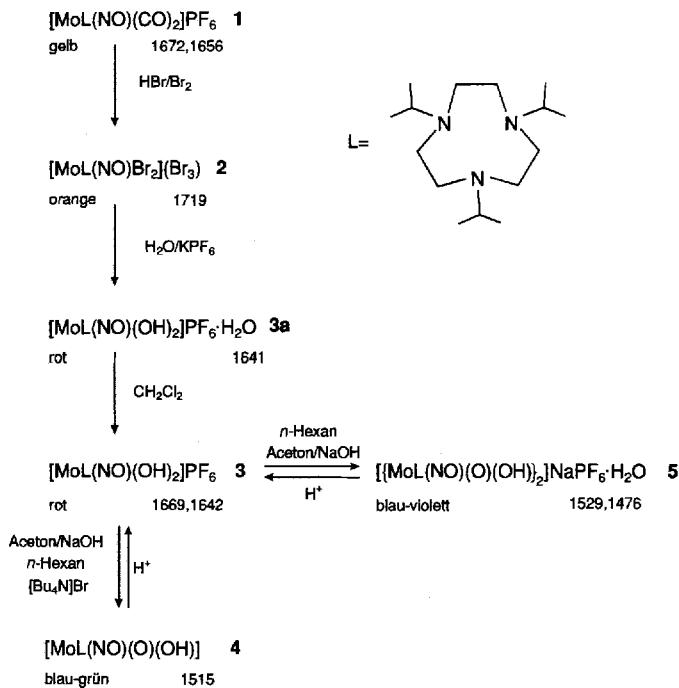


- [17] a) F. A. Cotton, F. Xuejun, M. Matusz, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7077; b) Lit. [11c]; c) N. Rösch, A. Görling, D. E. Ellis, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1357.
 [18] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, 1980.
 [19] J. F. Modder, G. van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1698.
 [20] a) G. C. van Stein, G. van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, E. A. Klop, C. Brevard, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1367; b) H. Adams, N. A. Bailey, W. D. Carlisle, D. E. Fenton, G. Rossi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1271; c) M. Ghosh, A. K. Basak, S. K. Mazumdar, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, *46*, 1223; d) S.-B. Silong, L. M. Engelhardt, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1989**, *42*, 1381; e) J. de Mendoza, E. Mesa, J.-C. Rodriguez-Ubis, P. Vázquez, F. Vögtle, P.-M. Windscheif, K. Rissanen, J.-M. Lehn, D. Lilienbaum, R. Ziessl, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1365; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1331; f) T. G. Richmond, E. P. Kelson, A. T. Patton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 96; g) B. F. Hoskins, R. Robson, G. A. Williams, J. C. Wilson, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4160; h) K. Hirotsu, I. Miyahara, T. Higuchi, M. Toda, H. Tsukube, K. Matsumoto, *Chem. Lett.* **1992**, 699.
 [21] Die ^1H -NMR-Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{HH}}$) von einer Lösung von **1** in CDCl_3 stehen in Einklang mit der Konformation, die im Festkörper gefunden wurde. Weiterhin bleibt die C_3 -Symmetrie erhalten, und keine Konformere werden bei -25°C ausgefroren.
 [22] **2**: ^1H -NMR (300 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$, 9/1): $\delta = 4.72$ (brs, 2H), 4.28 (d, 1H, $J = 9.0$ Hz), 2.20–2.09 (m, 1H), 1.52 (d, 3H, $J = 5.0$ Hz), 1.09 (d, 3H, $J = 6.5$ Hz), 1.02 (d, 3H, $J = 6.7$ Hz).

dung einer ($p_\pi \rightarrow d_\pi$)-Sauerstoff-Metall-Bindung sollte dann ein Komplex mit stabiler 18e-Konfiguration erhalten werden. Die stets mögliche μ -Oxo-Verbrückung soll durch das sterisch anspruchsvolle cyclische Triamin 1,4,7-Triisopropyl-1,4,7-triazacyclonanon (L)^[6] vollständig unterdrückt werden. In Schema 1 ist



Schema 1. Darstellung von **1**–**5**. Die Zahlen geben die $\nu(\text{NO})$ -Valenzschwingung in cm^{-1} an (KBr-Preßlinge).

Der erste einkernige Nitrosyl(oxo)molybdän-Komplex: side-on-gebundene und μ_3 -verbrückende NO-Liganden in $\{\text{MoL}(\text{NO})(\text{O})(\text{OH})\}_2\text{NaPF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **

Jochen Böhmer, Gabriele Haselhorst, Karl Wieghardt * und Bernhard Nuber

Eine Kombination eines starken π -Donor- mit einem π -Acceptorliganden in *einem* Übergangsmetallkomplex führt zu elektronisch interessanten Verhältnissen, denn eine starke ($p_\pi \rightarrow d_\pi$)-Donorbindung erfordert ein elektronenarmes, eine stabile ($d_\pi \rightarrow p_\pi$)-Rückbindung aber ein elektronenreiches Metallzentrum. Prototyp eines starken π -Acceptors ist z. B. der Nitrosylligand, während die terminale Oxogruppe ein guter π -Donor ist. Einkernige Nitrosyloxokomplexe sind bisher unbekannt^[1], es sind jedoch zwei μ -oxoverbrückte Nitrosylmolybdän-Komplexe^[2, 3] des $\{\text{Mo}-\text{NO}\}^4$ -Typs^[4] strukturell charakterisiert worden. In beiden Fällen sind die Mo-O_{oxo}-Abstände kurz (ca. 1.89 Å) und deuten auf Mehrfachbindungscharakter hin. McCleverty et al.^[5] haben auch für oktaedrische Alkoxonitrosylmolybdän(II)-Komplexe gezeigt, daß die Mo-O_{oxo}-Bindungen ($p_\pi \rightarrow d_\pi$)-Doppelbindungscharakter haben. Sie haben dies dadurch erklärt, daß durch die Ausbildung einer ($p_\pi \rightarrow d_\pi$)-Sauerstoff-zu-Metall-Doppelbindung eine 18-Elektronen(e)-Konfiguration erreicht wird.

Wir versuchten nun, Nitrosylmolybdän-Komplexe des Typs $\{\text{Mo}-\text{NO}\}^4$ mit einem terminalen Oxoliganden zu synthetisieren, weil die $\{\text{Mo}-\text{NO}\}^4$ -Einheit einerseits elektronenreich genug ist, eine lineare Mo-NO-Gruppe zu stabilisieren, sie andererseits aber in oktaedrischen Komplexen mit fünf reinen σ -Liganden nur zu relativ elektronenarmen 16e-Spezies führt. Durch die Bil-

der Zugang zum ersten einkernigen Nitrosyloxomolybdän-Komplex gezeigt. Die Nitrosylierung von $[\text{MoL}(\text{CO})_3]$ ^[6] mit NaNO_2 und HCl in Methanol ergibt nach Zugabe von KPF_6 luftstabile, gelbe Kistalle des Salzes **1** mit einem 18e-Komplexkation vom $\{\text{Mo}-\text{NO}\}^6$ -Typ. Oxidation von **1** mit Br_2 in 48proz. HBr führt zum Salz **2** (16e-Komplexkation $\{\text{Mo}-\text{NO}\}^{14}$ -Typ). Die Bromid-Ionen im Kation von **2** sind relativ substitutionslabil und können in einem siedenden $\text{H}_2\text{O}/\text{Tetrahydrofuran}$ -Gemisch (3:1) gegen zwei HO^- -Gruppen ersetzt werden. Dies ergab das Salz **3**, das auch als Monohydrat **3a** isoliert werden konnte. Bemerkenswerterweise zeigt eine rote Lösung von **3** in Aceton bei Zugabe von festem NaOH einen Farbumschlag nach blau-grün. Durch Aussalzen einer derartigen Lösung mit Tetra-n-butylammoniumbromid $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$ und Überschichten der Lösung mit *n*-Hexan wurden nach langsamer Diffusion der beiden Schichten blau-grüne Kristalle des Neutralkomplexes **4** erhalten. Wurde auf $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$ verzichtet, kristallisierten blau-violette Ein-kristalle von **5** aus. Wäßrige Lösungen von **4** und **5** wandeln sich langsam, bei Zugabe von Protonen schnell, reversibel wieder in rotes **3** um. Der $\text{p}K_a$ -Wert des Säure-Base-Gleichgewichts (a)



wurde spektralphotometrisch (Abb. 1) und unabhängig davon titrimetrisch zu 9.0(1) bei 20°C in H_2O bestimmt. Die Röntgenstrukturanalysen^[7] von **3** und **4** (Abb. 2 und 3 und Tabelle 1) belegen die einkernigen Strukturen. Das LMo(NO)-Fragment ist in beiden Komplexen enthalten; die Mo-NO-Einheit ist nahezu linear, der M-NO-Abstand ist kurz und invariant bei 1.75 Å; er entspricht der Mo-N-Mehrzahlbindungen einer effektiven ($d_\pi \rightarrow p_\pi$)-

* Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. J. Böhmer, Dipl.-Chem. G. Haselhorst
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
D-44780 Bochum
Telefax: Int. + 234/7094-109

Dr. B. Nuber
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] des *fac*-[N₃Mo(NO)Y]-Gerüsts in 3–5.

	3	4	5 [f]
Mo-NO	1.748(4)	1.761(8)	1.748(4)
N-O	1.195(6)	1.215(11)	1.241(5)
Mo-X	1.903(4)	1.775(5) [c]	1.781(3) [c]
Mo-Y	1.919(4)	1.983(7) [d]	1.940(4) [d]
Mo-N _{trans} [a]	2.349(4)	2.424(8)	2.444(4)
Mo-N _{cis} [b]	2.298(4) 2.348(4)	2.460(7) [e] 2.310(7)	2.452(4) [e] 2.444(4)
Mo-N-O	177.0(4)	175.0(8)	171.1(4)
X-Mo-Y	103.0(2)	103.6(3)	103.5(2)
			173.8(4)
			103.2(2)

[a] Mo-N-Abstand in *trans*-Position zur Mo-NO-Einheit. [b] Mo-N-Abstände in *cis*-Position zur Mo-NO-Einheit. [c] Mo=O-Abstand. [d] Mo-O_{Hydrox}-Abstand. [e] Mo-N-Abstand in *trans*-Position zur Mo=O-Einheit. [f] Daten in der ersten Spalte beziehen sich auf den Neutralkomplex [LMo(NO)(O)(OH)] mit side-on-Koordination des NO-Liganden an ein Na⁺-Ion, die der zweiten Spalte auf den mit O-Koordination des NO-Liganden an zwei Na⁺-Ionen (Abb. 4).

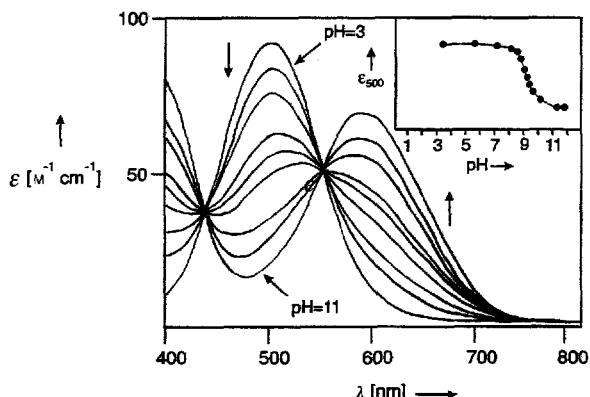


Abb. 1. Elektronenspektrum einer wässrigen Lösung von 3 als Funktion des pH-Wertes (3–12). Der Einschub zeigt den molaren Absorptionskoeffizienten bei 500 nm als Funktion des pH-Wertes.

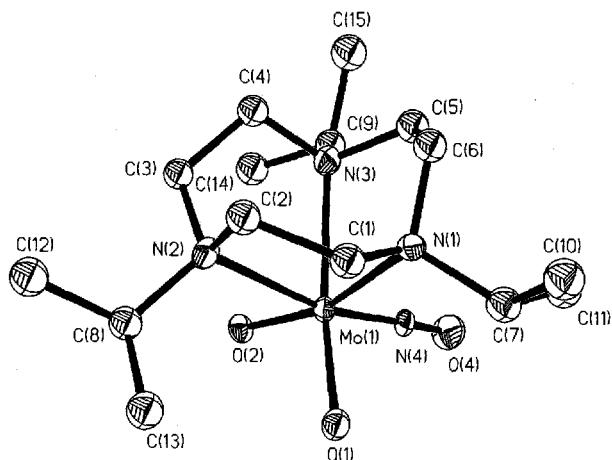


Abb. 2. Struktur der Monokationen in Kristallen von 3.

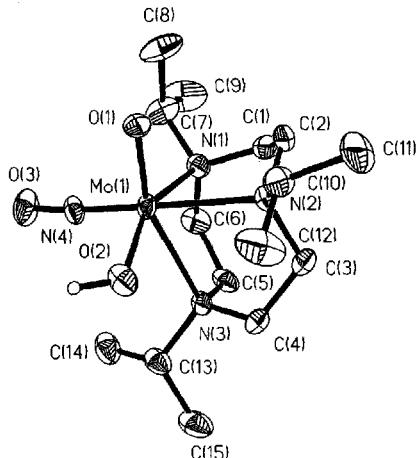


Abb. 3. Struktur des Nitrosyloxokomplexes in Kristallen von 4.

Rückbindung. Auch die N-O-Bindungslängen unterscheiden sich innerhalb der relativ großen Fehlergrenzen nicht signifikant. Dies ist im Licht der weiter unten diskutierten großen Variationsbreite der ν(NO)-Valenzschwingung von 1719 cm⁻¹ in 2 zu 1476 cm⁻¹ in 5 erstaunlich. Die Mo-O-Bindungen der zwei *cis*-ständigen Hydroxoliganden in 3 sind mit ca. 1.90 Å etwas kürzer als eine Mo-O-Einfachbindung, die überlicherweise 1.98–2.10 Å lang ist. Bei Annahme einer resonanzstabilisierten Doppelbindung ist für das Kation in 3 die 18e-Konfiguration erreicht (Schema 2). Der große O-Mo-O-Bindungswinkel von 103.0(2)[°] spricht ebenfalls

für diese Interpretation. Deprotonierung des Kations in 3 ergibt den einkernigen Nitrosyl-oxomolybdän-Komplex 4, dessen Struktur in Abbildung 3 gezeigt ist. Der sehr kurze Mo-O_{Hydrox}-Abstand von 1.775(7) Å deutet auf den ($p_{\pi} \rightarrow d_{\pi}$)-Doppelbindungscharakter der Mo=O-Gruppe hin, während die Mo-O_{Hydrox}-Bindung mit 1.983(7) Å als Einfachbindung verstanden werden muß, denn sie ist signifikant länger als in 3. Im IR-Spektrum von 4 wird die ν(Mo=O)-Valenzschwingung bei 813 cm⁻¹ beobachtet. Die ν(OH)-Valenzschwingung ist als scharfe Bande bei 3648 cm⁻¹ ebenfalls klar erkennbar. In Kristallen von 4 ist weder die Oxo- noch die Hydroxogruppe an intermolekularen O-H ··· O-Wechselwirkungen beteiligt.

Die Kristallstruktur von 5 (Abb. 4) ist bemerkenswert. In der Elementarzelle befinden sich zwei kristallographisch unabhängige

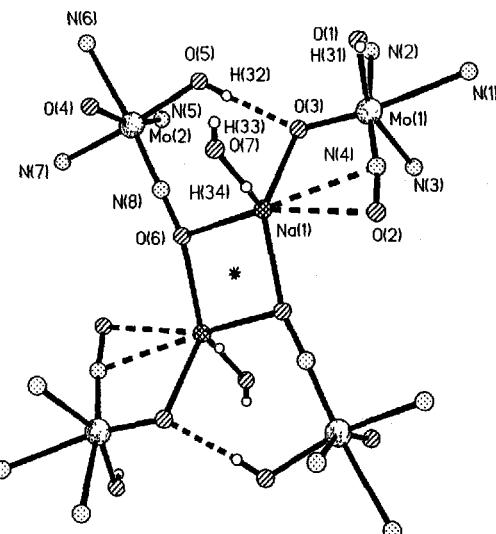
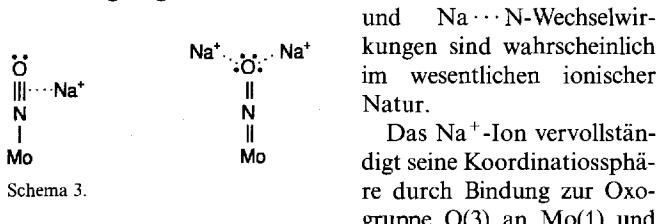


Abb. 4. Schematische Struktur eines {[LMo(NO)(O)(OH)]₄ Na₂(H₂O)₂}²⁺-Clusters in Kristallen von 5. Die neutrale Einheit [MoL(NO)(O)(OH)] entspricht weitgehend der in 4. Die Kohlenstoff- und daran gebundenen H-Atome sind wegen der besseren Übersichtlichkeit nicht gezeichnet; * bezeichnet ein kristallographisches Symmetriezentrum. Ausgewählte Abstände [Å] (siehe auch Tabelle 1): Na(1)–N(4) 2.775(4), Na(1)–O(2) 2.782(4), Na(1)–O(3) 2.435(4), Na(1)–O(6a) 2.543(4), Na(1)–O(7) 2.366(4); Na(1)–O(6) 2.386(4); Na(1) ··· Na(1a) 3.791(3); O(3) ··· O(5) 2.748(6), O(4) ··· O(1a) 2.715(6).

Neutralkomplexe $[\text{MoL}(\text{NO})(\text{O})(\text{OH})]$, die mit den Na^+ -Ionen zu einer vierkernigen Baueinheit koordinativ verknüpft sind und das zentrosymmetrische Dikation $\{\{\text{MoL}(\text{NO})(\text{O})(\text{OH})\}_4\text{Na}_2^-(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$ im Kristallverband bilden. Diese Einheiten sind untereinander durch eine intermolekulare $\text{O}(4)\cdots\text{H}-\text{O}(1\text{a})-\text{H}$ -Brückenbindung miteinander verknüpft (in Abb. 4 nicht gezeigt); der Ladungsausgleich wird durch isolierte PF_6^- -Anionen erreicht.

Interessanterweise sind die Nitrosylgruppen der beiden kristallographisch unabhängigen Neutralkomplexe des Clusters in unterschiedlicher Weise koordinativ an die Na^+ -Ionen gebunden. Die NO-Gruppe von Mo(1) ist side-on-gebunden, da die Abstände $\text{N}(4)-\text{Na}(1)$ und $\text{Na}(1)-\text{O}(2)$ mit 2.775(4) und 2.782(4) Å nahezu gleich lang sind. Der kürzeste Abstand des Na^+ -Ions von der π -Elektronendichte dieses NO^+ -Liganden berechnet sich zu 2.71 Å. Die NO-Gruppe von Mo(2) ist dagegen verbrückend über das Sauerstoffatom O(6) an zwei Na^+ -Ionen gebunden ($\mu_3\text{-}(\text{NO})\text{-}1\text{-}\kappa N\text{:}2,3\text{-}\kappa^2 O$). Idealisiert lassen sich die Bindungsverhältnisse der beiden neuartigen Strukturmotive durch die in Schema 3 gezeigten Resonanzstrukturen darstellen. Die $\text{Na}\cdots\text{O}$ - und $\text{Na}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkungen sind wahrscheinlich im wesentlichen ionischer Natur.



Es ist instruktiv, die IR-spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften der Neutralkomplexe $[\text{MoL}(\text{NO})(\text{O})(\text{OH})]$ in **4** und **5** miteinander zu vergleichen, denn die $\nu(\text{NO})$ -Valenzschwingung ist eine empfindliche Sonde für die unterschiedliche Verteilung der Elektronendichte. In Kristallen von **4**, in denen die Neutralkomplexe intermolekular nicht durch H-Brücken oder gar Na^+ -Ionen untereinander verknüpft sind, wird die $\nu(\text{NO})$ -Schwingung bei 1515 cm^{-1} beobachtet. Sie ist damit bei deutlich niedrigerer Energie als in **2** mit 1719 cm^{-1} oder in **3** mit 1669 , 1642 cm^{-1} . Dieser Effekt muß auf die unterschiedliche ($p_{\pi} \rightarrow d_{\pi}$)-Donorbindungsstärke in den Komplexen zurückzuführen sein: zwei Br^- -Liganden in **2** sind schwächere π -Donoren als zwei HO^- -Liganden in **3**, und eine terminale Oxogruppe in **4** ist ein sehr starker π -Donor. In der Reihenfolge $\text{Br}^- < \text{HO}^- < \text{O}^{2-}$ nimmt die Besetzung der $\pi^*(\text{NO})$ -Orbitale zu, was mit einer Schwächung der N-O-Bindung verbunden ist.

In Kristallen von **5** sind die NO-Liganden, wie zuvor beschrieben, auf zwei Arten an Na^+ -Ionen koordiniert. Dementsprechend werden im IR-Spektrum zwei vergleichsweise intensitäts-schwache $\nu(\text{NO})$ -Schwingungen bei 1529 cm^{-1} und sehr niedrig bei 1476 cm^{-1} (!) beobachtet. Auch die beiden dazugehörigen Oxoliganden sind unterschiedlich koordiniert: Der Mo(1)-O(3)-Abstand ist mit 1.781(3) Å wegen der Koordination von O(3) an Na(1) und seiner Beteiligung an einer intramolekularen $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Bindung signifikant länger als Mo(2)-O(4) mit 1.754(4) Å, wo O(4) nur an einer schwachen intermolekularen O-H \cdots O-Bindung beteiligt ist. Die Oxogruppe Mo(1)=O(3) in **5** ist daher der vergleichsweise schwächere π -Donor, und so sollte die energetisch höherliegendere $\nu(\text{NO})$ -Schwingung bei 1529 cm^{-1} diesem Neutralkomplex zugeordnet werden. Im Komplex mit der Mo(2)=O(4)-Gruppe (stärkerer π -Donor) ist die N-O-Bindung stärker geschwächt. Dieser Effekt mag durch die Koordination der NO-Liganden an zwei Na^+ -Ionen über das Sauerstoffatom O(6) noch verstärkt werden. Die energetisch

tiefliegende $\nu(\text{NO})$ -Valenzschwingung bei 1476 cm^{-1} wird daher dem Neutralkomplex mit der $\mu_3\text{-}(\text{NO})\text{-}1\kappa N\text{:}2,3\kappa^2 O$ -Brücke zugeordnet. Diese Interpretation wird zwar durch die röntgenographisch bestimmten, unterschiedlichen N-O-Bindungslängen von 1.241(5) und 1.265(6) Å gestützt, aber die Differenz ist gerade noch innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen (3σ).

Tabelle 2. Ausgewählte physikalische Daten von **1–5**. $^1\text{H-NMR}$: 400 MHz; IR: KBr-Preßling.

1: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 1.21$ (d, 6H, -CH₃), 1.31 (d, 6H, -CH₃), 1.33 (d, 6H, -CH₃), 2.79–3.13 (m, 12H, -CH₂-), 3.19 (sep, 1H, -HC(CH₃)₂), 3.48 (sep, 2H, -HC(CH₃)₂). IR: $\nu_{as}(\text{CO})$ 2016; $\nu_{s}(\text{CO})$ 1927, 1913; $\nu(\text{NO})$ 1672, 1656 cm^{-1} . UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} (ε, L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$) 265 (3850), 395 nm (170).

2: IR: $\nu(\text{NO})$ 1719 cm^{-1} ; $[\text{MoL}(\text{NO})\text{Br}_2]\text{BF}_6$; IR: $\nu(\text{NO})$ 1724, 1708 cm^{-1} . UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} (ε, L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$) 306 (2950), 438 nm (4590).

3: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 1.05$ (d, 6H, -CH₃), 1.07 (d, 6H, -CH₃), 1.19 (d, 6H, -CH₃), 2.56–3.03 (m, 12H, -CH₂-), 3.40 (sep, 2H, -HC(CH₃)₂), 3.55 (sep, 1H, -HC(CH₃)₂), 12.25 (s, 2H, OH); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (100,6 MHz, CD_3CN): $\delta = 62.7$, 57.0, 52.6, 50.6, 49.8, 29.7, 19.2, 16.8. IR: $\nu(\text{OH})$ 3564, 3546, $\nu(\text{NO})$ 1669, 1642 cm^{-1} . UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} (ε, L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$) 265 (7200), 495 nm (90).

4: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{NaOCD}_3/\text{CD}_3\text{OD}$): $\delta = 0.92$ (d, 6H, -CH₃), 0.97 (d, 6H, -CH₃), 1.04 (d, 6H, -CH₃), 2.32–2.73 (m, 12H, -CH₂-), 3.33 (sep, 2H, -HC(CH₃)₂), 3.76 (sep, 1H, -HC(CH₃)₂); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (100,6 MHz, $\text{NaOCD}_3/\text{CD}_3\text{OD}$): $\delta = 62.8$, 61.5, 57.9, 52.0, 51.1, 19.7, 18.2, 18.1. IR: $\nu(\text{OH})$ 3648, $\beta(\text{NO})$ 1515, $\nu(M=O)$ 813 cm^{-1} . UV/VIS (H_2O , pH 11.5): λ_{max} (ε, L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$) 230 (6500), 330 nm (480), 400(sh), 590 nm (75).

5: IR: $\nu(\text{NO})$ 1529, 1476, $\nu(\text{H}_2\text{O})$ 3401, 3247 cm^{-1} .

Die Komplexe **2**, **3**, **4** und **5** sind isoelektronische $\{\text{Mo-NO}\}^4$ -Verbindungen. Die Elektronendichte am Molybdänzentrum wird durch den starken π -Donor O^{2-} in **4** und **5** formal erhöht, sie kann dann durch die Besetzung der $\pi^*(\text{NO})$ -Orbitale unter Bildung eines Nitrosylliganden mit NO^- -Charakter wieder erniedrigt werden. Dieses synergistische Bindungsmodell ist in Abbildung 5 dargestellt: Das metallzentrierte d_{xz} -Orbital ist in $\{\text{Mo-NO}\}^4$ -Komplexen mit zwei Elektronen besetzt, ebenso das p-Orbital am O^{2-} -Liganden, während das π^* -Orbital am NO-Liganden zunächst unbesetzt ist. π -Elektronendichte wird also vom O^{2-} -Liganden über das Mo-Zentrum in das $\pi^*(\text{NO})$ -Orbital gegeben.

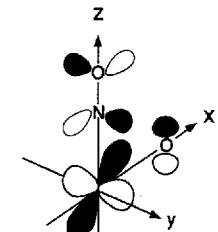


Abbildung 5: π -Bindungsmodell der $\text{Mo}(\text{NO})(\text{O})$ -Einheit in **4** und **5**.

Arbeitsvorschriften

1: Zu 1.0 g (2.3 mmol) $[\text{MoL}(\text{CO})_3]$ und 0.30 g (4.3 mmol) NaNO_2 in 100 mL Methanol wurden langsam unter Röhren 10 mL 36proz. HCl getropft, wobei unter Aufschäumen eine klare gelbe Lösung entstand. Nach Entfernen des Lösungsmittel wurde der gelbe Rückstand in 200 mL H_2O gelöst, filtriert und mit einer Lösung von 0.30 g KPF_6 in 100 mL H_2O versetzt, worauf ein gelber Niederschlag ausfiel. Ausb. 1.20 g (90%).

2: Eine Lösung von 1.0 g (1.7 mmol) **1** in 30 mL 48proz. HBr (48%) wurde mit 1.0 mL Brom versetzt und gerührt. Das nach 10 min erhaltene orange, mikrokristalline Produkt wurde abfiltriert und mit Ether gewaschen. Ausb. 1.0 g (75%). Das entsprechende PF_6^- -Salz wurde aus einer methanolischen Lösung von **2** nach Zugabe von NaPF_6 erhalten.

3, 3a: 1.0 g (1.3 mmol) **2** in 30 mL H_2O und 10 mL Tetrahydrofuran wurden 5 h am Rückfluß erhitzt. Zur filtrierten Lösung wurde 1.0 g KPF_6 gegeben. Beim langsamen Verdampfen des Lösungsmittel wurden rote Kristalle des Monohydrats **3a** erhalten. Ausb. 0.60 g (85%). Die wasserfreie Verbindung **3** wurde durch Umlösung von **3a** aus CH_2Cl_2 erhalten.

4: Zu einer Lösung von 0.10 g (0.17 mmol) **3** in 1.0 mL Aceton wurden 0.05 g festes NaOH gegeben und gerührt. Nachdem die Farbe von rot nach blau-grün umgeschlagen war, wurden 0.05 g $[\text{Bu}_4\text{N}]^+\text{Br}^-$ zugegeben und die Lösung mit 1 mL n -Heptan überschichtet. Bei langsamer Diffusion beider Schichten kristallisierte **4** in kristalliner Form aus. Ausb. ca. 0.03 g.

5: Wurde bei der Synthese von **4** auf den Zusatz von $[Bu_4N]Br$ verzichtet, fielen violette Kristalle von **5** aus. Ausb. ca. 0.03 g.

Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen (C,H,N).

Eingegangen am 27. Januar,
veränderte Fassung am 19. Februar 1994 [Z 6647]

- [1] G. B. Richter-Addo, P. Legzdins, *Metal Nitrosyls*, Oxford University Press, New York, 1992.
- [2] H. Adams, N. A. Bailey, G. Denti, J. A. McCleverty, J. M. A. Smith, A. Włodarczyk, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2287.
- [3] D. Selmann, B. Seubert, F. Knoch, M. Moll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1991, 600, 95.
- [4] J. H. Enemark, R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.* 1974, 13, 339: Hier nach wird die Elektronenkonfiguration eines Nitrosylkomplexes mit der Notation $[M-NO]^n$ angegeben, wobei n die Zahl der Elektronen in Metall-d-Orbitalen plus den Elektronen im $\pi^*(NO)$ -Orbital ist oder – einfacher – die übliche Zahl von d-Elektronen des L,M-Fragments, wenn der NO-Ligand formal als NO^+ gebunden betrachtet wird.
- [5] M. Cano, J. V. Heras, S. Trofimienko, A. Monge, E. Gutierrez, C. J. Jones, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 3577.
- [6] G. Haselhorst, S. Stoetzel, A. Strassburger, W. Walz, K. Wieghardt, B. Nuber, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1993, 83.
- [7] **3:** $C_{15}H_{34}N_4O_3MoPF_6$, Kristalle aus CH_2Cl_2 ; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 12.283(5)$, $b = 8.237(3)$, $c = 22.20(1) \text{ \AA}$, $\beta = 91.15(4)^\circ$, $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.66 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu_{\text{Mo}} = 0.73 \text{ mm}^{-1}$; 4869 beobachtete Reflexe ($I \geq 2.5\sigma(I)$); Absorptionskorrektur: empirisch, Ψ -Scans; $2\theta_{\text{max.}} = 60^\circ$; $R = 0.059$; $R_w = 0.054$; max. Restelektronendichte 0.48 e $^{-}\text{\AA}^{-3}$; PF_6^- ist fehlgeordnet. CH in berechneten Positionen, OH in der letzten Differenz-Fourier-Synthese nicht lokalisiert. **4:** $C_{15}H_{34}N_4O_3Mo$, Kristalle aus Aceton; monoklin, Raumgruppe Cc , $a = 13.624(3)$, $b = 16.831(4)$, $c = 8.594(1) \text{ \AA}$, $\beta = 107.1(1)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.46 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu_{\text{Mo}} = 0.716 \text{ mm}^{-1}$; 1404 beobachtete Reflexe ($I \geq 2.0\sigma(I)$); keine Absorptionskorrektur; $2\theta_{\text{max.}} = 50^\circ$; $R = 0.034$; max. Restelektronendichte 0.62 e $^{-}\text{\AA}^{-3}$, CH in berechneten Positionen, OH-Position aus Differenz-Fourier-Synthese. Die Polarität wurde überprüft, indem Verfeinerungsrechnungen in beiden enantiomeren Aufstellungen durchgeführt wurden. Die Aufstellung, die zu den etwas kleineren R -Werten führte, wurde als die richtige gewertet. **5:** $C_{30}H_{70}F_6Mo_2N_8NaO_3P$; Kristalle aus Aceton, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 9.809(2)$, $b = 28.728(7)$, $c = 15.144(4) \text{ \AA}$, $\beta = 95.34(2)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.62 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu_{\text{Mo}} = 0.716 \text{ mm}^{-1}$; 5505 beobachtete Reflexe ($I \geq 2.0\sigma(I)$); keine Absorptionskorrektur; $2\theta_{\text{max.}} = 50^\circ$; $R = 0.045$; $R_w = 0.042$; max. Restelektronendichte 2.07 e $^{-}\text{\AA}^{-3}$ in der Nähe der leicht fehlgeordneten PF_6^- Anionen; CH in berechneten Positionen, OH-Positionen aus Differenz-Fouriersynthese. Versuche, die Fehlordnung der PF_6^- -Gruppen zu modellieren (Split-atom-Modell), schlug fehl. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem Syntex R 3-(3) oder auf einem Siemens P4-Diffraktometer **4**, **5** bei Raumtemperatur mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Strukturen wurden mit Patterson-Synthesen (**3**) oder Direkten Methoden (**4**, **5**) gelöst und mit F für alle unabhängig beobachteten Reflexe verfeinert (Schweratome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren); $R_w = \{\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w|F_0|^2\}^{1/2}$. Benutztes Programm: SHELLXTL-PLUS (PC-Version; G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58173 angefordert werden.

Zur Helicität von oligomerem Formaldehyd

Christian R. Noe*, Christian Miculka und Jan W. Bats

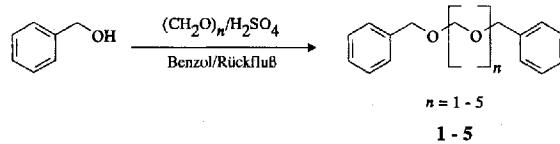
Seit der Formulierung des Begriffes „stereochemical factor“ durch E. J. Corey hat es eine Vielzahl von Arbeiten gegeben, welche Existenz und Bedeutung stereoelektronischer Effekte belegen^[1]. Dennoch begegnete man bis in die jüngste Zeit hinein der Interpretation experimenteller Befunde auf der Basis von

[*] Prof. C. R. Noe, Dr. C. Miculka
Christian Doppler Laboratorium
Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 9, D-60439 Frankfurt/Main
Telefax: Int. + 69/5800-9352
Dr. J. W. Bats
Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt

stereoelektronischen Effekten immer wieder mit Skepsis^[2]. Dies liegt vor allem daran, daß der Großteil der Untersuchungen an polaren, multifunktionellen Kohlenhydraten durchgeführt wurde, bei welchen die relativ energiearmen stereoelektronischen Effekte oft durch andere Faktoren überdeckt sein können. Zudem werden häufig Ausformungen stereoelektronischer Effekte, wie vor allem anomerer oder *gauche*-Effekt, jeweils für sich – auf einzelne Bindungen bezogen – interpretiert, wobei die stereoelektronische Betrachtung des Gesamt moleküls unterbleibt. Zweck von Untersuchungen über stereoelektronische Effekte sollte sein, Möglichkeiten und Grenzen der Interpretation aufzuzeigen, welche die Integration relevanter Grenzorbital-Wechselwirkungen wie $n-\sigma^*$, $\pi-\sigma^*$, $n-\pi^*$, $\sigma-\sigma^*$, $\sigma-\pi^*$, in die stereochemische Betrachtungsweise des so anschaulichen Valence-Bond-Modells bietet.

Als geradezu idealer Fall einer stereoelektronisch konformativ determinierten Struktur kann Poly(oxymethylene) angesehen werden, da in diesem einfachen Molekül jede Bindung stereoelektronisch fixiert werden kann. Die helicale Konformation von polymerem Formaldehyd ist seit langem bekannt^[3] und unterscheidet diese Verbindung deutlich von Polyethylen, welches durchgehend, ohne besondere Stabilisierung, bevorzugt in der aus sterischen Gründen zu erwartenden achiralen *anti*-Konformation vorliegt. Die aus Röntgenbeugungsdaten ermittelte *gauche*-Anordnung von oligomerem Formaldehyd wurde von uns^[4] als Hinweis auf das Wirken stereoelektronischer Effekte erkannt: Wir beobachteten eine diastereoselektive 1,10-Induktion, bei welcher zwischen induzierendem und prochiralem Zentrum eine Tetra(oxymethylene)-Kette eingeschoben war. Richtung und Ausmaß der beobachteten Induktion bei der Reaktion ließen sich auf eine helicale Stabilisierung der Kette durch stereoelektronische Effekte zurückführen. Eine Röntgenstrukturanalyse von Oligo- oder Poly(oxymethylenen), aus welcher Strukturdetails, vor allem Bindungslängen und -winkel sowie Torsionswinkel ermittelt worden wären, existiert jedoch bisher nicht.

Der Schmelzpunkt des Dimethyl-substituierten Pentamers von Formaldehyd liegt bei 18.3°C ^[5]. Wir versuchten daher, durch einfaches Erhitzen von Paraformaldehyd und Benzylalkohol unter saurer Katalyse etwas höher schmelzende Formaldehyd-Oligomere zu erhalten, wobei wir Benzylalkohol deshalb wählten, weil auch der Phenylrest – wie das Sauerstoffatom – durch sein σ^* -Orbital ein „stereoelektronisch aktiver“, planarer (pl)Ligand^[6] ist. Aus der Reaktion erhielten wir ein Gemisch der chromatographisch trennbaren Produkte **1**–**5**^[7].



Das Pentamer **5** konnte durch Tieftemperaturkristallisation aus Chloroform/Hexan in einer für die Röntgenstrukturanalyse^[8] geeigneten Kristallform erhalten werden. In der Elementarzelle liegen zwei unabhängige Moleküle vor, welche eine C_2 -Achse durch das zentrale Kohlenstoffatom aufweisen (Abb. 1). Sämtliche Torsionswinkel in der Kette liegen zwischen -62° und -68° und weisen somit durchgehend die erwartete *gauche*-Anordnung auf, welche die Helicität bewirkt. Da beide Helices dieselbe Händigkeit und somit auch Absolutkonfiguration aufweisen, kann davon ausgegangen werden, daß **5** in zwei spiegelsymmetrischen Kristallformen kristallisiert.