine siehe auch: j) H. Ogoshi, Y. Aoyama, Y. Okamoto, K. Saita, K. Sakurai, H. Toi, T. Watanabe, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 6365–6368; k) H. P. Pfeiffer, E. Breitmaier, H. Sander, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 725–726; l) B. Boitrel, A. Lecas, E. Rose, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 349–350; m) Y. Naruta, F. Tani, K. Maruyama, *ibid.* **1990**, 1378–1380; n) S. Licoccia, M. Paci, P. Tagliatesta, R. Paolesse, S. Antonaroli, T. Boschi, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, 1084–1091; o) S. O’Malley, T. Kodadek, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2445–2448; p) K. Ohkubo, T. Sagawa, H. Ishida, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2682–2688; q) N. Nishino, H. Miura, R. Hasegawa, T. Yanai, T. Fujimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 692–694; r) P. Maillard, C. Huel, M. Momenteau, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 8081–8084; s) P. Le Maux, H. Bahri, G. Simonneaux, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1401–1408; t) K. Konishi, Y. Takahata, T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1169–1170.
- [2] A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 339–345.
- [3] a) J. T. Groves, T. E. Nemo, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5786–5791; b) M. Tavarés, R. Ramasseul, J. C. Marchon, B. Bachet, C. Brassy, J. P. Mornon, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 1321–1329.
- [4] a) R. J. Abraham, J. Plant, G. R. Bedford, *Org. Magn. Reson.* **1982**, *19*, 204–210; b) M. J. Crossley, L. D. Field, A. J. Forster, M. M. Harding, S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 341–348; c) Aus Symmetriegründen [*1s*] sind für die Protonensignale der Atropisomere eines an den *meso*-Positionen chiral tetrasubstituierten Porphyrins folgende Multiplizitäten zu erwarten: Pyrrol-Protonen: $\alpha\alpha\beta\beta$, s (2H), s' (2H), dd (4H); $\alpha\alpha\beta\beta$, s (2H), s' (2H), dd (2H), $\alpha\beta\alpha\beta$, s (4H), s' (4H); $\alpha\alpha\alpha\alpha$, dd (8H) – Protonen der *meso*-Substituenten: $\alpha\alpha\beta\beta$, s (2H), s' (2H); $\alpha\alpha\beta\beta$, s₁ (1H), s₂ (1H), s₃ (1H), s₄ (1H); $\alpha\beta\alpha\beta$, s (4H); $\alpha\alpha\alpha\alpha$, s (4H).
- [5] a) D. Bakshi, V. K. Mahidroo, R. Soman, S. Dev, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 767–774. b) Diese Verbindung wurde aus nahezu enantiomerenreinem (*1R*)-*cis*-Hemicaronaldehyd (= (*1R*)-*cis*-Caronaldehydsäurehalbacetal, ≥ 99.5% ee) (J. Buendia, persönliche Mitteilung) – einer Spende von Roussel Uclaf – hergestellt.
- [6] a) J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Margueretaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827–836; b) R. W. Wagner, D. S. Lawrence, J. S. Lindsey, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3069–3070.
- [7] Sterische Effekte von *meso*-Substituenten auf die Verteilung der Atropisomere sind für mehrere Tetraarylporphyrine beschrieben; vgl.: a) K. Hatano, K. Anzai, T. Kubo, S. Tamai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 3518–3521; b) T. Fujimoto, H. Umekawa, N. Nishino, *Chem. Lett.* **1992**, 37–40; c) N. Nishino, K. Kobata, H. Miura, T. Fujimoto, *ibid.* **1992**, 1991–1994.
- [8] a) K. M. Barkigia, L. Chantranupong, K. M. Smith, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7566–7567; b) K. M. Barkigia, M. D. Berber, J. Fajer, C. J. Medforth, M. W. Renner, K. M. Smith, *ibid.* **1990**, *112*, 8851–8857, 9675; c) M. W. Renner, R. J. Cheng, C. K. Chang, J. Fajer, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8508–8511; d) C. J. Medforth, M. D. Berber, K. M. Smith, J. A. Shelnutt, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3719–3722; e) H. K. Hombrecher, G. Hörter, C. Arp, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 9451–9460; f) D. Mandon, P. Ochsenbein, J. Fischer, R. Weiss, J. Jayaraj, R. N. Austin, A. Gold, P. S. White, O. Brigaud, P. Battioni, D. Mansuy, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2044–2049; g) C. J. Medforth, M. O. Senge, K. M. Smith, L. D. Sparks, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9859–9869.
- [9] D. Cuvinot, P. Mangeney, A. Alexakis, J. F. Normant, J. P. Lellouche, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2420–2425.
- [10] a) F. Kaplan, C. O. Schulz, D. Weisleder, C. Klopfenstein, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 1728–1730; b) R. B. Bates, V. P. Thalacker, *ibid.* **1968**, *33*, 1730–1732.
- [11] Kristallstrukturdaten für 3: C₅₆H₆₀N₄Ni; monoklin, *P*₂₁ (Nr. 4), *Z* = 4, *a* = 20.055(4), *b* = 11.753(1), *c* = 21.496(3) Å, β = 116.267(3)°, *V* = 4543.4 Å³, ρ_{ber} = 1.24 g cm⁻³, *F*(000) = 1808. Die Daten wurden bei 293 K auf einem Enraf-Nonius-FAST-Flächendetektor mit Mo_{Kα}-Strahlung gesammelt. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst und anisotrop bis *R*₁ = 0.051, *R*₂ = 0.061 für 7396 unabhängige Reflexe und 1098 Variable verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystalllographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [12] a) C. Kratky, R. Waditschatka, C. Angst, J. E. Johansen, J. C. Plaquevent, J. Schreiber, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1312–1337; b) W. R. Scheidt, Y. Lee, *Struct. Bonding Berlin* **1987**, *64*, 1–70.
- [13] O. Q. Munro, J. C. Bradley, R. D. Hancock, H. M. Marques, F. Marsican, P. W. Wade, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7218–7230.
- [14] Viele Nickelporphyrine mit vierfach koordiniertem Zentralatom nehmen eine gefaltete Konformation ein, siehe beispielweise a) L. D. Sparks, C. J. Medforth, M. S. Park, J. R. Chamberlain, M. R. Ondrias, M. O. Senge, K. M. Smith, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 581–592, zit. Lit. Es sind jedoch auch mehrere planare Ni^{II}-Porphyrine bekannt, vgl. b) J. C. Gallucci, P. N. Swepston, J. A. Ibers, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 2134–2139, zit. Lit.
- [15] Die Inversion enantiomorph gefalteter Konformere von Nickel(II)-cccc-octaethylpyrrocorphinat ist beschrieben: R. Waditschatka, C. Kratky, B. Jaun, J. Heinzer, A. Eschenmoser, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1985**, 1604–1607.
- [16] a) R. Irie, K. Noda, Y. Ito, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1055–1058; b) E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063–7064.
- [17] J. P. Collman, X. Zhang, V. J. Lee, E. S. Uffelman, J. I. Brauman, *Science* **1993**, *261*, 1404–1411.

[K([18]Krone-6)]⁺ [Mo₄(μ₄-H)(OCH₂tBu)₁₂]⁻, der erste Alkoxido-hydridomolybdäncluster: Hinweise auf einen μ₄-Hydridoliganden **

Theodore A. Budzichowski, Malcolm H. Chisholm*, John C. Huffman und Odile Eisenstein*

Dimetallhexaalkoxide [M₂(OR)₆](M≡M) sind schwache Lewis-Säuren. Dies ist der Schlüssel zur gesamten Folgechemie der M-M-Dreifachbindung (M = Mo, W)^[11]. Wir haben kürzlich die Reaktivität von [M₂(OR)₆] gegenüber einer Vielzahl von Anionen in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel untersucht [Gl. (a)]^[12].

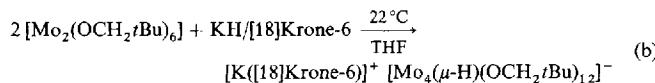


Q = nBu₄N oder K

[*] Prof. M. H. Chisholm, Dr. T. A. Budzichowski, Dr. J. C. Huffman
Department of Chemistry and Molecular Structure Center
Indiana University, Bloomington, IN 47405 (USA)
Telefax: Int. + 812/855-7148
Prof. O. Eisenstein
Laboratoire de Chimie Théorique, Bâtiment 490
Université de Paris-Sud, F-91405 Orsay (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Department of Energy, Office of Basic Research, Chemistry Division, sowie von der National Science Foundation und vom Centre National de la Recherche Scientifique (International Grant für amerikanisch-französische Zusammenarbeit) gefördert.

Für $X = \text{Halogenid}$ liegt dieses Gleichgewicht eindeutig auf der linken Seite, für $X = \text{OR}^-$ dagegen eindeutig auf der rechten, und man kann in diesen Fällen Salze mit dem Anion $[\text{M}_2(\text{OR})_7]^-$ isolieren^[2a]. Für $X = \text{CN}^-$ kann das Gleichgewicht NMR-spektroskopisch verfolgt werden, und die Stärke der Bindung von CN^- an das W_2^{6+} -Zentrum und an das Mo_2^{6+} -Zentrum läßt sich anhand der thermodynamischen Parameter vergleichen^[2b]. Für $X = \text{H}^-$ (und $\text{Q}^+ = \text{K}^+$) verläuft die Reaktion glatt, nimmt aber im Falle von Molybdän einen anderen Verlauf als im Falle von Wolfram, und die Art der Produkte hängt vom Verhältnis der beiden Edukte (Alkoxid:Hydrid) ab. Die Titelverbindung bildet sich nach der in Gleichung (b) ange-



gebenen Reaktion am besten (88% Ausbeute an kristallinem Material), wenn man das Hydrid im Unterschuß einsetzt (45 Mol-% $\text{K}[\text{B}(\text{iBu})_3\text{H}]$). Die Reaktion kann gedanklich in zwei Schritte zerlegt werden. Im ersten Schritt wird H^- an gelbes $[\text{Mo}_2(\text{OCH}_2/\text{iBu})_6]$ addiert, wobei sich der anionische Komplex $[\text{Mo}_2(\text{OCH}_2/\text{iBu})_6\text{H}]^-$ bildet, der im zweiten Schritt ein weiteres Äquivalent von koordinativ ungesättigtem Alkoxid $[\text{Mo}_2(\text{OCH}_2/\text{iBu})_6]$ unter Bildung des Mo_4 -Clusteranions angreift. Bemerkenswerterweise bildet $[\text{Mo}_2(\text{OR})_6]$ im Falle von $\text{R} = \text{iPr}$ und $\text{R} = \text{CH}_2/\text{iBu}$ im Gegensatz zu den analogen Wolframkomplexen keine M_4 -Cluster^[3]. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch finden wir keinen Hinweis auf das Anion $[\text{Mo}_2(\text{OCH}_2/\text{iBu})_6\text{H}]^-$, was zeigt, daß der zweite Reaktionsschritt, die Addition von $[\text{Mo}_2(\text{OCH}_2/\text{iBu})_6]$, viel schneller erfolgt als die Adduktbildung zu Beginn.

Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, befinden sich in der Elementarzelle (Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$) ein einziges Mo_4 -Clusteranion und zwei kationische $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]^+ \cdot (\text{THF})_2$ -Einheiten, von denen jede auf einem kristallographischen Inversionszentrum liegt^[4]. Es sei betont, daß pro Clusteranion nur

ein Kalium-Ion vorhanden ist und daß die beiden unabhängigen Kationen nur halb gewichtet werden. Eine Differenz-Fourier-Synthese mit Phasen basierend auf den Nichtwasserstoffatomen ergab etwa die Hälfte der Wasserstoffatome des Anions, einschließlich $\text{H}(\text{A})$, das sich in der für einen μ_4 -Hydridoliganden passenden Position befindet. In den ersten Verfeinerungscyclen wurden dessen Positions- und thermische Parameter mit denen der Nichtwasserstoffatome variiert. Eine ORTEP-Darstellung des Anions ist in Abbildung 1 gezeigt, das zentrale $[\text{Mo}_4(\mu_4\text{-H})(\text{OCH}_2/\text{iBu})_{12}]$ -Gerüst ist in Abbildung 2 wiedergegeben.

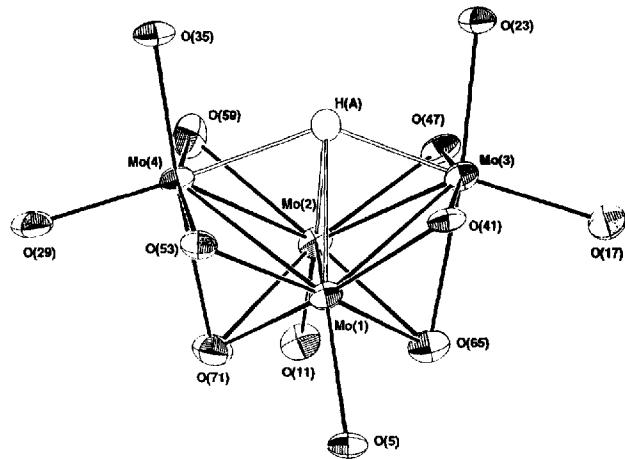


Abb. 2. ORTEP-Darstellung des Anions $[\text{Mo}_4(\text{OCH}_2/\text{iBu})_{12}(\mu_4\text{-H})]^-$; nur die Mo- und O-Atome sowie der μ_4 -H-Ligand der zentralen Einheit sind gezeigt. Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, der μ_4 -Hydridoligand ist als Kugel mit willkürlichen Radius wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Mo(1)-H(A) 2.24(1), Mo(2)-H(A) 2.12(1), Mo(3)-H(A) 2.08(1), Mo(4)-H(A) 1.88(1), Mo(1)-Mo(2) 2.522(3), Mo(1)-Mo(3) 2.545(3), Mo(1)-Mo(4) 2.503(3), Mo(2)-Mo(3) 2.505(2), Mo(2)-Mo(4) 2.538(3), Mo-O₁ 1.933–2.032, 1.983 Durchschnittswert, Mo- μ_2 -O 2.092–2.172, 2.133 Durchschnittswert, Mo- μ_3 -O 2.135–2.180, 2.157 Durchschnittswert, Mo(3)-O(17) 1.939(7), Mo(4)-O(29) 1.933(7), Mo(3)-O(23) 1.996(9), Mo(4)-O(35) 1.993(8); durchschnittliche Bindungswinkel [$^\circ$]: cis-L-M-L 90.0, trans-L-M-L 169.5, Mo_h-Mo_h-Mo_h 60.0, Mo_w-Mo_w-Mo_w 95.7, Mo_h-Mo_h-Mo_w 60.0; Mo(1,2,3)-Mo(1,2,4)-Diederwinkel 117.8. w = Flügelkopf, h = Brückenkopf.

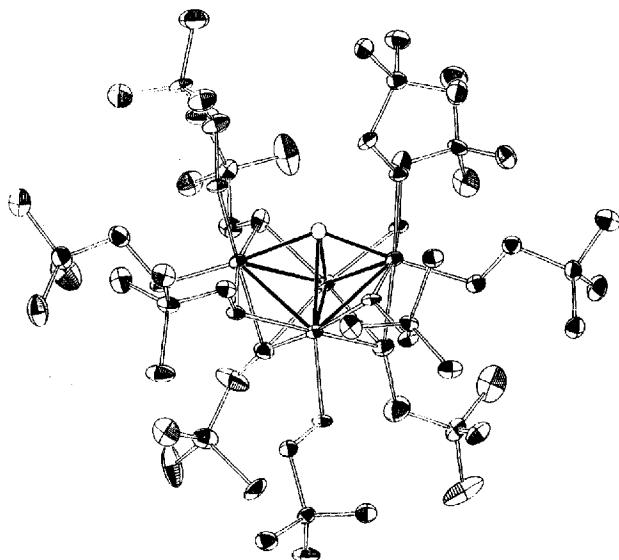


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des Anions $[\text{Mo}_4(\text{OCH}_2/\text{iBu})_{12}(\mu_4\text{-H})]^-$. Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, der μ_4 -Hydridoligand ist als Kugel mit willkürlichen Radius wiedergegeben. Die Atomennummerierung und der endständige Alkoxidoligand am hinteren Brückenkopf-Mo-Atom wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

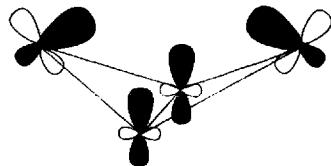
Trotz der inhärenten Schwierigkeiten, die mit der Lokalisierung von Wasserstoffpositionen in der Nähe von Übergangsmetallen verbunden sind und mehreren geringfügigen Fehlordnungsproblemen bei dieser kristallographischen Untersuchung^[4], sind wir aus mehreren Gründen der Überzeugung, daß wir mit einem μ_4 -Hydridoliganden eine korrekte Zuordnung getroffen haben. Bei näherer Betrachtung der Mo-O-Abstände zeigt sich der erwartete Trend $d(\text{M}-\text{O}_{\text{terminal}}) < d(\text{Mo}-\mu_2\text{-O}) < d(\text{Mo}-\mu_3\text{-O})$; Hinweise auf koordinierte ROH-Liganden werden nicht gefunden^[5]. Erste Reaktivitätsstudien stützen diese Ansicht: Der Komplex ist inert gegenüber tBuCH_2OD (10facher Überschuß, 40°C , 12 h), verhält sich also nicht wie ein Hydrid, da sonst HD freigesetzt würde, und auch nicht wie eine Säure, da dies H/D-Austausch zur Folge hätte. Plaziert man den Hydridoliganden in bindendem Abstand zu allen vier Metallatomen – und dies ist das Vernünftigste, was man in Anbetracht der sterischen Hinderung innerhalb des Moleküls tun kann –, so wird das Koordinationspolyeder jedes Molybdänzentrums zum Oktaeder vervollständigt. Als strukturelle Konsequenz des μ_4 -Hydridoliganden ist die schmetterlingsförmige Mo_4 -Einheit beträchtlich aufgeweitet (Diederwinkel Mo(1,2,3)-Mo(1,2,4) 117.8°), wenn man mit den ähnlich gebauten Analoga $[\text{Mo}_4(\text{OIPr})_9\text{Br}_3]$ (Diederwinkel 97.6°) und $[\text{Mo}_4(\text{OIPr})_8\text{Br}_4]$ (Diederwinkel 97.4°) vergleicht, die keine gebundenen Liganden

in diesem Bereich haben^[6]. Darüber hinaus ist der nicht-bindende Abstand von „Flügelspitze“ zu „Flügelspitze“ im Falle der Titelverbindung mit 3.741 Å beträchtlich länger als im Falle der beiden anderen strukturell charakterisierten Mo_4^{12+} -Cluster mit Schmetterlingsstruktur (3.284 und 3.287 Å)^[6].

Da das Molekülgerüst angenähert C_{2v} -Symmetrie aufweist, findet man NMR-spektroskopisch Signale für fünf Gruppen von Alkoxidoliganden mit relativen Intensitäten von 2:2:2:2:4. Alle terminalen und beide μ_3 -OR-Liganden liegen auf Spiegel-Ebenen, die vier μ_2 -OR-Liganden jedoch nicht. Die Methylenprotonen der letzteren sind diastereotop und erscheinen im NMR-Spektrum als Quartett vom AB-Typ. Das Signal des Hydridoliganden erscheint bei $\delta = -15.2$, also *hochfeldverschoben* relativ zum Me_4Si -Signal, im Gegensatz zu den Signalen der Hydridoliganden aller Alkoxidohydrido-Wolframcluster, die *tieffeldverschoben* sind. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten^[7] sind in Einklang damit, daß die Struktur im Festkörper auch in Lösung erhalten bleibt. Eine IR-Absorptionsbande, die einem μ_4 -H- oder μ_4 -D-Liganden zuzuordnen wäre, konnten wir nicht detektieren. Die mit dieser Einheit verbundene Absorptionsbande ist entweder zu intensitätsschwach oder überdeckt von IR-aktiven Schwingungsmoden der OR-Liganden.

Es ist zwar bekannt, daß M_4 -Cluster mit Schmetterlingsgerüst μ_4 -Carbido-,^[8] -Nitrido-,^[9] und -Oxidoliganden^[10] binden können, der hier beschriebene Komplex ist unseres Wissens jedoch der erste mit einem μ_4 -Hydridoliganden. Wie eine Recherche im Cambridge Crystallographic Data Centre ergab, treten μ_2 -H-, μ_3 -H- und μ_6 -H-Liganden häufig auf, eine $\text{M}_4(\mu_4\text{-H})$ -Einheit sucht man in dieser Datenbank jedoch vergeblich.

Um zu überprüfen, ob ein solcher μ_4 -Hydridoligand überhaupt existieren kann, untersuchten wir die Wechselwirkungen eines μ_4 -Hydridoliganden mit dem hypothetischen Cluster $[\text{Mo}_4(\text{OH})_{12}]$, dessen Strukturparameter denen der Titelverbindung ähneln, der jedoch eine idealisierte C_{2v} -Symmetrie hat. Extended-Hückel(EH)-Berechnungen^[11] der Wechselwirkung eines Hydridoliganden mit dem Modellcluster $[\text{Mo}_4(\text{OH})_{12}]$ stützen die vorgeschlagene μ_4 -Koordination von H^- . Diese ist beträchtlich stabiler als eine μ_2 -Koordination zu den Brückenkopf-Molybdänatomen. Die Bevorzugung einer μ_4 -Koordination hat ihre Ursache in der Gestalt des LUMO von $[\text{Mo}_4(\text{OH})_{12}]$ (Schema 1). Das LUMO ist energetisch tiefliegend



Schema 1. LUMO von $[\text{Mo}_4(\text{OH})_{12}]$.

und hat a_1 -Symmetrie. Es ist daher ideal zur Stabilisierung des Hydrido-1s-Orbitals in μ_4 -Position geeignet, da dieses mit den Orbitalen der vier Metallzentren überlappen kann. (Das HOMO des Clusters, das eine andere Symmetrie hat, wird durch die Koordination des Hydridoliganden nicht beeinflußt.) Die Koordination an die Brückenkopf-Molybdänatome führt zu einer Gesamtüberlappung, die nur die Hälfte der Überlappung mit einem μ_4 -Hydridoliganden beträgt (0.32). Ein interessanter Aspekt dieses Problems ist dabei, warum das LUMO von $[\text{Mo}_4(\text{OH})_{12}]$ energetisch so tief liegt (der HOMO-LUMO-Abstand beträgt 0.04 eV). Das LUMO ist die In-Phase-Kombination der an jedem Metallzentrum lokalisierten LUMOs. Jedes Molybdänatom ist von fünf Liganden umgeben, die eine okta-

edrische Koordinationssphäre bilden, wobei eine Koordinationsstelle frei bleibt (das Zentrum der Schmetterlingsstruktur). Solch ein Metallkomplexfragment ist charakterisiert durch ein energetisch tiefliegendes LUMO, das zur freien Ecke des Oktaeders weist. Die In-Phase-Kombination der vier LUMOs ist daher energieärmer und zeigt zum Zentrum der Schmetterlingsstruktur. Zusammenfassend finden wir den Gedanken äußerst faszinierend, daß die Addition von Hydrid an $[\text{Mo}_2(\text{OCH}_2\text{Bu})_6]$ die Kopplung zweier $\text{Mo}=\text{Mo}$ -Einheiten induziert, wobei allem Anschein nach der möglicherweise erste Cluster mit einer $\text{M}_4(\mu_4\text{-H})$ -Einheit entsteht.

Experimentelles

Eine Lösung von $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]^+[\text{B}(\text{sBu})_3\text{H}]^-$ wurde durch Mischen von $[18]\text{Krone}-6$ (175 mg, 0.66 mmol) mit Kalium-tri-*sec*-butylhydridobor (0.65 mL einer 1.0 M Lösung in Diethylether, 0.65 mmol) in wasserfreiem, entgastem THF hergestellt. Diese Lösung wurde auf -78°C gekühlt und über eine Kanüle tropfenweise zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von $[\text{Mo}_2(\text{OCH}_2\text{Bu})_6]$ (1.00 g, 1.40 mmol) in 5 mL THF gegeben. Man ließ die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührte weitere 15 min. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, worauf ein tief purpurfarbener, mikrokristalliner Feststoff zurückblieb, der dreimal mit je 10 mL wasserfreiem, entgastem Benzol gewaschen wurde. Anschließend wurde abfiltriert, worauf ein braunes Produkt zurückblieb (88 % Ausbeute). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurde durch Diffusion von Hexan in eine THF-Lösung der Substanz erhalten. Die Reaktion kann auch mit festem Kaliumhydrid durchgeführt werden, doch dauert dann die Reaktion aufgrund der geringen Löslichkeit dieses Reagens beträchtlich länger. Das analoge Anion $[\text{Mo}_4(\mu_4\text{-D})(\text{OCH}_2\text{Bu})_{12}]^-$ wurde auf eine ähnliche Weise hergestellt; dabei wurde käufliches KD eingesetzt. Die Reaktion ist sehr empfindlich gegenüber geringsten Spuren von Wasser. Sowohl KH als auch $\text{K}[\text{B}(\text{sBu})_3\text{H}]$ reagieren mit Wasser zu H₂ und $\text{KOH}/\text{K}[\text{B}(\text{sBu})_3\text{OH}]$, und die letzteren Verbindungen reagieren mit $[\text{Mo}_2(\text{OCH}_2\text{Bu})_6]$ zum grünen Anion $[\text{Mo}_4\text{O}(\text{OCH}_2\text{Bu})_{11}]^-$ und Neopentylalkohol. Aus dem Alkohol und $\text{KH}/\text{K}[\text{B}(\text{sBu})_3\text{H}]$ bildet sich $[\text{KOC}_2\text{H}_5]$, welches wiederum mit $[\text{Mo}_2(\text{OCH}_2\text{Bu})_6]$ zum purpurfarbenen Anion $[\text{Mo}_2(\text{OCH}_2\text{Bu})_7]^-$ [2a] reagiert. Beide Nebenprodukte wurden auch auf unabhängigen Wegen hergestellt; diese werden in einer späteren Veröffentlichung beschrieben werden.

Eingegangen am 7. Dezember 1992,
ergänzte Fassung am 4. Oktober 1993 [Z 5733]

- [1] M. H. Chisholm, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 419; *J. Organomet. Chem.* **1991**, *400*, 235; *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 665.
- [2] a) T. A. Budzichowski, M. H. Chisholm, J. C. Huffman, K. G. Moodley, J. D. Martin, *Polyhedron* **1993**, *12*, 343; b) T. A. Budzichowski, M. H. Chisholm, unveröffentlicht.
- [3] a) M. H. Chisholm, D. L. Clark, K. Folting, J. C. Huffman, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1021; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1014; b) M. H. Chisholm, D. L. Clark, K. Folting, J. C. Huffman, M. J. Hampden-Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7750; c) M. H. Chisholm, D. L. Clark, M. J. Hampden-Smith, *ibid.* **1989**, *111*, 574; d) siehe auch Herstellung und Struktur von $[\text{Mo}_4(\text{OMe})_2(\text{O}i\text{Pr})_{10}]$; Kommentar zur Frage, warum $[\text{W}_2(\text{O}i\text{Pr})_6]_2$ dimerisiert, nicht aber $[\text{Mo}_2(\text{O}i\text{Pr})_6]$; M. H. Chisholm, C. E. Hammond, M. J. Hampden-Smith, J. C. Huffman, W. G. Van Der Sluys, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 937; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 904.
- [4] Kristalldaten für $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]^+[\text{Mo}_4(\mu_4\text{-H})(\text{OCH}_2\text{Bu})_{12}]^- \cdot 2\text{THF} \cdot \text{X}$ (Solvans): $T = -171^\circ\text{C}$; $a = 15.767(17)$, $b = 24.173(28)$, $c = 15.094(17)$ Å, $\alpha = 90.01(2)$, $\beta = 115.87(2)$, $\gamma = 91.02(3)$ °, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.21 \text{ g cm}^{-3}$, Raumgruppe $\overline{\text{P}1}$, $R(F) = 0.075$, $Rw(F) = 0.072$. Im Verlauf der Strukturverfeinerung wurde ein Bereich beobachtet, der zahlreiche Peaks mit Elektronendichten von 1.2 bis 3.8 e Å⁻³ enthielt und der deutlich separiert von den Ionen war. Es gelang uns nicht, dieses offensichtliche Lösungsmittelmolekül zu identifizieren, wir haben es statt dessen mit zehn halbbesetzten Kohlenstoffpositionen modelliert. In einer OR-Gruppe des Clusters [O(65)-C(70)] trat eine Fehlordnung auf, aber diese konnte leicht mit sechs halbbesetzten Kohlenstofflagen angepaßt werden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung sind beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57854 erhältlich.
- [5] M. H. Chisholm, *Polyhedron* **1983**, *2*, 681.
- [6] M. H. Chisholm, D. L. Clark, R. J. Errington, K. Folting, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2071.
- [7] $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 22°C , 500 MHz): $\delta = 4.56$ (d, $J = 11$ Hz, 4 H), 4.33 (d, $J = 11$ Hz, 4 H), 4.31 (s, 4 H), 4.04 (s, 4 H), 3.63 (s, 24 H), 3.28 (s, 4 H), 3.24 (s, 4 H), 1.22 (s, 36 H), 0.94 (s, 18 H), 0.89 (s, 18 H), 0.79 (s, 18 H), 0.65 (s, 18 H), -15.14 (s, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 22°C , 125 MHz): $\delta = 84.67$, 83.88, 81.76, 81.04, 79.11 (4:2:2:2:2 für $-\text{CH}_2-$), 70.54 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 35.28, 34.79, 33.93, 33.34 (2:6:2:2 für $-\text{CMe}_3$), 28.90, 28.21, 28.14, 27.99, 27.49 (4:2:2:2:2

- für $-\text{CH}_3$). IR (KBr-Preßling oder CH_2Cl_2 -Lösung): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2946, 2903, 2861, 1477, 1455, 1387, 1353, 1285, 1250, 1214, 1110, 1070, 1049, 1017, 995, 965, 934, 838, 835, 753, 663, 623, 448. Korrekte C,H-Analyse.
- [8] a) J. H. Davis, M. A. Beno, J. M. Williams, J. Zimmie, M. Tachikawa, E. L. Muetterties, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1981**, *78*, 668; b) E. M. Holt, K. H. Whitmore, D. F. Shriver, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, 125; c) J. S. Bradley, G. B. Ansell, M. E. Leonowicz, E. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4968.
- [9] a) M. L. Blohm, W. L. Gladfelter, *Organometallics* **1985**, *4*, 45; b) D. E. Fjare, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4799.
- [10] a) C. K. Schauer, D. F. Shriver, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 255; b) C. K. Schauer, E. J. Voss, M. Sabat, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7662.
- [11] EH-Rechnungen wurden unter Benutzung der gewichteten H_{ij} -Formel durchgeführt. (J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3686). Der Hydridoligand wurde auf der Schnittgeraden der beiden Spiegelbenen in 2 Å Entfernung vom Flügelspitzen-Mo-Atom positioniert (μ_4 -Lage) oder auf der C_2 -Achse durch die Brückenkopfatome, ebenfalls in 2 Å Entfernung. Die Atomparameter wurden der Literatur entnommen: Mo (R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7240); Br (J. Hinze, H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.* **1963**, *67*, 1501); O und H (R. Hoffmann, *ibid.* **1963**, *63*, 1397).

$[\text{Re}_2\text{I}_2(\text{CO})_6(\text{Se}_7)]$, eine Koordinationsverbindung mit einem ringförmigen Polyselenliganden: Struktur in Lösung und im Festkörper**

Alessia Bacchi, Walter Baratta, Fausto Calderazzo*, Fabio Marchetti und Giancarlo Pelizzi

Professor Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet

Kürzlich hatte man nachweisen können^[1], daß *cyclo*-Octaschwefel an ein Übergangsmetall koordiniert; weitere Koordinationsverbindungen von Elementen in ihren polyatomaren Formen sind von Diwasserstoff^[2] und Dijod^[3] bekannt. Die Koordination von *cyclo*-Octaschwefel kann als erster Schritt vor seiner irreversiblen Oxidation zu Sulfiden und Metallacyclopolsulfiden – dem Ergebnis der Spaltung von Schwefel-Schwefel-Bindungen – betrachtet werden^[4]. Für die ersten labilen Koordinationsverbindungen von S_8 ($[\text{Re}_2\text{X}_2(\text{CO})_6(\text{S}_8)]$, X = Br, I) wurde auf der Grundlage ihrer chemischen und spektroskopischen Eigenschaften eine Zweikernstruktur mit verbrückenden Halogenoliganden und η^2 -koordiniertem *cyclo*-Octaschwefel vorgeschlagen^[1].

Wir berichten hier über die Darstellung und kristallographische Untersuchung von $[\text{Re}_2\text{I}_2(\text{CO})_6(\text{Se}_7)]$. Dieser Komplex kann als eine Koordinationsverbindung von Se_7 , einer der bekannten cyclischen Modifikationen^[5] von elementarem Selen, angesehen werden. Diese neuen Ergebnisse bestätigen die früher getroffene strukturelle Zuordnung des zuvor erwähnten Schwefel-Analogons und sie zeigen, daß ein diskretes, mehratomiges

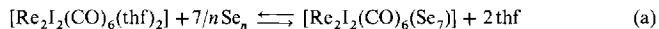
* Prof. Dr. F. Calderazzo, Dr. W. Baratta, Dr. F. Marchetti
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale
Sezione di Chimica Inorganica
Università di Pisa, Via Risorgimento 35, I-56126 Pisa (Italien)
Telefax: Int. + 50/918260

Dr. A. Bacchi, Prof. Dr. G. Pelizzi
Istituto di Chimica Generale ed Inorganica
und
Centro di Studio CNR per la Strutturistica Diffrattometrica
Università di Parma (Italien)

** Diese Arbeit wurde vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR, Rom), vom Progetto Finalizzato Materiali Speciali per Tecnologie Avanzate und vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) gefördert. Wir danken Prof. P. S. Pregosin, Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich, für die Bereitstellung der NMR-Geräte und für die Diskussion der NMR-Spektren während des Forschungsaufenthaltes von W. B.

cyclisches Molekül einer allotropen Modifikation von Selen in der Lage ist, an ein Übergangsmetall zu koordinieren. Damit sind nun auch erstmals Strukturparameter von koordiniertem Se_7 bekannt.

Durch Behandeln einer Lösung von $[\text{Re}_2\text{I}_2(\text{CO})_6(\text{thf})_2]$ ^[6] mit elementarem Selen^[7] bei Raumtemperatur [Gl. (a)] und Entfer-



nen von thf aus dem Gleichgewicht durch wiederholtes Verdampfen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum entstand eine braune, kristalline, diamagnetische Koordinationsverbindung, deren zufriedenstellende C, H, Se-Elementaranalyse in Einklang mit der Formel $[\text{Re}_2\text{I}_2(\text{CO})_6(\text{Se}_7)]$ war. Im IR-Spektrum erscheinen die Absorptionsbanden der Carbonylstreckschwingungen bei 2045, 2030, 1960 und 1934 cm^{-1} (in CS_2 -Lösung), was mit einer C_{2v} -Symmetrie der $\text{Re}_2(\text{CO})_6$ -Einheit ($2A_1$, $2B_1$, B_2) in Deckung zu bringen ist. Das ^{13}C -NMR-Spektrum einer CS_2 -Lösung des Komplexes zeigt bei Raumtemperatur drei Resonanzsignale im Verhältnis 1:1:1 bei δ = 187, 184 und 182, welche den drei Paaren nichtäquivalenter Carbonylgruppen zugeordnet werden können. Das ^{77}Se -NMR-Spektrum der CS_2 -Lösung des Komplexes (C_6D_6 -Lock) zeigt bei Raumtemperatur vier Resonanzsignale im Verhältnis 2:2:2:1 bei δ = 1150, 1011, 973 und 927 (relativ zu Me_2Se in CDCl_3 ^[9]). Dies weist auf die Anwesenheit von vier verschiedenen Gruppen von Selenatomen im Molekül hin. Im Vergleich dazu ist freies Se_7 (mit Anteilen von Se_6 und Se_8) fluktuiert und zeigt nur ein einziges Signal bei δ = 998 (relativ zu Me_2Se ^[10]). Das Signal bei δ = 1150 wurde aufgrund der Relaxationszeiten Re gebundenen Selenatomen zugeordnet. Daraus ergab sich der deutliche Hinweis, daß in Lösung ein zweikerniger Komplex vorliegt, welcher verbrückende Iodoliganden, einen zweizähnigen Heptaselenliganden und zwei Gruppen facial angeordneter Carbonylgruppen enthält. Zwischen den beiden Möglichkeiten Rhenium(I)-Komplex von *cyclo*-Heptaselen oder Rhenium(II)-Komplex mit Metall-Metall-Bindung und einem zweizähnigen Heptaselenidliganden konnte durch Röntgenbeugung an einem Einkristall des Komplexes, der Heptan als Solvensmolekül enthält^[11], eindeutig zugunsten der ersten Formulierung entschieden werden. Eine perspektivische Ansicht des Moleküls ist in Abbildung 1 gezeigt.

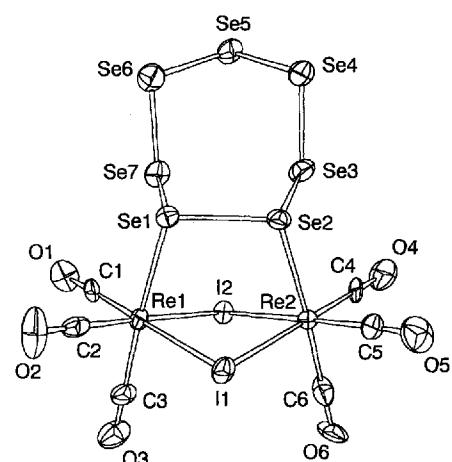


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von $[\text{Re}_2\text{I}_2(\text{CO})_6(\text{Se}_7)]$ (Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Bereiche ausgewählter Bindungslängen in Å (Zahl der Bindungen in Klammern): (4) Re-I 2.820–2.826, (2) Re-Se 2.586–2.587, (6) Re-C 1.890–1.974, (6) Se-Se 2.309–2.346, Se1-Se2 2.558(3); Bereiche ausgewählter Bindungswinkel in Grad (Zahl der Winkel in Klammern): (2) Re-I-Re 92.44–92.50, (2) I-Re-I 84.12–84.27, (6) Re-C-O 176–179, (7) Se-Se-Se 99.3–104.3.