

- [1] Y. Kato, N. Fusetani, S. Matsunaga, K. Hshimoto, S. Fujita, T. Furuya, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2780–2781.
- [2] H. Ishibara, B. L. Martin, D. L. Brautigan, H. Karaki, H. Ozaki, Y. Kato, N. Fusetani, S. Watabe, K. Hashimoto, D. Uemura, D. J. Hartshorne, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1989**, *159*, 871–877. Eine neuere Arbeit: M. Suganuma, H. Fujiki, S. Okabe, S. Nishiwaki, D. Brautigan, T. S. Ingebritsen, M. R. Rosner, *Toxicol.* **1992**, *30*, 873–878.
- [3] a) S. Matsunaga, N. Fusetani, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5605–5606; b) Y. Hamada, Y. Tanada, F. Yokokawa, T. Shiori, *ibid.* **1991**, *32*, 5983–5986.
- [4] Eine Totalsynthese von nicht natürlich vorkommendem (+)-Calyculin A (**ent-1**) wurde 1992 veröffentlicht: a) D. A. Evans, J. R. Gage, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9434–9453. Wichtige Veröffentlichungen über andere Synthesewege zu **ent-1**: b) J. Matsubara, K. Nakao, Y. Hamada, T. Shiori, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4187–4190; c) A. B. Smith, III, J. J.-W. Duan, K. G. Hull, B. A. Salvatore, *ibid.* **1991**, *32*, 4855–4858; d) R. M. Armstrong, J. A. DeMattei, *ibid.* **1991**, *32*, 5749–5752; e) A. M. P. Koskinen, J. Chen, *ibid.* **1991**, *32*, 6977–6980; f) A. G. M. Barrett, J. J. Edmunds, K. Horita, C. J. Parkinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1236–1238.
- [5] H. A. Vaccaro, D. E. Levy, A. Sawabe, T. Jaetsch, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1937–1940. Die Synthese von **20** ist im Vergleich zu der von **ent-20**, die in der zitierten Literaturstelle beschrieben wird, deutlich verbessert worden.
- [6] A. J. Duplantier, M. H. Nantz, J. C. Roberts, R. P. Short, P. Somfai, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7357–7360.
- [7] Die Beschreibung von Versuchen, die die angegebene Konfiguration von **9**, **17** und **21** bewiesen, lagen Redaktion und Gutachtern vor.
- [8] Die  $Ti^{IV}$ -katalysierte Aldolreaktion von **11** mit achiralen Silylenolethern lief mit vergleichbarer Diastereoselektivität ab: M. T. Reetz, K. Kessler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1079.
- [9] Für eine Übersicht siehe: W. R. Roush, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4151–4157.
- [10] S. Masamune, T. Sato, B.-M. Kim, T. A. Wollmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8279–8281.
- [11] Zum Beispiel ergab die Anwendung des vom (S,S)-Diisopropyltartrat abgeleiteten (E)-Crotyl-Roush-Reagens (W. R. Roush, K. Ando, D. B. Powers, A. D. Palkowitz, R. L. Halterman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6339–6348) ein 2:1-Verhältnis von Diastereomeren, wobei das unerwünschte 11,12-syn-Addukt bevorzugt entstand.
- [12] S. Masamune, M. Hirama, S. Mori, S. A. Ali, D. S. Garvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1568–1571.
- [13] S. Masamune, W. Choy, F. A. J. Kerdesky, B. Imperiali, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1566–1568.
- [14] C. H. Heathcock, L. A. Flippin, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1667–1668.
- [15] B. ElAmin, G. M. Anantharamaiah, G. P. Royer, G. E. Means, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3442–3444.
- [16] M. Bessodes, D. Komitov, K. Antonakis, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 579–581.
- [17] Das Entstehen eines einzigen Spiroketons **21** ist in Einklang mit Resultaten der Untersuchung von Smith et al. [4c], unterscheidet sich aber leicht vom Ergebnis von Evans et al. [4a].
- [18] A. Sawabe, S. A. Filla, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7685–7686. Für unterschiedliche Phosphatschutzgruppen siehe Lit. [4a].
- [19] M. Julia, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 763–768.
- [20] J. K. Stille, B. L. Groh, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 813–817.

## Ein Gashydrat von Stickstoffmonoxid\*\*

Andreas Hallbrucker\*

Erst vor kurzem wurde die herausragende Rolle von Stickstoffmonoxid NO in biochemischen Prozessen entdeckt<sup>[1]</sup>. Die Wechselwirkung von NO mit dem Lösungsmittel Wasser ist eine seiner grundlegenden physikalischen Eigenschaften, die in diesem Zusammenhang wichtig ist. Entsprechende Messungen sind allerdings spärlich. So wurde über die Streckschwingung von in Wasser gelöstem NO bei Raumtemperatur, aus der auf die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel geschlossen werden

könnte, – wahrscheinlich wegen experimenteller Schwierigkeiten – bisher noch nicht berichtet. Es wird oft angenommen, daß bei unpolaren oder schwach polaren Gasen in wäßriger Lösung die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem der in kristallinen Gashydraten ähnlich ist<sup>[2,3]</sup>. In Ermangelung experimenteller Daten kann auch die Wechselwirkung von NO mit flüssigem Wasser näherungsweise durch dieses System beschrieben werden. Ich berichte hier darüber, daß durch Adsorption von NO in hochporösem, amorphem Eis bei 77 K und anschließendes Erwärmen der Probe auf 197 K NO-Clathrat erhalten werden kann. Es wird durch Röntgenbeugungsaufnahmen und Raman-Spektroskopie der NO-Streckschwingung charakterisiert. Im Gegensatz zu CO<sup>[4]</sup>, einem Molekül mit sehr ähnlichen physikalischen Eigenschaften, bildet NO ein Gashydrat des Strukturtyps II.

Gashydrate kleiner Gastmoleküle wie N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und CO werden üblicherweise durch mehrtägiges Mahlen von Eis bei ungefähr 243 K und Drücken >150 bar hergestellt<sup>[5]</sup>. Diese Herstellungsmethode ist jedoch nur bei stabilen und inerten Gastgasen sinnvoll. Erst vor wenigen Jahren wurde eine neue Methode zur Herstellung von Gashydraten bei niedrigen Temperaturen und Drücken aus mikroporösem, amorphem Eis („amorphous solid water“, ASW) entwickelt<sup>[6]</sup>. ASW wird durch langsames Kondensieren von Wasserdampf auf einem auf 77 K gekühlten Träger in einem Vakuumsystem hergestellt und anschließend einem mäßigen Druck des Gastgases ausgesetzt (<1 bar). Während des Erwärmens auf ca. 120 K werden beträchtliche Mengen dieses Gases irreversibel in die Eismatrix eingeschlossen und bei weiterem Erwärmen im Vakuum in ein Gashydrat umgewandelt<sup>[6]</sup>.

Proben von ASW mit eingeschlossenem NO wurden zunächst mit der Methode, die für O<sub>2</sub>-, N<sub>2</sub>-, CO- und Ar-Clathrate bereits beschrieben wurde<sup>[6]</sup>, auf einem Röntgenprobenhalter oder auf kleinen Messingplättchen für die Raman-spektroskopische Untersuchung hergestellt. Mit wenigen Worten: Wasserdampf wurde in ein Hochvakuumsystem eingeschleust und bei niedrigem Restgasdruck (ca. 10<sup>-6</sup> mbar) über einen Zeitraum von ca. 6 h auf dem auf 77 K gekühlten Probenträger auskondensiert. Die Schichtdicke der so erzeugten Proben betrug ca. 1 mm. Anschließend wurde bei gleich niedrigem Restgasdruck 3 h lang NO-Gas auf die ASW-Schicht aufkondensiert. NO-Gas aus einer Stahlflasche (Messer Griesheim, Reinheitsgrad >99.85%) wurde durch fraktionierende Kondensation gereinigt<sup>[7]</sup>. Ob unerwünschtes N<sub>2</sub>O und NO<sub>2</sub> vorliegen, wurde IR-spektroskopisch überprüft. Die Proben wurden dann auf 140 K erwärmt, wobei beträchtliche Mengen an NO irreversibel in den Poren und Mikroporen von ASW eingeschlossen wurden. Nach Wiederabkühlen auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs wurden die Probenhalter aus der Vakuumapparatur entfernt und in die vorgekühlte Röntgenkamera oder in den Kryostaten für die Aufnahme der Raman-Spektren transferiert. Alle Raman-Spektren wurden nach Wiederabkühlen bei 130 K aufgenommen, da Bestrahlung bei höheren Temperaturen zur Reaktion von NO führt.

Das Röntgendiffraktogramm nach dem Transfer der Probe in die Röntgenkamera und dem Erwärmen auf 130 K ist in Abbildung 1, Kurve 1 wiedergegeben. Es treten nur zwei breite Signale bei 2 $\theta$  = 24 und 43° auf, die für ASW charakteristisch sind. In Abbildung 2, Kurve 1 ist das zugehörige Raman-Spektrum im Bereich der NO-Streckschwingung dargestellt. Zwei scharfe Banden bei 1868.8 und 1858.8 cm<sup>-1</sup> und eine breite schwache Bande bei ca. 1840 cm<sup>-1</sup> sind erkennbar. Beim Erwärmen auf 173 K kristallisiert die Probe größtenteils zu kubischem Eis (Ic), erkennbar an den scharfen Reflexen im Röntgendiffraktogramm in Abbildung 1, Kurve 2. In Abbildung 2, Kurve 2 wird

[\*] Dr. A. Hallbrucker

Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie der Universität  
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)  
Telefax: Int. + 512/507-3223

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Österreichischen Forschungsförderungsfonds (Projekt Nr. 9175-PHY) gefördert.

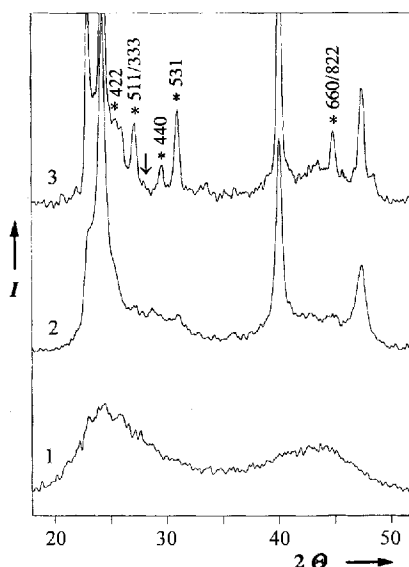


Abb. 1. Röntgendiffraktogramme von amorphem Eis mit eingeschlossenem NO, aufgenommen bei 130 K: 1) Nach dem ersten Erwärmen ausgehend von ca. 80 K, 2) nach teilweiser Kristallisation zu kubischem Eis durch Erwärmen auf 173 K und 3) nach Bildung des NO-Clathrats bei 197 K. Die zum NO-Clathrat gehörenden Reflexe sind in Kurve 3 mit \* gekennzeichnet und entsprechen einem Gashydrat des Strukturtyps II indiziert. Die Kurven sind im selben Maßstab mit konstanter Verschiebung entlang der Ordinate wiedergegeben. Die Diffraktogramme wurden auf einem Kristalloflex-4-Gerät (Siemens) unter Verwendung von  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung aufgenommen.

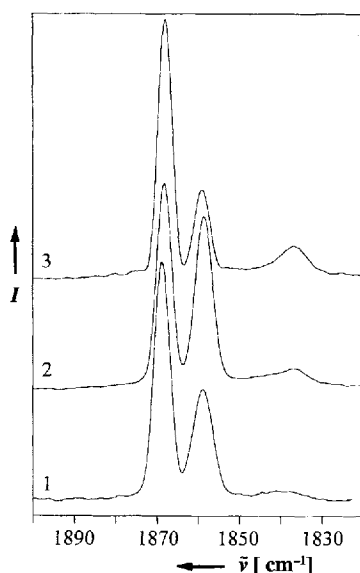


Abb. 2. Raman-Spektren von NO, das in den Poren und Mikroporen von amorphem Eis eingeschlossen wurde, im Bereich der NO-Streckschwingung, aufgenommen bei 130 K: 1) Nach dem ersten Erwärmen ausgehend von ca. 80 K, 2) nach weitgehender Kristallisation zu kubischem Eis durch Erwärmen auf 173 K und 3) nach Bildung des NO-Clathrats vom Strukturtyp II bei 197 K. Alle Spektren wurden bei 130 K auf einem Coderg-PHO-Instrument mit Doppelmonochromator und Photonen-zähler aufgenommen. Spaltbreite  $4\text{ cm}^{-1}$ , Ar-Laser bei 488 nm, 500 mW.

das Raman-Spektrum der Probe nach dem Erwärmen auf 173 K und dem Wiederabkühlen auf 130 K gezeigt. Es weist drei Banden auf wie das Spektrum 1, und zwar an fast den gleichen Positionen ( $1868.1$ ,  $1858.6$  und  $1836.6\text{ cm}^{-1}$ ), jedoch mit deutlichen Intensitätsunterschieden.

Während die Gesamtfläche unter den drei Banden nahezu unverändert ist, hat die Intensität der Bande bei höchster Fre-

quenz, hauptsächlich auf Kosten der Bande bei  $1858\text{ cm}^{-1}$ , abgenommen. Die Intensität der Bande bei niedrigster Frequenz hat nur geringfügig zugenommen. Raman- und Röntgenproben wurden dann auf 197 K erwärmt und wieder auf 130 K abgekühlt. Vier deutlich wahrnehmbare zusätzliche Reflexe im Diffraktogramm dieser Probe in Abbildung 1, Kurve 3 bei  $2\theta = 27.14$ ,  $29.60$ ,  $31.01$  und  $44.89^\circ$  zeigen die Bildung eines NO-Clathrats an<sup>[8]</sup>. Proben von Gashydraten, die auf diese Weise aus ASW gebildet werden, enthalten notwendigerweise eine große Menge an kubischem und/oder hexagonalem Eis, da das Gashydrat dadurch stabilisiert wird<sup>[6]</sup>. Die vier genannten zusätzlichen Reflexe, die deutlich von den Einreflexen getrennt sind, müssen jedoch vom NO-Clathrat stammen, da sie alle mit derselben Geschwindigkeit wachsen und verschwinden und die Bildung anderer Gashydrate durch Verunreinigungen wie  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$  und CO nach den Raman-Spektren ausgeschlossen werden kann. Ein fünfter Reflex des NO-Clathrats bei  $2\theta = 25.50^\circ$  wird teilweise durch die Eisreflexe bei  $2\theta = 24.38$  und  $25.98^\circ$  verdeckt. Auch dieser Reflex wächst und verschwindet mit einer ähnlichen Geschwindigkeit wie die anderen vier Reflexe, die vom NO-Clathrat herrühren. Seine Position bleibt in Diffraktogrammen, bei denen durch Dekonvolution die Banden verschmälert wurden, erhalten. Die Gesamtfläche unter den fünf NO-Clathrat-Reflexen beträgt ca. 10% der Fläche unter der gesamten Beugungskurve; dies kann als untere Grenze für die gebildete Clathratmenge angenommen werden<sup>[6]</sup>.

Die Zuordnung des NO-Clathrats zu einem Gashydrat des Strukturtyps II gründet sich auf folgende Tatsachen, und die Indizierung in Abbildung 1 wurde entsprechend durchgeführt: 1) Während drei der deutlich abgegrenzten Clathratreflexe auch bei Gashydraten des Strukturtyps I an ähnlichen Positionen auftreten, trifft das auf den Reflex bei  $2\theta = 29.60^\circ$  (Index 440 für Strukturtyp II) nicht zu. Dieser Reflex tritt bei allen bekannten Gashydraten des Typs II mit ungefähr der halben Intensität der Reflexe bei  $27.14$  und  $31.01^\circ$  (Index 511/333 bzw. 531) in nur geringfügig veränderten Positionen auf<sup>[6, 8, 9]</sup>. 2) Der intensivste Reflex in Gashydraten des Strukturtyps I (Index 321) fehlt! Da die Größe der kubischen Elementarzelle bei Gashydraten des Typs I immer nahe  $11.9\text{ Å}$  liegt – weitgehend unabhängig von der Größe und der Art des Gastmoleküls – findet man den 321-Reflex immer bei ca.  $28.1^\circ$ . An dieser Stelle, in Abbildung 1, Kurve 3 durch einen Pfeil gekennzeichnet, ist kein intensives Signal zu beobachten. Bei CO, einem Molekül ähnlicher Größe und Polarität wie NO, das allerdings ein Gashydrat des Typs I bildet, tritt dieser Reflex bei  $28.115^\circ$  mit der höchsten Intensität aller beobachteten Reflexe auf<sup>[4]</sup>. Sein Fehlen ist ein gewichtiges Argument für das Vorliegen eines Gashydrats des Typs II, da er bei Gashydraten des Typs I allgemein als intensivster Peak berechnet und beobachtet wird<sup>[4, 8, 10]</sup>. 3) Der Reflex bei  $2\theta = 25.50^\circ$ , der teilweise durch die Eisreflexe überlagert ist, kann leicht einem Gashydrat des Typs II mit Index 422 zugeordnet werden<sup>[9]</sup>. Beim CO-Clathrat des Typs I tritt der nächste Reflex bei  $2\theta = 25.98^\circ$  auf, ein Wert, der außerhalb des Bereichs liegt, den man als Folge von Unterschieden in den Gitterparametern erwarten würde.

In Abbildung 2, Kurve 3 ist das Raman-Spektrum der Probe, die das NO-Clathrat enthält, wiedergegeben. Es zeigt ebenfalls drei Banden mit gegenüber Kurve 2 geringfügig zu niedrigeren Frequenzen verschobenen Bandenmaxima ( $1867.8$ ,  $1858.8$  und  $1836.6\text{ cm}^{-1}$ ). Die Gesamtfläche unter den drei Absorptionsbanden hat um ca. 13% abgenommen, offenbar als Folge eines NO-Verlusts während der Clathratbildung. Es hat jedoch nur die Intensität des Peaks in der mittleren Position abgenommen, während die Intensitäten der Banden bei höherer und niedrigerer Frequenz sogar zugenommen haben. Die Bande bei

1836.6 cm<sup>-1</sup> wird NO, das im Gitter des Gashydrats eingeschlossen ist, zugeordnet, da die absolute Fläche unter ihr von Kurve 1 bis Kurve 3 zunimmt, in Einklang mit der zunehmenden Clathratbildung, die im Röntgenbeugungsexperiment beobachtet wird. Das gilt nicht für die Banden bei ca. 1869 cm<sup>-1</sup> und ca. 1859 cm<sup>-1</sup>, die bereits bei der vollständig amorphen ASW-Probe auftreten (Kurve 1). Sie werden NO in zwei verschiedenen Einschlußlagen („trapping sites“) zugeordnet. Des weiteren weist in Kurve 1 eine sehr schwache und breite Bande bei ca. 1840 cm<sup>-1</sup> auf das Vorhandensein einer dritten Einschlußlage in der amorphen Eismatrix hin, die eine ähnliche Frequenz hat wie NO im Gashydrat.

Die Schwingungsfrequenz von gasförmigem NO bei 300 K liegt bei 1877 cm<sup>-1</sup><sup>[11]</sup> und von NO in einer Ar-Matrix bei 4.2 K bei 1875 cm<sup>-1</sup><sup>[12]</sup>. Die Frequenz der Streckschwingung der kondensierten Formen (NO)<sub>2</sub> ist auf 1866 cm<sup>-1</sup> verringert<sup>[13]</sup>. An ähnlicher Position tritt auch eine Bande in der Eismatrix auf. Es ist jedoch sehr unwahrscheinlich, daß größere Mengen dimeres NO bei 130 K existieren<sup>[7]</sup>. Außerdem zeigt ein bei 173 K aufgenommenes Raman-Spektrum dasselbe Muster wie Kurve 2 in Abbildung 2. Die Streckschwingungsfrequenz von NO, das in den Käfigen des Gashydrats eingeschlossen ist, ist weiter reduziert auf 1836.6 cm<sup>-1</sup>. Dies weist auf beträchtliche Wechselwirkungen mit der Eismatrix hin. Die Verschiebung der NO-Streckschwingung gegenüber der in der Gasphase um ca. 40 cm<sup>-1</sup> zu niedrigerer Frequenz ist wesentlich stärker als die Verschiebung von ca. 10 cm<sup>-1</sup>, die beim O<sub>2</sub>-Clathrat auftritt<sup>[14]</sup>. Berechnungen der Kraftkonstanten aus den gemessenen Frequenzen ergeben 1.45 × 10<sup>3</sup> N m<sup>-1</sup> für das <sup>14</sup>N<sup>16</sup>O-Clathrat und 1.55 × 10<sup>3</sup> N m<sup>-1</sup> für <sup>14</sup>N<sup>16</sup>O in der Gasphase oder in Ar-Matrix.

Während ursprünglich angenommen wurde, daß die Größe der Gastmoleküle die Struktur des Hydrats bestimmt und kleine Moleküle den Strukturtyp I bilden<sup>[15]</sup>, wurde bei den Gashydraten von N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> die Struktur II festgestellt<sup>[5, 6]</sup>. Etwas überraschend zeigte dann das CO-Clathrat den Typ I<sup>[4, 6]</sup>. Ein kleines Dipolmoment, ein geringfügig höheres Quadrupolmoment und eine etwas größere molekulare Polarisierbarkeit als bei N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> wurden von Davidson et al.<sup>[4]</sup> als Ursache dafür angenommen. Da nun NO, ein Molekül mit sehr ähnlichen Eigenschaften wie CO, ein Gashydrat des Typs II bildet, ist diese Argumentation nicht mehr schlüssig.

Eingegangen am 17. September 1993 [Z 6362]

- [1] J. S. Stamlor, D. J. Singel, J. Loscalzo, *Science* **1992**, 258, 1898–1902; siehe auch das Highlight von H.-J. Galla, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 378.
- [2] L. Pauling, *Science* **1961**, 134, 15–21.
- [3] W. J. Moore, *Physikalische Chemie*, 2. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1976**, S. 275.
- [4] D. W. Davidson, M. A. Desando, S. R. Gough, Y. P. Handa, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, J. S. Tse, *Nature* **1987**, 328, 418–419.
- [5] D. W. Davidson, Y. P. Handa, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, J. S. Tse, J. R. Dahn, F. Lee, L. D. Calvert, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, 141, 141–149.
- [6] A. Hallbrucker, E. Mayer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, 86, 3785–3792.
- [7] C. E. Dinerman, G. E. Ewing, *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 626–631.
- [8] M. von Stackelberg, H. R. Müller, *Z. Elektrochem.* **1954**, 58, 25–45.
- [9] J. E. Bertie, S. M. Jacobs, *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 4105–4113.
- [10] J. E. Bertie, F. E. Bates, D. K. Hendricksen, *Can. J. Chem.* **1975**, 53, 71–75.
- [11] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules*, 2. Aufl., van Nostrand, Toronto, Kanada, **1967**, S. 62.
- [12] W. G. Fateley, H. A. Bent, B. Crawford, Jr., *J. Chem. Phys.* **1959**, 31, 204–217.
- [13] E. M. Nour, L. H. Chen, M. M. Strube, J. Laane, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 756–759.
- [14] A. Hallbrucker, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, 90, im Druck.
- [15] D. W. Davidson in *Water – A Comprehensive Treatise*, Vol. 2 (Hrsg.: F. Franks), Plenum, New York, **1972**, Kap. 3.

## Direkte Metall-Metall-Bindungen zwischen höher- und niedervalenten Komplexfragmenten: Reaktion von Metallbasen mit Metallsäuren [Re(NR)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> und [Mo(NR)<sub>2</sub>]<sup>2+ \*\*</sup>

Jörg Sundermeyer\*, Diane Runge und John S. Field

Professor Wolfgang Sundermeyer zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Synthese von Heterodimetallkomplexen, in denen ein d-elektronenarmes Metallzentrum (f-Element, Metall der Gruppe 4 oder 5) und ein d-elektronenreiches Komplexfragment, typischerweise mit einem Metall der Gruppe 8, nahe beieinander fixiert sind, erfreut sich ständig wachsenden Interesses. Von der Kombination solcher Einheiten (Early-Late Heterobimetallics)<sup>[1]</sup> verspricht man sich ein kooperatives Verhalten beider Metallzentren bei der Aktivierung kleiner Moleküle<sup>[2]</sup>, eine gesteigerte katalytische Aktivität in homogener Phase oder aber einen Einblick in die Wechselwirkung immobilisierter Katalysatoren mit oxidischen Trägermaterialien<sup>[3]</sup>. Vergleichbare Synergie-Effekte könnten sich aber auch durch die Kombination ein und derselben oder aber zweier im Periodensystem sehr nahestehender Metalle erzielen lassen, vorausgesetzt, das eine Metallzentrum ist aufgrund seiner formal hohen Oxidationsstufe (≥ +5) als elektronenarm und oxidisch einzustufen, das andere dagegen als niedervalent und elektronenreich (Oxidationsstufe +1, ±0). Ein eindeutiger Beweis für eine direkte Wechselwirkung zwischen den Metallatomen wäre eine nicht ligandunterstützte M-M'-Bindung. Die einzige Verbindung, die diese Kriterien erfüllt, ist unseres Wissens der von H. Alt et al. durch Autoxidation von [{Cp\*W(CO)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> synthetisierte Komplex [Cp\*W(O)<sub>2</sub>-W(CO)<sub>3</sub>Cp\*] (Cp\* = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sup>[4]</sup>. Dies war Anlaß für uns, nach Synthesestrategien für die isoelektronischen Verbindungen vom Typ [L<sub>x</sub>(O)<sub>y</sub>M]–[M'(CO)<sub>m</sub>L<sub>n</sub>] und Verwandten [L<sub>x</sub>(RN)<sub>y</sub>M]–[M'(CO)<sub>m</sub>L<sub>n</sub>] zu suchen.

Bei Reaktionen elektronenarmer Oxokomplexe mit potentiell reduzierenden Nucleophilen konkurrieren gewöhnlich nucleophile Substitutionsreaktionen mit Elektronentransfer-Prozessen. Die Selektivität zugunsten der Substitution steigt, wenn die Oxofunktion O<sup>2-</sup> gegen die isoelektronische, jedoch stärker π-basische Imidofunktion (RN)<sup>2-</sup> ausgetauscht wird. Diesen Vorteil nutzend entwickelte sich in den letzten Jahren ein sehr fruchtbarer Zweig der metallorganischen Chemie, wobei Reaktionen höhervalerter Imidokomplexe mit Carbanionen<sup>[5–7]</sup> und Phosphor-Yliden<sup>[8]</sup> sowie die Aktivierung von C-H-Bindungen<sup>[9]</sup> im Vordergrund standen. Weiterhin hat sich die Imidofunktion als synthetisch nützliche Schutzgruppe zur Maskierung von Oxofunktionen bewährt, so beispielsweise in der Synthese metallorganisch funktionalisierter Oxometallate NBu<sub>4</sub>[Cp\*MO<sub>3</sub>] (M = Mo, W)<sup>[7]</sup> durch selektive Hydrolyse der Imidovorstufen. Aus diesem Grund galt unser Hauptaugenmerk zunächst metallierten Imidokomplexen.

[\*] Dr. J. Sundermeyer, Dipl.-Chem. D. Runge  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-97074 Würzburg  
Telefax: Int. + 931/888-4605

Prof. J. S. Field  
Department of Chemistry and Chemical Technology  
University of Natal  
P.O. Box 375, Pietermaritzburg 3200 (Südafrika)

[\*\*] Höhervaleante Derivate der d-Metall-Säuren, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der South African Foundation for Research Development und der University of Natal gefördert. Herrn Prof. Helmut Werner danken wir für seine Unterstützung, Herrn Dr. Lutz Gade für fachlichen Disput. – 8. Mitteilung: J. Sundermeyer, K. Weber, K. Peters, H. G. von Schnering, *Organometallics*, eingereicht.