

1836.6 cm⁻¹ 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⁻¹ und ca. 1859 cm⁻¹, die bereits bei der vollständig amorphen ASW-Probe auftreten (Kurve 1). Sie werden NO in zwei verschiedenen Einschlüsslagen („trapping sites“) zugeordnet. Des weiteren weist in Kurve 1 eine sehr schwache und breite Bande bei ca. 1840 cm⁻¹ auf das Vorhandensein einer dritten Einschlüsslage 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⁻¹^[11] und von NO in einer Ar-Matrix bei 4.2 K bei 1875 cm⁻¹^[12]. Die Frequenz der Stretschwiegung der kondensierten Formen (NO)₂ ist auf 1866 cm⁻¹ verringert^[13]. 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^[17]. Außerdem zeigt ein bei 173 K aufgenommenes Raman-Spektrum dasselbe Muster wie Kurve 2 in Abbildung 2. Die Stretschwiegungsfrequenz von NO, das in den Käfigen des Gashydrats eingeschlossen ist, ist weiter reduziert auf 1836.6 cm⁻¹. Dies weist auf beträchtliche Wechselwirkungen mit der Eismatrix hin. Die Verschiebung der NO-Stretschwiegung gegenüber der in der Gasphase um ca. 40 cm⁻¹ zu niedrigerer Frequenz ist wesentlich stärker als die Verschiebung von ca. 10 cm⁻¹, die beim O₂-Clathrat auftritt^[14]. Berechnungen der Kraftkonstanten aus den gemessenen Frequenzen ergeben 1.45 × 10³ N m⁻¹ für das ¹⁴N¹⁶O-Clathrat und 1.55 × 10³ N m⁻¹ für ¹⁴N¹⁶O 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^[15], wurde bei den Gashydraten von N₂ und O₂ die Struktur II festgestellt^[5, 6]. Etwas überraschend zeigte dann das CO-Clathrat den Typ I^[4, 6]. Ein kleines Dipolmoment, ein geringfügig höheres Quadrupolmoment und eine etwas größere molekulare Polarisierbarkeit als bei N₂ und O₂ wurden von Davidson et al.^[4] 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. Stamler, 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. Hendrickson, *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)₃]⁺ und [Mo(NR)₂]²⁺ **

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)^[1] verspricht man sich ein kooperatives Verhalten beider Metallzentren bei der Aktivierung kleiner Moleküle^[2], eine gesteigerte katalytische Aktivität in homogener Phase oder aber einen Einblick in die Wechselwirkung immobilisierter Katalysatoren mit oxidischen Trägermaterialien^[3]. Vergleichbare Synergie-Effekte könnten sich aber auch durch die Kombination eines dagegen als niedervalent und elektronenreich (Oxidationsstufe +1, ±0) erzielten 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 $[(Cp^*W(CO)_2)_2]$ synthetisierte Komplex $[Cp^*W(O)_2-W(CO)_2Cp^*]$ ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$)^[4]. Dies war Anlaß für uns, nach Synthesestrategien für die isoelektronischen Verbindungen vom Typ $[L_x(O)_yM]-[M'(CO)_nL'_n]$ und Verwandten $[L_x(RN)_yM]-[M'(CO)_nL'_n]$ zu suchen.

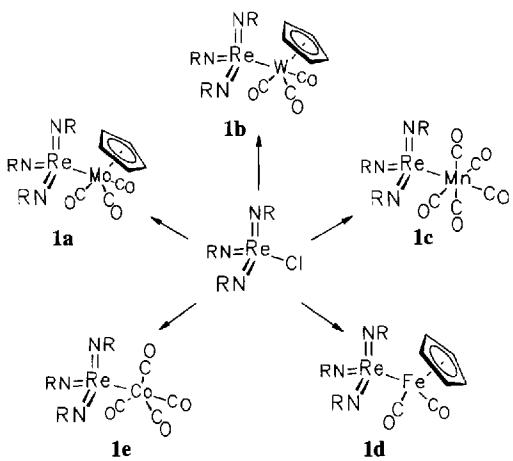
Bei Reaktionen elektronenarmer Oxokomplexe mit potentiell reduzierenden Nucleophilen konkurrieren gewöhnlich nucleophile Substitutionsreaktionen mit Elektronentransfer-Prozessen. Die Selektivität zugunsten der Substitution steigt, wenn die Oxofunktion O²⁻ gegen die isoelektronische, jedoch stärker π-basische Imidofunktion (RN)²⁻ ausgetauscht wird. Diesen Vorteil nutzend entwickelte sich in den letzten Jahren ein sehr fruchtbare Zweig der metallorganischen Chemie, wobei Reaktionen höhervalenter Imidokomplexe mit Carbanionen^[5–7] und Phosphor-Yliden^[8] sowie die Aktivierung von C-H-Bindungen^[9] 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 $NBu_4[Cp^*MO_3]$ ($M = Mo, W$)^[17] 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)

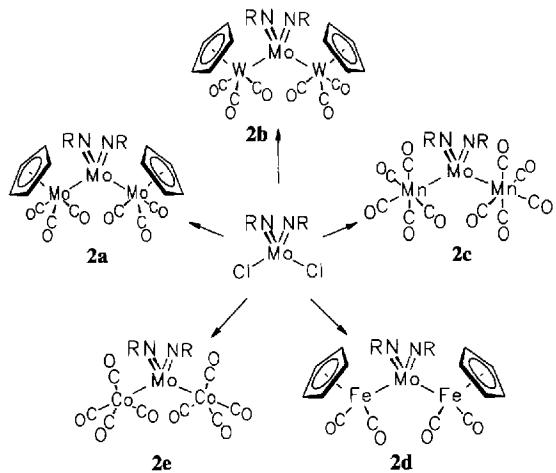
[**] Höhervalente Derivate der d-Metall-Säuren, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der South African Foundation for Research Development und der University of Natal gefördert. Herrn Prof. Helmut Werner danken wir für seine Unterstützung,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

Die Arbeitsgruppen von R. R. Schrock^[10], G. Wilkinson^[11] und M. L. H. Green^[12] berichteten, daß bei der Reduktion höhervalenter Imidokomplexe mit Na/Hg oder $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ Re-Hg-, Re-Co- und Mo-Hg-Bindungen geknüpft werden können. Ein erster Early-Late-Heterodimetallkomplex mit verbrückendem Imidoliganden wurde soeben von R. G. Bergman et al. beschrieben^[13]. Im folgenden berichten wir über eine Reihe von Dimetallverbindungen, die gezielt und in guten Ausbeuten durch Reaktion von $[(t\text{BuN})_3\text{Cl}]^{[5b]}$ und $[\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2]^{[5c]}$ mit Carbonylmallaten der Gruppen 6–8 synthetisiert wurden (Schema 1 und 2). Die Verbindungen **1a–e** und **2a–e** wurden nach Sublimation, Kristallisation oder Säulenchromatographie analysenrein isoliert. Eine Auswahl spektroskopischer und analytischer Daten zeigt Tabelle 1.



Schema 1. Reaktion von $[(t\text{BuN})_3\text{ReCl}]$ mit Carbonylmetallaten $\text{K}[\text{CpMo}(\text{CO})_3]$ (**1a**), $\text{K}[\text{CpW}(\text{CO})_3]$ (**1b**), $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ (**1c**), $\text{K}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$ (**1d**) und $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (**1e**) in THF.

Überraschend ist die unter Normalbedingungen fehlende Neigung der Komplexe zur Decarbonylierung und Bildung höhernuclearer Cluster, wie sie bei der Reaktion von



Schema 2. Reaktion von $[(t\text{BuN})_2\text{MoCl}_2]$ mit Carbonylmetallaten $\text{K}[\text{CpMo}(\text{CO})_3]$ (**2a**), $\text{K}[\text{CpW}(\text{CO})_3]$ (**2b**), $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ (**2c**), $\text{K}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$ (**2d**) und $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (**2e**) in THF.

$[\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_3\text{Cl}]$ mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ beobachtet wurde^[11]. Spektroskopisch lassen sich selbst bei tiefen Temperaturen lediglich Rotamere, jedoch keine Isomere mit verbrückenden Carbonyl-, Isocarbonyl-^[14] oder Imidoliganden nachweisen. Dies erklärt, warum es unter Normalbedingungen zu keiner spontanen Redoxreaktion durch intramolekularen Ligandaustausch kommt^[15].

1a–e und **2a–e** entstehen durch Metallierung der formal sieben- bzw. sechswertigen kationischen Lewis-Säuren $[\text{Re}(\text{NR})_3]^+$ bzw. $[\text{Mo}(\text{NR})_2]^{2+}$ mit zu CH_3^- isolobalen Carbonylkomplexfragmenten. Die Komplexe **1a–e** lassen sich durch Kombination eines 16- und eines 18 Valenzelektronen(VE)-Bausteins beschreiben. Das Donor- und das Acceptorzentrum sind durch eine polare, nicht ligandunterstützte Metallbindung verknüpft. Vergleichbar in der Gesamtelektronenbilanz ist das vor kurzem beschriebene homodinucleare d^1-d^1 -Dimer $[(\text{ArN})_3\text{Tc}-\text{Tc}(\text{NAr})_3]$ ($\text{Ar} = 2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$)^[16]. **2a–e** sind dagegen elektronisch ungesättigt. Selbst wenn beide Imidoligan-

Tabelle 1. Experimentelle Daten von **1** und **2**.

Verb.	(R = <i>t</i> Bu)	v(CO) [a]	v(M=NC) [b]	$\delta(\text{C}_\alpha)$	$\delta(\text{C}_\beta)$	$\Delta\delta$ [c]	pK _s [d]	$M^+ [e]$ ($M^+ - \text{CO}$)	Farbe, Ausb., Schmp.
1a	$[(\text{RN})_3\text{Re}-\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$	1993 vs, 1924 s, 1912 vs	1228 s 1211 s	68.65	30.90	37.75	13.9	645.0	gelb, 72%, 121 °C [f]
1b	$[(\text{RN})_3\text{Re}-\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]$	1992 vs, 1916 s, 1909 vs	1226 s 1211 s	68.61	30.78	37.83	16.1	(705.1)	gelb, 64%, 134 °C
1c	$[(\text{RN})_3\text{Re}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$	2079 m, 1997 vs, 1990 s	1227 s 1209 s	69.03	31.00	38.03	15.1	594.8	gelb, 34%, 56 °C
1d	$[(\text{RN})_3\text{Re}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$	1994 vs, 1949 vs	1229 s 1211 s	67.63	31.34	36.29	19.4	577.2	orangegebl., 83%, 105 °C
1e	$[(\text{RN})_3\text{Re}-\text{Co}(\text{CO})_4]$	2072 s, 2011 s, 1994 vs	1225 s 1205 s	69.03	30.71	38.32	8.3	570.9	orange, 91%, 63 °C
2a	$[(\text{RN})_2\text{Mo}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}\}_2]$	2023 m, 1982 vs, 1946 s, 1912 m, 1888 m	1240 s 1202 s	71.99	30.96	41.03	13.9	731.7	orange, 43%, 172 °C [f]
2b	$[(\text{RN})_2\text{Mo}\{\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}\}_2]$	2022 s, 1962 s, 1939 vs, 1913 s, 1903 m	1242 s 1204 s	71.62	30.66	40.96	16.1	(876.0)	orange, 31%, 199 °C [f]
2c	$[(\text{RN})_2\text{Mo}\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2]$	2079m, 2054 s, 2019 m, 1989 vs, 1971 vs, 1926 m	1231 s 1200 s	72.16	31.43	40.73	15.1	—	dunkelrot, 63%, 64 °C [f]
2d	$[(\text{RN})_2\text{Mo}\{\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$	1978 s, 1969 vs, 1926 vs	1247 s 1204 s	68.78	31.83	36.95	19.4	593.8	orange, 71%, 144 °C [f]
2e	$[(\text{RN})_2\text{Mo}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_2]$	2078m, 2059vs 2039 s, 2017s, 1999 vs	1239 s 1202 s	72.84	30.97	41.87	8.3	581.7	rot, 66%, 68 °C [f]

[a] In cm^{-1} ; **1a–e**, **2c–e** in *n*-Hexan, **2a**, **b** in Methylcyclohexan. [b] In cm^{-1} ; Nujolverreibung. [c] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz); **1a–e**, **2d** in CDCl_3 ; **2a–c**, **e** in C_6D_6 : $\text{C}_\alpha = \text{CMe}_3$, $\text{C}_\beta = \text{CMe}_3$, $\Delta\delta = \delta(\text{C}_\alpha) - \delta(\text{C}_\beta)$. [d] pK_s von M'H [18]. [e] EI-MS (70 eV); Intensivstes Signal angegeben, korrekte Isotopenverteilung. [f] Zersetzung.

den ihre maximale Donorfähigkeit in einer σ - und zwei π -Bindungen voll ausschöpfen, sind dem zentralen Molybdänatom lediglich 16 VE zuzuordnen. Eine nützliche spektroskopische Sonde zur Abschätzung der Elektronendichte am Metallzentrum ist die Differenz $\Delta\delta$ der ^{13}C -Resonanzsignale der quartären und primären Kohlenstoffatome in *tert*-Butylimidokomplexen^[17]. Die $\Delta\delta$ -Werte für **1a–e** und **2a–e** korrelieren mit den $M^{\prime}H$ -Aciditäten der entsprechenden Carbonylmethalhydride^[18]. Da Metallbasitität und σ -Donor-Vermögen (Nucleophilie) von Carbonylmetallaten durch sterische Faktoren unterschiedlich stark beeinflußt werden, ist eine Tendenz^[19], nicht aber eine lineare Korrelation $\Delta\delta(M=N\text{-Bu})/pK_s(M^{\prime}H)$ erkennbar (Tabelle 1).

Ein zusätzlicher Beleg für die in Schema 1 und 2 angegebenen Strukturen ist das Ergebnis von Kristallstrukturanalysen^[20] an Einkristallen von **1a** und **2a** (Abb. 1 bzw. 2). Das Molekülgelüft von **1a** hat im kristallinen Zustand C_s -Symmetrie mit einer Spiegelebene durch die Atome Re, Mo, C2, O2, C8, N1 und C9. Der Re-Mo-Abstand von 2.844(1) Å ist deutlich kürzer als vergleichbare Re-Mo-Einfachbindungen, beispielsweise die ebenfalls nicht ligandunterstützte Bindung in $[(\text{OC})_5\text{Re}-\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ von 3.12 Å^[21] oder die durch asymmetrische CO-Brücken unterstützte Bindung in $[\text{CpRe}(\mu-\text{CO})_2\text{MoCp}_2]$ von 2.959(1) Å^[22]. Einzeln betrachtet weichen beide Metallkomplexfragmente nicht charakteristisch von bekannten Strukturen der jeweiligen homonuklearen Komplexe ab^[5b, 23]. **2a** ist kristallographisch bedingt C_2 -symmetrisch. Das

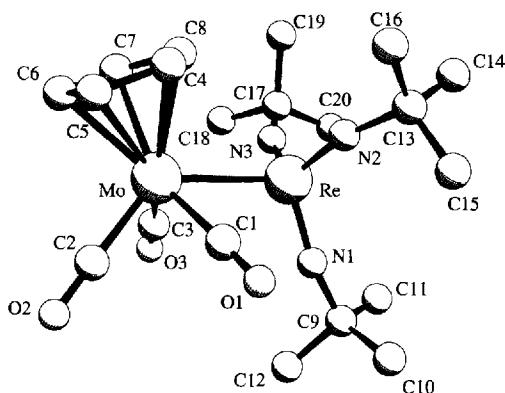


Abb. 1. Struktur von **1a** im Kristall (SCHAKAL-Darstellung) [20 d]; Blickrichtung senkrecht zur Spiegelebene; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Re-Mo 2.844(1), Re-N1 1.720(13), Re-N2 1.737(14), Re-N3 1.760(15), Mo-C1 2.01(2), Mo-C2 1.97(2), Mo-C3 1.96(2); Mo-Re-N1 108.8(4), Mo-Re-N2 103.4(4), Mo-Re-N3 104.0(4), N1-Re-N2 111.9(7), N1-Re-N3 112.1(7), N2-Re-N3 115.7(7), Re-N1-C9 165.6(12), Re-N2-C13 164.0(11), Re-N3-C17 164.2(13), C1-Mo-C3 105.2(7), Re-Mo-C2 128.9(4).

Mo1-Zentrum ist verzerrt tetraedisch umgeben, wobei die zweizählige Drehachse die beiden aufgeweiteten Winkel Mo2-Mo1-Mo2' und N-Mo1-N' (124.7(1) bzw. 114.6(6)°) halbiert. Die Carbonylgruppen C1-O1 und C2-O2 erfüllen formal die Kriterien^[24] für semiverbrückende CO-Liganden. Diese Anordnung könnte als ein Mechanismus des Moleküls angesehen werden, die unterschiedliche Ladungsdichte an den Zentren Mo1 und Mo2 auszugleichen. Die Wechselwirkungen sind jedoch derart schwach, daß sie sich ebenso plausibel durch die zwangsläufige räumliche Nähe von vier CO-Gruppen zu dem sterisch abgeschirmten Mo1-Zentrum erklären lassen. Der Mo1-Mo2-Abstand ist mit 2.875(1) Å ebenfalls deutlich verkürzt im Vergleich zu bekannten, nicht ligandunterstützten Mo-Mo-Einfachbindungen, beispielsweise in $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$

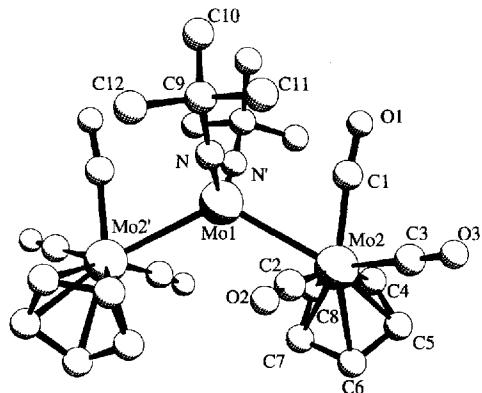


Abb. 2. Struktur von **2a** im Kristall (SCHAKAL-Darstellung) [20 d]; Blickrichtung senkrecht zur kristallographisch bedingten C_2 -Achse; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo1-Mo2 2.875(1), Mo1-N 1.721(8), Mo2-C1 1.983(12), Mo2-C2 1.939(11), Mo2-C3 1.999(13); Mo2-Mo1-N 101.9(3), Mo2-Mo1-Mo2' 124.7(1), N-Mo1-N' 114.6(6), Mo1-N-C9 166.5(8); Mo1-Mo2-C3 127.6(3), C1-Mo2-C2 102.2(5).

mit 3.235(1) Å^[23] oder in $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{Mo}(\text{CAr}_2)(\text{NNCAr}_2)\text{Cp}]$ mit 3.052(1) Å^[25].

Wir führen die recht kurzen M-M-Abstände auf Coulomb-Wechselwirkungen, genauer gesagt auf die elektrostatische Anziehung in der dipolaren Struktureinheit $M^{\delta+}-M^{\delta-}$ zurück. Auch die geringeren Ionenradien von $\text{Re}^{7+}/\text{Re}^{6+}$ und $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{4+}$ im Vergleich zu den null- und einwertigen Metallzentren trägt zur Verkürzung der M-M'-Bindung bei. Wie groß der Unterschied zwischen formaler Oxidationsstufe und Verteilung realer Ladungsdichte in diesen einfach gebauten symmetrischen Molekülen wirklich ist, bleibt der Analyse von Photoelektronenspektren und quantenmechanischen Rechnungen vorbehalten.

Der elektronisch ungesättigte Charakter und die niedrige Koordinationszahl der zentralen Diimidoeinheit verspricht eine interessante Folgechemie von **2a–e**. Diese untersuchen wir im Hinblick auf die metallvermittelte Verknüpfung von Imido- und Carbonylliganden zu Isocyanaten und in der Hoffnung, durch selektive Hydrolyse- oder Metathese-Reaktionen einen generellen Zugang zu gemischt oxidisch-metallischen Carbonylokomplexen mit M-M'-Bindung zu gewinnen. Die besonders flüchtigen Verbindungen **1a–e** und **2c, e** sind aussichtsreiche Edukte für die Abscheidung dünner Schichten $[\text{M}_m\text{M}'_n\text{N}_x]$ aus der Gasphase nach dem MOCVD-Verfahren.

Eingegangen am 15. Oktober 1993 [Z 6424]

- [1] D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *95*, 41–107.
- [2] R. M. Bullock, C. P. Casey, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 167–173.
- [3] a) B. Imelik, C. Naccache, G. Coudurier, H. Praliaud, P. Gallezot, G. A. Martin, J. C. Verdine, *Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis*, Elsevier, New York, **1982**; b) V. W. Day, W. G. Klemperer, *Science* **1985**, *228*, 533–541.
- [4] a) H. G. Alt, H. I. Hayen, R. D. Rogers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1795–1796; b) H. G. Alt, H. I. Engelhardt, H. I. Hayen, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 287–295; c) $[\text{Cp}_2\text{Re}_2(\text{O}_2)(\text{CO})_3]$, das Zwischenprodukt bei der Photooxygengeneration von $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3]$, weist sehr wahrscheinlich eine Struktur mit einem symmetrisch verbrückenden Oxo- und einem semiverbrückenden CO-Liganden auf. Diese Ligandenverteilung führt zu einer $\text{Re}^{II}/\text{Re}^{IV}$ -und nicht zu einer stärker polaren Re^I/Re^V -Verbindung; W. A. Herrmann, *ibid.* **1986**, *300*, 111–137.
- [5] Ausgewählte Beispiele: a) M. B. Hursthouse, M. Motellalli, A. C. Sullivan, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1398–1399; b) A. A. Danopoulos, C. J. Longley, G. Wilkinson, B. Hussain, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2657–2670; c) G. Schoettel, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1062–1063; d) N. Meijboom, C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Organometallics* **1990**, *9*, 774–782; e) R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, K. B. Yap, D. C. Yang, W. M. Davis, L. Park, M. DiMare, M. Scho-

- field, J. Anhaus, E. Walborsky, E. Evitt, C. Krüger, P. Betz, *ibid.* **1990**, *9*, 2262–2275; f) R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875–3886; g) W. A. Herrmann, G. Weichselbaum, R. A. Paciello, R. A. Fischer, E. Herdtweck, J. Okuda, D. W. Marz, *Organometallics* **1990**, *9*, 489–496.
- [6] a) J. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1977–1979; b) U. Radius, J. Sundermeyer, *ibid.* **1992**, *125*, 2183–2186.
- [7] a) J. Sundermeyer, U. Radius, C. Burschka, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2379–2384; b) M. S. Rau, C. M. Kretz, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1993**, *12*, 3447–3460.
- [8] a) J. Sundermeyer, K. Weber, O. Nürnberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1631–1633; b) J. Sundermeyer, K. Weber, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 751–753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 731–733; c) L. K. Johnson, M. Frey, T. A. Ulibarri, S. C. Virgil, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8167–8177.
- [9] a) C. C. Cummins, S. M. Baxter, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8731–8733; b) C. C. Cummins, C. P. Schaller, G. D. Van Duyne, P. T. Wolczanski, A. W. E. Chan, R. Hoffmann, *ibid.* **1991**, *113*, 2985–2994; c) P. J. Walsch, F. J. Hollander, R. J. Bergman, *ibid.* **1988**, *110*, 8729–8731; d) P. J. Walsch, A. M. Baranger, R. J. Bergman, *ibid.* **1992**, *114*, 1708–1719; e) D. S. Glueck, J. Wu, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *ibid.* **1991**, *113*, 2041–2054; f) J. de With, A. D. Horton, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 958–960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 903–905.
- [10] D. S. Williams, J. T. Anhaus, M. H. Schofield, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5480–5481.
- [11] V. Saboonchian, A. Gutierrez, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1423–1425.
- [12] M. L. H. Green, P. Konidaris, P. Mountford, S. J. Simpson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 256–259.
- [13] A. M. Baranger, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7890–7891.
- [14] Isocarbonyl-Brücken $[M]-C\equiv O-[M]$ werden häufig für sehr harte Lewis-Säuren $[M]$ oder bei hohem sterischen Anspruch von $[M]$ oder $[M']$ gebildet. Sie sind Folge des ambidenten Charakters der Metall-Nucleophilie. Repräsentatives Beispiel: D. M. Hamilton, Jr., W. S. Willis, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4255–4256.
- [15] Interessanterweise wurden verbrückende Imido- und Carbonylliganden kürzlich in homodinuclearen Mo- und W-Komplexen mit stärker ausgeglichener Ladungsdichte an beiden Metallzentren nachgewiesen: M. D. Curtis, M. S. Hay, W. M. Butler, J. Kampf, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *Organometallics* **1992**, *11*, 2884–2892.
- [16] a) A. K. Burrell, J. C. Bryan, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 85–86; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 94–95; b) die Kombination zweier 17VE-Radikale $[(tBu_3N)_3Re]$ liefert dagegen ein d^1-d^1 -Dimer mit Imido-Brückenliganden (zwei kantenverknüpfte Tetraeder), siehe Lit. [5b].
- [17] W. A. Nugent, R. J. McKinney, R. V. Kasovski, F. A. Van-Catledge, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *65*, L91–L93.
- [18] E. J. Moore, J. M. Sullivan, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2257–2263.
- [19] Erwartungsgemäß liefert die schwächste Metallbase $[Co(CO)_4]^-$ den größten, die stärkste Metallbase $[CpFe(CO)_2]^-$ den kleinsten $\Delta\delta$ -Wert. Bei nur geringen Unterschieden in den pK_a -Werten hängt das σ -Donorvermögen in erster Linie vom sterischen Anspruch der Carbonylnitallate ab.
- [20] a) Kristallstrukturanalyse von **1a**: $C_{20}H_{32}MoN_4O_6Re$, $M = 644.64 \text{ g mol}^{-1}$, orthorhombisch, Raumgruppe: $Pbca$, $a = 8.866(2)$, $b = 17.262(3)$, $c = 33.519(6) \text{ \AA}$, $Z = 8$, $V = 5130(2) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.669 \text{ g cm}^{-3}$, Kristallgröße $0.75 \times 0.15 \times 0.19 \text{ mm}$, $\mu = 54.94 \text{ cm}^{-1}$. Intensitätsmessung: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $Mo_K\alpha$ -Strahlung, 22°C , $2\theta_{\text{max}} = 46^\circ$, 2864 Reflexe gemessen, davon 1953 beobachtet ($I > 2\sigma$), semiempirische Absorptionskorrektur (χ -scan). Strukturverfeinerung: H-Atome wurden nicht gefunden. C-Atome der tBu -Gruppen wurden als Teil einer starren Gruppe eingegeben. Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert. $R = 0.0409$, $R_w = 0.0423$, $w = 1/\sigma^2(F) + 0.007F^2$, max. shift/e.s.d. = 0.518, 235 Parameter, Restelektronendichte 0.86 e \AA^{-3} . b) Kristallstrukturanalyse von **2a**: $C_{24}H_{32}Mo_2N_4O_6$, $M = 742.33 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe: $C2/c$, $a = 17.725(3)$, $b = 16.107(3)$, $c = 9.588(3) \text{ \AA}$, $\beta = 91.95(3)^\circ$, $Z = 4$, $V = 2735(1) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.803 \text{ g cm}^{-3}$, Kristallgröße $0.42 \times 0.31 \times 0.25 \text{ mm}$, $\mu = 13.72 \text{ cm}^{-1}$. Intensitätsmessung: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $Mo_K\alpha$ -Strahlung, 22°C , $2\theta_{\text{max}} = 46^\circ$, 2488 Reflexe gemessen, davon 1425 beobachtet ($I > 3\sigma$), semiempirische Absorptionskorrektur (χ -scan). Strukturverfeinerung: H-Atome wurden auf berechneten Lagen, Methyl-C- und H-Atome als Teil einer starren Gruppe eingegeben. Nicht-H-Atome wurden anisotrop, H-Atome isotrop verfeinert. $R = 0.0492$, $R_w = 0.0481$, $w = 1/\sigma^2(F) + 0.0010F^2$, max. shift/e.s.d. = 0.128, 187 Parameter, Restelektronendichte 1.0 e \AA^{-3} . Für die Lösung und Verfeinerung beider Strukturen wurden die Programme SHELX-86 und SHELX-76 eingesetzt [20c]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturermittlung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57867 angefordert werden. c) G. M. Sheldrick, *SHELX-86*, Universität Göttingen, **1986**; *SHELX-76*, Universität Cambridge, **1976**; d) E. Keller, *SCHAKAL*, Universität Freiburg, **1990**.
- [21] Y. T. Struchkov, K. N. Anisimov, O. P. Osipova, N. E. Kolobova, A. N. Nesmeyanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1967**, *172*, 107; G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6, Pergamon, Oxford, **1982**, S. 802f.
- [22] R. I. Mink, J. J. Welter, P. R. Young, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6928–6933.
- [23] R. D. Adams, D. M. Collins, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1086–1090.
- [24] a) R. J. Klingler, W. M. Butler, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5034–5039; b) M. D. Curtis, K. R. Han, W. M. Butler, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2096–2101.
- [25] M. D. Curtis, L. Messerle, *Organometallics* **1987**, *6*, 1713–1717.

1(9)-Homocuben und 9-Homocubyliden: theoretische Untersuchung zu Strukturen, Energien und Umlagerungsreaktionen**

Max C. Holthausen und Wolfram Koch*

Die Synthese von 1(9)-Homocuben **1** wurde von Eaton und Hoffmann sowie Jones und Chen beschrieben^[11]. **1** ist ein außergewöhnliches Olefin: So ist die Doppelbindung an einem Brückenkopfatom entgegen der Bredt-Regel lokalisiert und zudem extrem verdrillt. Rein formal sind die beiden 2p-Atomorbitale dieser π -Bindung um fast 90° gegeneinander verdreht, so daß gar keine bindende Überlappung möglich sein sollte. Damit stellt sich die Frage, inwieweit **1** im Singulettzustand noch als Olefin bezeichnet werden darf oder eher einem Singulett-Diradikal entspricht. Eng verknüpft mit der Elektronenstruktur der „Doppelbindung“ in **1** ist deren Gleichgewichtsgeometrie und insbesondere die Länge der C1-C9-Bindung. Leider liegen hierzu keinerlei experimentelle Informationen vor. Die ungewöhnliche Bindungssituation in **1** zeigt sich auch darin, daß 1(9)-Homocuben sich reversibel^[21] in das isomere Carben, 9-Homocubyliden **2**, umlagert^[11]. Eine solche Umlagerung eines Olefins in ein Carben ist extrem selten. Für die analoge Umlagerung von 9-Phenyl-1(9)-homocuben haben Eaton und White eingehend den Mechanismus experimentell mit isotopenmarkierten Verbindungen untersucht^[13]. Danach verläuft diese Reaktion über eine C-C-Bindungsverschiebung im Homocubangerüst und nicht über eine Phenylwanderung. Wir berichten hier über quantenchemische ab-initio-Rechnungen zur Bestimmung der Gleichgewichtsgeometrien der Singulett- und Tripletzgrundzustände von 1(9)-Homocuben (**1S** bzw. **1T**) und 9-Homocubyliden (**2S** bzw. **2T**) sowie die Übergangszustände für die H-Wanderung und die C-C-Verschiebung, die **1** und **2** reversibel ineinander überführen können^[14].

Die in Abbildung 1 gezeigte berechnete Gleichgewichtsgeometrie des Singulett-¹A-Grundzustands von **1S** bestätigt, daß sich die C1-C9-Bindung deutlich von einer normalen Doppelbindung unterscheidet. So wird anstelle der typischen Doppelbindungsgröße von etwa 1.34 ein Wert von 1.453 Å berechnet. Dies ist die Konsequenz der starken Verdrillung der beiden an der Bindung beteiligten R_2C -Einheiten.

Wie aus der Newman-Projektion in Abbildung 2 hervorgeht, sind beide Kohlenstoffatome der C=C-Bindung deutlich pyramidalisiert. Die die Doppelbindung bildenden Orbitale sind nicht coplanar, wie für eine optimale Überlappung notwendig,

[*] Prof. Dr. W. Koch, Dipl.-Chem. M. C. Holthausen
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/314-21102

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Gesellschaft der Freunde der Technischen Universität Berlin gefördert. Wir danken R. Hertwig für Unterstützung bei der Erstellung der Graphiken.