

- [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. Breward, *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. Rodríguez-Ubis, P. Vázquez, F. Vögtle, P.-M. Windscheif, K. Rissanen, J.-M. Lehn, D. Lilienbaum, R. Ziessel, *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  $^1\text{H}$ -NMR-Kopplungskonstanten ( $^3J_{\text{HN}}$ ) von einer Lösung von **1** in  $\text{CDCl}_3$  stehen in Einklang mit der Konformation, die im Festkörper gefunden wurde. Weiterhin bleibt die  $C_3$ -Symmetrie erhalten, und keine Konformere werden bei  $-25^\circ\text{C}$  ausgefroren.
- [22] **2**:  $^1\text{H}$ -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).

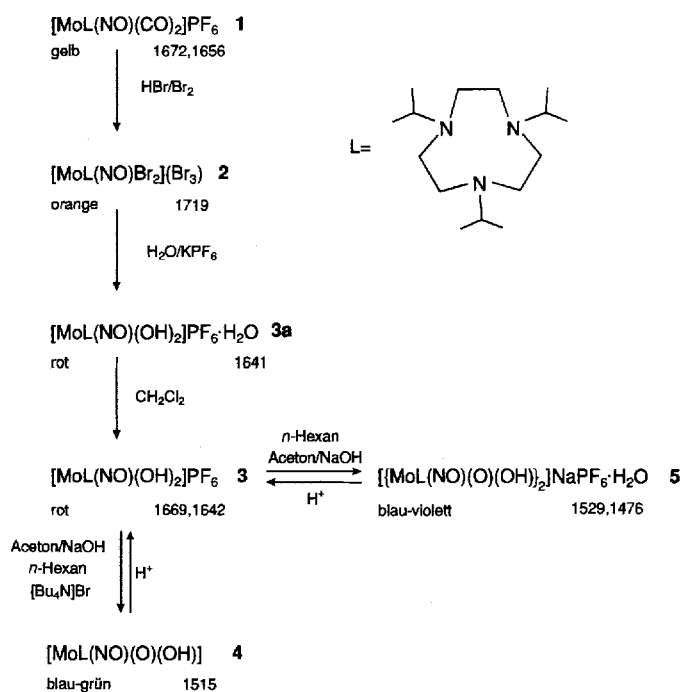
## Der erste einkernige Nitrosyl(oxo)molybdän-Komplex: side-on-gebundene und $\mu_3$ -verbrückende NO-Liganden in $\{[\text{MoL}(\text{NO})(\text{O})(\text{OH})]_2\}[\text{NaPF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{**}$

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

Eine Kombination eines starken  $\pi$ -Donor- mit einem  $\pi$ -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  $\pi$ -Acceptors ist z. B. der Nitrosylligand, während die terminale Oxogruppe ein guter  $\pi$ -Donor ist. Einkernige Nitrosyloxokomplexe sind bisher unbekannt<sup>[1]</sup>, es sind jedoch zwei  $\mu$ -oxoverbrückte Nitrosylmolybdän-Komplexe<sup>[2, 3]</sup> des  $\{\text{Mo-NO}\}^4$ -Typs<sup>[4]</sup> strukturell charakterisiert worden. In beiden Fällen sind die Mo-O<sub>oxo</sub>-Abstände kurz (ca. 1.89 Å) und deuten auf Mehrfachbindungscharakter hin. McCleverty et al.<sup>[5]</sup> haben auch für oktaedrische Alkoxonitrosylmolybdän(II)-Komplexe gezeigt, daß die Mo-O<sub>oxo</sub>-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  $\{\text{Mo-NO}\}^4$  mit einem terminalen Oxoliganden zu synthetisieren, weil die  $\{\text{Mo-NO}\}^4$ -Einheit einerseits elektronenreich genug ist, eine lineare Mo-NO-Gruppe zu stabilisieren, sie andererseits aber in oktaedrischen Komplexen mit fünf reinen  $\sigma$ -Liganden nur zu relativ elektronenarmen 16e-Spezies führt. Durch die Bil-

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



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

der Zugang zum ersten einkernigen Nitrosyloxomolybdän-Komplex gezeigt. Die Nitrosylierung von  $[\text{MoL}(\text{CO})_3]^{[6]}$  mit  $\text{NaNO}_2$  und  $\text{HCl}$  in Methanol ergibt nach Zugabe von  $\text{KPF}_6$  luftstabile, gelbe Kristalle des Salzes **1** mit einem 18e-Komplekkation vom  $\{\text{Mo-NO}\}^6$ -Typ. Oxidation von **1** mit  $\text{Br}_2$  in 48proz.  $\text{HBr}$  führt zum Salz **2** (16e-Komplekkation  $\{\text{Mo-NO}\}^4$ -Typ). Die Bromid-Ionen im Kation von **2** sind relativ substitutionslabil und können in einem siedenden  $\text{H}_2\text{O}$ /Tetrahydrofuran-Gemisch (3:1) gegen zwei  $\text{HO}^-$ -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  $\text{NaOH}$  einen Farbumschlag nach blau-grün. Durch Aussalzen einer derartigen Lösung mit Tetra-*n*-butylammoniumbromid  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$  und Übersichten der Lösung mit *n*-Hexan wurden nach langsamer Diffusion der beiden Schichten blau-grüne Kristalle des Neutralkomplexes **4** erhalten. Wurde auf  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$  verzichtet, kristallisierten blau-violette Einkristalle von **5** aus. Wäßrige Lösungen von **4** und **5** wandeln sich langsam, bei Zugabe von Protonen schnell, reversibel wieder in rotes **3** um. Der  $\text{p}K_s$ -Wert des Säure-Base-Gleichgewichts (a)



wurde spektralphotometrisch (Abb. 1) und unabhängig davon titrimetisch zu 9.0(1) bei  $20^\circ\text{C}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  bestimmt. Die Röntgenstrukturanalysen<sup>[7]</sup> von **3** und **4** (Abb. 2 und 3 und Tabelle 1) belegen die einkernigen Strukturen. Das  $\text{LMo}(\text{NO})$ -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-Mehrfachbindung 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.

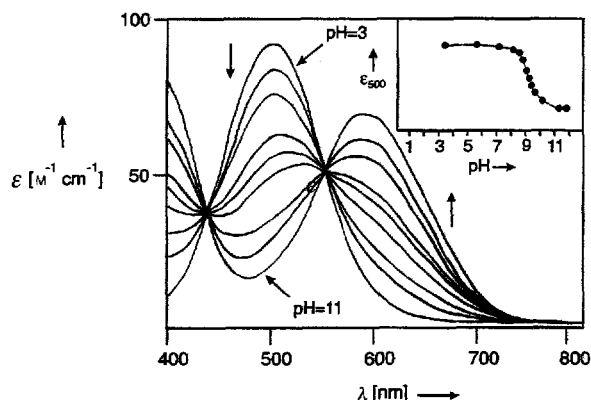


Abb. 1. Elektronenspektrum einer wässrigen Lösung von **3** als Funktion des pH-Wertes (3–12). Der Einschub zeigt den molaren Absorptionskoeffizienten bei 500 nm als Funktion des pH-Wertes.

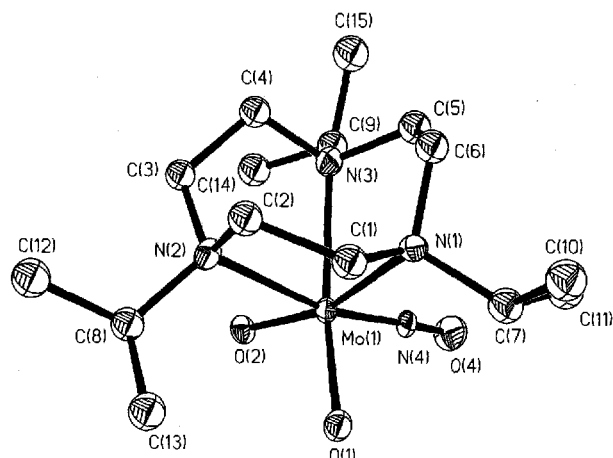


Abb. 2. Struktur der Monokationen in Kristallen von **3**.

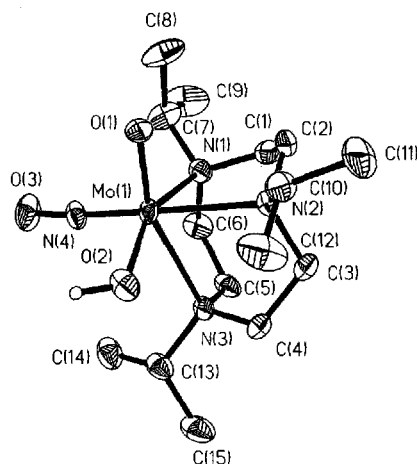


Abb. 3. Struktur des Nitrosyloxokomplexes in Kristallen von **4**.

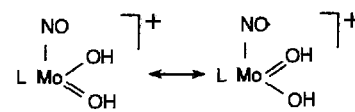
Rückbindung. Auch die N-O-Bindungslängen unterscheiden sich innerhalb der relativ großen Fehlergrenzen nicht signifikant. Dies ist im Licht der weiter unten diskutierten großen Variationsbreite der  $\nu(\text{NO})$ -Valenzschwingung von  $1719\text{ cm}^{-1}$  in **2** zu  $1476\text{ cm}^{-1}$  in **5** erstaunlich. Die Mo-O-Bindungen der zwei *cis*-ständigen Hydroxyliganden in **3** sind mit ca.  $1.90\text{ Å}$  etwas kürzer als eine Mo-O-Einfachbindung, die üblicherweise  $1.98\text{--}2.10\text{ Å}$  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  $103.0(2)^\circ$  spricht ebenfalls

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des *fac*-[N<sub>3</sub>Mo(NO)-XY]-Gerüsts in **3–5**.

	3	4	5 [f]	
Mo-NO	1.748(4)	1.761(8)	1.748(4)	1.747(4)
N-O	1.195(6)	1.215(11)	1.241(5)	1.265(6)
Mo-X	1.903(4)	1.775(5) [c]	1.781(3) [c]	1.754(4) [c]
Mo-Y	1.919(4)	1.983(7) [d]	1.940(4) [d]	1.943(4) [d]
Mo-N <sub>trans</sub> [a]	2.349(4)	2.424(8)	2.444(4)	2.448(4)
Mo-N <sub>cis</sub> [b]	2.298(4)	2.460(7) [e]	2.452(4) [e]	2.475(4) [e]
	2.348(4)	2.310(7)	2.444(4)	2.332(4)
Mo-N-O	177.0(4)	175.0(8)	171.1(4)	173.8(4)
X-Mo-Y	103.0(2)	103.6(3)	103.5(2)	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<sub>Hydroxo</sub>-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<sup>+</sup>-Ion, die der zweiten Spalte auf den mit O-Koordination des NO-Liganden an zwei Na<sup>+</sup>-Ionen (Abb. 4).

für diese Interpretation. Deprotonierung des Kations in **3** ergibt den einkernigen Nitrosyloxomolybdän-Komplex **4**, dessen Struktur in Abbildung 3 gezeigt ist. Der sehr kurze Mo-O<sub>Oxo</sub>-Abstand von  $1.775(7)\text{ Å}$  deutet auf den ( $p_\pi \rightarrow d_\pi$ )-



Schema 2.

Doppelbindungscharakter der Mo=O-Gruppe hin, während die Mo-O<sub>Hydroxo</sub>-Bindung mit  $1.983(7)\text{ Å}$  als Einfachbindung verstanden werden muß, denn sie ist signifikant länger als in **3**. Im IR-Spektrum von **4** wird die  $\nu(\text{Mo=O})$ -Valenzschwingung bei  $813\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die  $\nu(\text{OH})$ -Valenzschwingung ist als scharfe Bande bei  $3648\text{ cm}^{-1}$  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

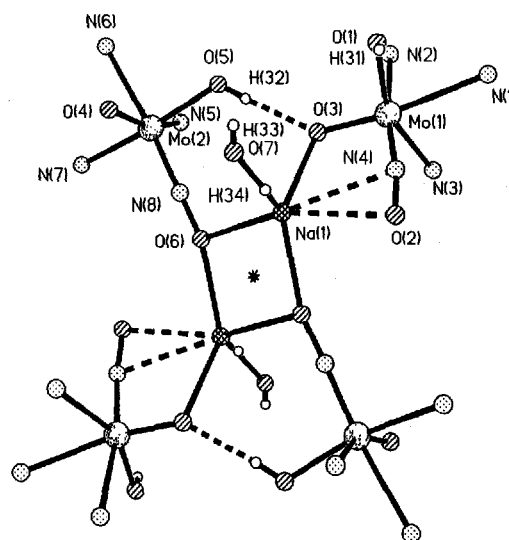
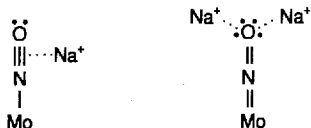


Abb. 4. Schematische Struktur eines  $[\{\text{LMo}(\text{NO})(\text{O})(\text{OH})\}_4\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Clusters in Kristallen von **5**. Die neutrale Einheit  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{O})(\text{OH})]$  entspricht weitgehend der in **4**. Die Kohlenstoff- und daran gebundenen 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  $\text{Na}^+$ -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  $\text{PF}_6^-$ -Anionen erreicht.

Interessanterweise sind die Nitrosylgruppen der beiden kristallographisch unabhängigen Neutralkomplexe des Clusters in unterschiedlicher Weise koordinativ an die  $\text{Na}^+$ -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  $\text{Na}^+$ -Ions von der  $\pi$ -Elektronendichte dieses  $\text{NO}^+$ -Liganden berechnet sich zu 2.71 Å. Die NO-Gruppe von Mo(2) ist dagegen verbrückend über das Sauerstoffatom O(6) an zwei  $\text{Na}^+$ -Ionen gebunden ( $\mu_3-(\text{NO})-1-\kappa\text{N}:2,3-\kappa^2\text{O}$ ). Idealisiert lassen sich die Bindungsverhältnisse der beiden neuartigen Struktur motive 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.



Schema 3.

Das  $\text{Na}^+$ -Ion vervollständigt seine Koordinationssphäre durch Bindung zur Oxogruppe O(3) an Mo(1) und durch Bindung eines Wassermoleküls; insgesamt liegt ein stark verzerrtes  $\text{NO}_5\text{Na}$ -Oktaeder vor. Innerhalb des Clusters bildet die OH-Gruppe an Mo(2) eine intramolekulare H-Brücke zur Oxogruppe O(3) an Mo(1).

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  $\text{Na}^+$ -Ionen untereinander verknüpft sind, wird die  $\nu(\text{NO})$ -Schwingung bei  $1515\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Sie ist damit bei deutlich niedrigerer Energie als in **2** mit  $1719\text{ cm}^{-1}$  oder in **3** mit  $1669$ ,  $1642\text{ cm}^{-1}$ . Dieser Effekt muß auf die unterschiedliche ( $p_\pi \rightarrow d_\pi$ )-Donorbindungsstärke in den Komplexen zurückzuführen sein: zwei  $\text{Br}^-$ -Liganden in **2** sind schwächere  $\pi$ -Donoren als zwei  $\text{HO}^-$ -Liganden in **3**, und eine terminale Oxogruppe in **4** ist ein sehr starker  $\pi$ -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.

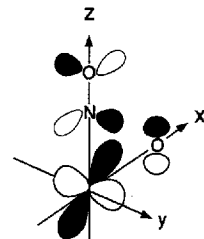
In Kristallen von **5** sind die NO-Liganden, wie zuvor beschrieben, auf zwei Arten an  $\text{Na}^+$ -Ionen koordiniert. Dementsprechend werden im IR-Spektrum zwei vergleichsweise intensitätschwache  $\nu(\text{NO})$ -Schwingungen bei  $1529\text{ cm}^{-1}$  und sehr niedrig bei  $1476\text{ cm}^{-1}$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

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

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

1: $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): $\delta = 1.21$ (d, 6H, $-\text{CH}_3$ ), $1.31$ (d, 6H, $-\text{CH}_3$ ), $1.33$ (d, 6H, $-\text{CH}_3$ ), $2.79$ – $3.13$ (m, 12H, $-\text{CH}_2-$ ), $3.19$ (sep, 1H, $-\text{HC}(\text{CH}_3)_2$ ), $3.48$ (sep, 2H, $-\text{HC}(\text{CH}_3)_2$ ). IR: $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ 2016; $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$ 1927, 1913; $\nu(\text{NO})$ 1672, $1656\text{ cm}^{-1}$ . UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): $\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon$ , $\text{L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) 265 (3850), 395 nm (170).
2: IR: $\nu(\text{NO})$ $1719\text{ cm}^{-1}$ ; $[\text{MoL}(\text{NO})\text{Br}_2]\text{BF}_4$ : IR: $\nu(\text{NO})$ 1724, $1708\text{ cm}^{-1}$ . UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): $\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon$ , $\text{L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) 306 (2950), 438 nm (4590).
3: $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): $\delta = 1.05$ (d, 6H, $-\text{CH}_3$ ), $1.07$ (d, 6H, $-\text{CH}_3$ ), $1.19$ (d, 6H, $-\text{CH}_3$ ), $2.56$ – $3.03$ (m, 12H, $-\text{CH}_2-$ ), $3.40$ (sep, 2H, $-\text{HC}(\text{CH}_3)_2$ ), $3.55$ (sep, 1H, $-\text{HC}(\text{CH}_3)_2$ ), $12.25$ (s, 2H, OH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,6 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ): $\delta = 62.7$ , $57.0$ , $52.6$ , $50.6$ , $49.8$ , $29.7$ , $19.2$ , $16.8$ . IR: $\nu(\text{OH})$ 3564, $3546$ , $\nu(\text{NO})$ 1669, $1642\text{ cm}^{-1}$ . UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): $\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon$ , $\text{L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) 265 (7200), 495 nm (90).
4: $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{NaOCD}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ ): $\delta = 0.92$ (d, 6H, $-\text{CH}_3$ ), $0.97$ (d, 6H, $-\text{CH}_3$ ), $1.04$ (d, 6H, $-\text{CH}_3$ ), $2.32$ – $2.73$ (m, 12H, $-\text{CH}_2-$ ), $3.33$ (sep, 2H, $-\text{HC}(\text{CH}_3)_2$ ), $3.76$ (sep, 1H, $-\text{HC}(\text{CH}_3)_2$ ); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -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, $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ $813\text{ cm}^{-1}$ . UV/VIS ( $\text{H}_2\text{O}$ , pH 11.5): $\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon$ , $\text{L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) 230 (6500), 330 nm (480), 400(sh), 590 nm (75).
5: IR: $\nu(\text{NO})$ 1529, 1476, $\nu(\text{H}_2\text{O})$ 3401, $3247\text{ cm}^{-1}$ .

Die Komplexe **2**, **3**, **4** und **5** sind isoelektronische  $\{\text{Mo-NO}\}^4$ -Verbindungen. Die Elektronendichte am Molybdänzentrum wird durch den starken  $\pi$ -Donor  $\text{O}^{2-}$  in **4** und **5** formal erhöht, sie kann dann durch die Besetzung der  $\pi^*(\text{NO})$ -Orbitale unter Bildung eines Nitrosylliganden mit  $\text{NO}^-$ -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  $\text{O}^{2-}$ -Liganden, während das  $\pi^*$ -Orbital am NO-Liganden zunächst unbesetzt ist.  $\pi$ -Elektronendichte wird also vom  $\text{O}^{2-}$ -Liganden über das Mo-Zentrum in das  $\pi^*(\text{NO})$ -Orbital gegeben.

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

### Arbeitsvorschriften

**1:** Zu  $1.0\text{ g}$  ( $2.3\text{ mmol}$ )  $[\text{MoL}(\text{CO})_3]$  und  $0.30\text{ g}$  ( $4.3\text{ mmol}$ )  $\text{NaNO}_2$  in  $100\text{ mL}$  Methanol wurden langsam unter Rühren  $10\text{ mL}$  36proz.  $\text{HCl}$  getropft, wobei unter Aufschäumen eine klare gelbe Lösung entstand. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der gelbe Rückstand in  $200\text{ mL}$   $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, filtriert und mit einer Lösung von  $0.30\text{ g}$   $\text{KPF}_6$  in  $100\text{ mL}$   $\text{H}_2\text{O}$  versetzt, worauf ein gelber Niederschlag ausfiel. Ausb.  $1.20\text{ g}$  ( $90\%$ ).

**2:** Eine Lösung von  $1.0\text{ g}$  ( $1.7\text{ mmol}$ ) **1** in  $30\text{ mL}$  48proz.  $\text{HBr}$  ( $48\%$ ) wurde mit  $1.0\text{ mL}$  Brom versetzt und gerührt. Das nach  $10\text{ min}$  erhaltene orange, mikrokristalline Produkt wurde abfiltriert und mit Ether gewaschen. Ausb.  $1.0\text{ g}$  ( $75\%$ ). Das entsprechende  $\text{PF}_6^-$ -Salz wurde aus einer methanolischen Lösung von **2** nach Zugabe von  $\text{NaPF}_6$  erhalten.

**3, 3a:**  $1.0\text{ g}$  ( $1.3\text{ mmol}$ ) **2** in  $30\text{ mL}$   $\text{H}_2\text{O}$  und  $10\text{ mL}$  Tetrahydrofuran wurden  $5\text{ h}$  am Rückfluß erhitzt. Zur filtrierten Lösung wurde  $1.0\text{ g}$   $\text{KPF}_6$  gegeben. Beim langsamen Verdampfen des Lösungsmittels wurden rote Kristalle des Monohydrats **3a** erhalten. Ausb.  $0.60\text{ g}$  ( $85\%$ ). Die wasserfreie Verbindung **3** wurde durch Umkristallisation von **3a** aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten.

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

5: Wurde bei der Synthese von 4 auf den Zusatz von  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$  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. Sellmann, 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; Hiernach wird die Elektronenkonfiguration eines Nitrosylkomplexes mit der Notation  $\{\text{M}-\text{NO}\}^n$  angegeben, wobei  $n$  die Zahl der Elektronen in Metall-d-Orbitalen plus den Elektronen im  $\pi^*(\text{NO})$ -Orbital ist oder – einfacher – die übliche Zahl von d-Elektronen des  $\text{L}_2\text{M}$ -Fragments, wenn der NO-Ligand formal als  $\text{NO}^+$  gebunden betrachtet wird.
- [5] M. Cano, J. V. Heras, S. Trofimenko, A. Monge, E. Gutierrez, C. J. Jones, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3577.
- [6] G. Haselhorst, S. Stötz, A. Strassburger, W. Walz, K. Wiegardt, B. Nuber, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 83.
- [7] 3:  $\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{O}_3\text{MoPF}_6$ , Kristalle aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 12.283(5)$ ,  $b = 8.237(3)$ ,  $c = 22.20(1)$  Å,  $\beta = 91.15(4)^\circ$ ,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.66 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu_{\text{Mo}} = 0.73 \text{ mm}^{-1}$ ; 4869 beobachtete Reflexe ( $I \geq 2.5\sigma(I)$ ); Absorptionskorrektur: empirisch,  $\Psi$ -Scans;  $2\theta_{\text{max.}} = 60^\circ$ ;  $R = 0.059$ ;  $R_w = 0.054$ ; max. Restelektronendichte  $0.48 \text{ e}^- \text{Å}^{-3}$ ;  $\text{PF}_6^-$  ist fehlgeordnet. CH in berechneten Positionen, OH in der letzten Differenz-Fourier-Synthese nicht lokalisiert. 4:  $\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_3\text{Mo}$ , Kristalle aus Aceton; monoklin, Raumgruppe  $Cc$ ,  $a = 13.624(3)$ ,  $b = 16.831(4)$ ,  $c = 8.594(1)$  Å,  $\beta = 107.1(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.46 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu_{\text{Mo}} = 0.716 \text{ mm}^{-1}$ ; 1404 beobachtete Reflexe ( $I \geq 2.0\sigma(I)$ ); keine Absorptionskorrektur;  $2\theta_{\text{max.}} = 50^\circ$ ;  $R_w = 0.034$ ; max. Restelektronendichte  $0.62 \text{ e}^- \text{Å}^{-3}$ , 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:  $\text{C}_{30}\text{H}_{70}\text{F}_6\text{Mo}_2\text{N}_4\text{NaO}_3\text{P}$ ; Kristalle aus Aceton, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 9.809(2)$ ,  $b = 28.728(7)$ ,  $c = 15.144(4)$  Å,  $\beta = 95.34(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.62 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu_{\text{Mo}} = 0.716 \text{ mm}^{-1}$ ; 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  $2.07 \text{ e}^- \text{Å}^{-3}$  in der Nähe der leicht fehlgeordneten  $\text{PF}_6^-$  Anionen; CH in berechneten Positionen, OH-Positionen aus Differenz-Fourier-Synthese. Versuche, die Fehlordnung der  $\text{PF}_6^-$ -Gruppen zu modellieren (Splitatom-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  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å). 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);  $R_w = \{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2\}^{1/2}$ . Benutztes Programm: SHELXTL-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

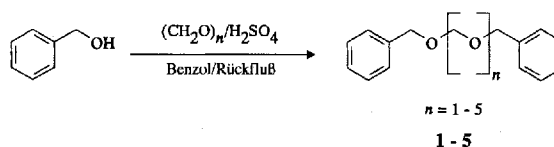
Seit der Formulierung des Begriffes „stereoelectronic factor“ durch E. J. Corey hat es eine Vielzahl von Arbeiten gegeben, welche Existenz und Bedeutung stereoelektronischer Effekte belegen<sup>[1]</sup>. Dennoch begegnete man bis in die jüngste Zeit hinein der Interpretation experimenteller Befunde 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<sup>[2]</sup>. 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 Gesamtmoleküls unterbleibt. Zweck von Untersuchungen über stereoelektronische Effekte sollte sein, Möglichkeiten und Grenzen der Interpretation aufzuzeigen, welche die Integration relevanter Grenzorital-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(oxymethylen) angesehen werden, da in diesem einfachen Molekül jede Bindung stereoelektronisch fixiert werden kann. Die helicale Konformation von polymerem Formaldehyd ist seit langem bekannt<sup>[3]</sup> 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<sup>[4]</sup> als Hinweis auf das Wirken stereoelektronischer Effekte erkannt: Wir beobachteten eine diastereoselektive 1,10-Induktion, bei welcher zwischen induzierendem und prochiralem Zentrum eine Tetra(oxymethylen)-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  $18.3^\circ\text{C}$ <sup>[5]</sup>. 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  $\sigma^*$ -Orbital ein „stereoelektronisch aktiver“, planarer (pl)Ligand<sup>[6]</sup> ist. Aus der Reaktion erhielten wir ein Gemisch der chromatographisch trennbaren Produkte 1–5<sup>[7]</sup>.



Das Pentamer 5 konnte durch Tieftemperaturkristallisation aus Chloroform/Hexan in einer für die Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup> geeigneten Kristallform erhalten werden. In der Elementarzelle liegen zwei unabhängige Moleküle vor, welche eine  $\text{C}_2$ -Achse durch das zentrale Kohlenstoffatom aufweisen (Abb. 1). Sämtliche Torsionswinkel in der Kette liegen zwischen  $-62^\circ$  und  $-68^\circ$  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 spiegel-symmetrischen Kristallformen kristallisiert.