

Als solches überlappt es schlechter mit den p_z -Orbitalen des Stickstoffatoms.

EH-Rechnungen an der Modellverbindung $\{[W(OH)_3]_3N_3\}$ mit gleich langen W-N-Bindungen bestätigen diese Überlegung: Für die äquatorialen N-Atome ergibt sich eine größere π -Überlappungspopulation (0.29) als für die apicalen (0.25). Die WN-Gesamtüberlappungspopulation unterscheidet sich um denselben Betrag. Die Orientierung der $W(OR)_3$ -Gruppe mit einem apicalen OR-Liganden in der Ringebeine scheint keine Folge der alternierenden W-N-Bindungen zu sein. Für das Cyclowolframphosphazen $[(NPPh_2NPPh_2N)WF_3]$ schlagen die Autoren vor, daß ein Fluoratom eine apicale Position, die beiden anderen äquatoriale Positionen an dem pentakoordinierten Wolframzentrum besetzen^[16]. Dabei stützen sie sich auf ^{19}F -NMR-Spektren.

Wir berichteten hier über das erste Beispiel für alternierend lange und kurze M-N-Abstände in einer Verbindung mit einem M_3N_3 -Ring. Elektronische Faktoren zusammen mit den sterischen und elektronischen Ansprüchen eines d^0 - ML_n -Komplexfragments bestimmen, ob das gebildete Metallnitrid ein Polymer, ein Dimer oder ein Cyclotrimer oder -tetramer sein wird^[17]. Die elektronischen Faktoren, die die Metathese von $M \equiv M$ - und $C \equiv N$ -Bindungen beeinflussen, werden untersucht.

Experimentelles

1: Zu einer Lösung von $[W_2(OC(CH_3)_2CF_3)_6]$ (175 mg, 0.15 mmol) in 10 mL wasserfreiem, entgastem Benzol wurde bei 25 °C Benzonitril (15 μ L, 1.5 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 24 h bei 25 °C gerührt, und anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nachdem Verunreinigungen absublimiert worden waren, konnten durch Umkristallisieren aus wasserfreiem, entgastem Hexan blaßgelbe Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (68% Ausbeute).

2: Zu einer Lösung von $[W_2(OSiBuMe_2)_6]$ (175 mg, 0.15 mmol) in 10 mL wasserfreiem, entgastem Benzol wurde bei 25 °C Benzonitril (15 μ L, 1.5 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 24 h bei 25 °C gerührt und anschließend im Vakuum auf ein Restvolumen von 2 mL eingeeengt. Nach Zugabe von 10 mL Acetonitril wurde abfiltriert und der verbleibende Feststoff mit weiteren 2 mL Acetonitril gewaschen (78% Ausbeute).

Eingegangen am 16. Juni 1994 [Z 7038]

Stichworte: Wolframverbindungen · Nitridokomplexe · Komplexe mit Sauerstoffliganden · Metallabenzole · Metathese

- [1] R. A. Wheeler, R. Hoffmann, J. Strähle, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5381.
- [2] H. Plenio, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1330.
- [3] M. M. Banaszak-Holl, M. Kersting, B. D. Pendley, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1518.
- [4] R. R. Schrock, M. L. Listemann, L. G. Sturgeoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4291.
- [5] NMR-Daten von $[W_2(OSiBuMe_2)_6(NCMe)_2]$: 1H -NMR (300 MHz, C_7D_8 , -40 °C): δ = 1.27 (6H), 1.04 (18H), 0.88 (36H), 0.25 (24H), 0.18 (12H).
- [6] J. H. Freudenberger, S. F. Pedersen, R. R. Schrock, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1985**, 349.
- [7] Eine Beschreibung der Bildung von $PhC \equiv CPh$ aus der Reaktion von $[PhC \equiv W(OR)_3]$ mit Benzonitril findet man in Zitat 8 bei M. L. Listemann, R. R. Schrock, *Organometallics* **1985**, *4*, 74.
- [8] Kristallstrukturdaten für **1**: $M = 1744.40$, monoklin, Raumgruppe: $P2_1/c$, $a = 22.481(5)$, $b = 11.367(2)$, $c = 22.573(2)$ Å, $\beta = 94.60^\circ$, $V = 5749.66$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.015$ g cm⁻³, 3827 beobachtete Reflexe, 356 Parameter, $R(F) = 0.0503$, $R_w(F) = 0.0513$. Bei der Strukturlösung wurden die Positionen der drei Wolframatom durch Patterson-Methoden, unter Verwendung von SHELXS-86 bestimmt. Die Positionen der anderen Atome, außer den H-Atomen, wurden durch Verfeinerungen mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt. Die meisten H-Atome des Hauptmoleküls konnten im Verlauf der Verfeinerung lokalisiert werden. Die Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung wurde mit anisotropen Temperaturfaktoren durchgeführt. Für die H-Atome wurden feste, idealisierte Positionen angenommen. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül Hexan, das sich auf einem Symmetriezentrum befindet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58362 angefordert werden.

- [9] M. H. Chisholm, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2903.
- [10] NMR-Daten von **1**: 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 24 °C): δ = 1.52 (6H), 1.54 (6H), 1.60 (6H); ^{15}N -NMR (36.6 MHz, C_6D_6 , 24 °C, externer Standard $^{15}NCMe$, δ = -135.29): δ = 216.6 ($^1J(^{183}W^{15}N) = 84$ Hz (12%), 40 Hz (12%)); ^{19}F -NMR (340 MHz, C_6D_6 , 24 °C, externer Standard CF_3CO_2H , δ = -84.2 (3F), -83.6 (6F)). NMR-Daten von **2**: 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 24 °C): δ = 0.23 (12H), 0.31 (12H), 0.32 (12H), 1.09 (18H), 1.12 (36H); ^{15}N -NMR (36.6 MHz, C_6D_6 , 24 °C, externer Standard $^{15}NCMe$, δ = -135.29): δ = -6.5 ($^1J(^{183}W^{15}N) = 103$ Hz (14%)).
- [11] G.-S. Kim, C. W. DeKock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1166.
- [12] $\nu(W-N)$ von **1** im Festkörper konnte nicht eindeutig zugeordnet werden, daher war ein Vergleich mit dem vierkernigen Komplex $[(NWCl_3(POCl_3))_4]$ nicht möglich: $\nu(W-N) = 1087, 1074$ cm⁻¹; W. Musterle, J. Strähle, W. Liebelt, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 942.
- [13] Es wurde die gewichtete H_{ij} -Formel benutzt: J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3686. Parameter für Wolfram: A. Dedieu, T. A. Albright, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3141.
- [14] Beispielsweise in $[Mo_2X_4(OiPr)_6]$ (X = Cl, Br): M. H. Chisholm, C. C. Kirkpatrick, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 871.
- [15] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 352.
- [16] K. V. Kattii, H. W. Roesky, M. Rietzel, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4032.
- [17] Neuerer Überblick über Nitridokomplexe von Übergangsmetallen: K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 955.

Aggregation von Nitridometallkomplexen am Beispiel $[(\eta^5-C_5Me_5)Mo(N)Cl_2]^{**}$

Wolfgang A. Herrmann*, Sandra Bogdanovic, Thomas Priermeier, Rinaldo Poli* und James C. Fettinger

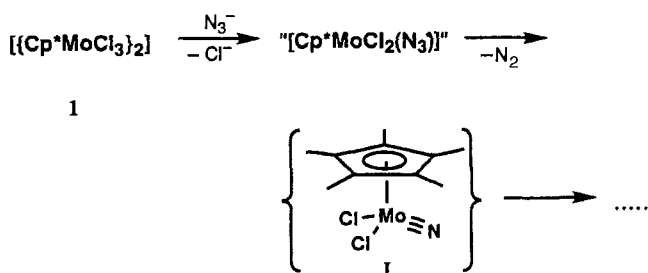
Während die Chemie von Cyclopentadienyl-Übergangsmetalloxiden Gegenstand intensiver Forschung^[1] ist, wurde den entsprechenden Nitridokomplexen bisher nur wenig Beachtung geschenkt; die einzigen bekannten Beispiele sind $[(Cp^*Ta(N)Cl)_n]$ ($n = 3, 4$), $[(Cp^*V(N)Cl)_2]$, $[CpOs(N)(CH_2SiMe_3)_2]$ und $[Li(Cp^*W(N)Me_5)]$ ($Cp^* = \eta^5-C_5H_5$, $Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$)^[2a-e]. Die Tantal- und Vanadiumverbindungen können als Aggregate wechselnder Nuclearität eines hypothetischen einkernigen Fragments $\{Cp^*M(N)Cl\}$ ($M = V, Ta$) betrachtet werden. Wir berichten nun über die Aggregation eines $\{Cp^*Mo(N)Cl_2\}$ -Intermediats zu den ersten Cp^*Mo^{VI} -Nitridokomplexen, die ein Licht werfen auf die elektronischen und sterischen Effekte des Cp^* -Liganden in der Chemie von Nitridokomplexen. Unser Interesse gilt allgemein stabilen Modellverbindungen^[3] für die wenig verstandenen Metathese-Katalysatoren, wie sie durch In-situ-Alkylierung von Molybdän(vi)-Komplexen erhalten werden^[4]. Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit ist die Reaktivität des Nitridoliganden^[5] unter dem Einfluß des Cyclopentadienylliganden.

Der Nitridoligand und zwei Oxidationsäquivalente werden über ein Azid eingeführt (Schema 1)^[5], wobei wir das erst kürzlich beschriebene **1**^[6] als Ausgangsmaterial benutzt haben. Die Zugabe von NaN_3 in Acetonitril als Azidquelle führt zu Gasentwicklung und Bildung einer violetten Lösung, aus der durch

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, S. Bogdanovic, T. Priermeier
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/3209-3473

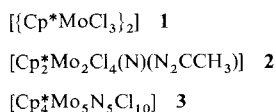
Prof. Dr. R. Poli, Dr. J. C. Fettinger
Department of Chemistry, University of Maryland
College Park, MD 20742 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde gefördert vom Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für S. B.), von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Forschungsstipendium für R. P.) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft.



Schema 1.

Kristallisation (Dichlormethan/Ether/Pentan) violette Kristalle von **2** · 0.25 CH₂Cl₂ (Strukturformel siehe Schema 2) in 39 % Ausbeute erhalten wurden. Elementaranalysen und NMR-Spektren zeigen, daß die Verbindung ein CH₃CN-Molekül pro zwei {Cp*Mo(N)Cl₂}-Einheiten enthält. Die Reaktion von **1** mit (CH₃)₃SiN₃ in CH₂Cl₂ läuft ebenfalls unter Gasentwicklung ab, aber nun erhält man eine smaragdgrüne Lösung. Kristalle der paramagnetischen (ESR)Verbindung **3** (Strukturformel siehe Schema 2) konnten in 43 % Ausbeute durch Eindiffundieren von *n*-Hexan in die Mutterlauge erhalten werden; **3** kristallisiert mit zwei Molekülen CH₂Cl₂. Die Strukturen beider Verbindungen wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalysen aufgeklärt.



Die Strukturanalyse von **2** (Abb. 1)^[7] zeigt ein Acetonitril-Molekül als Teil eines symmetrischen Mo₂CN₃-Sechsrings, der

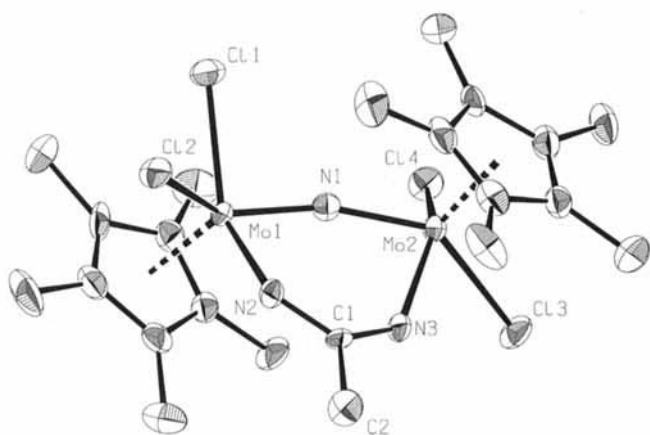


Abb. 1. PLATON-Darstellung der Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Mo1-N1 1.790(7), Mo2-N1 1.851(7), Mo1-N2 2.089(8), Mo2-N3 2.082(7), N2-C1 1.34(1), N3-C1 1.33(1), Mo-Cl (Mittelwert für Mo1 und Mo2) 2.432(2), Mo1-N1-Mo2 161.4(4), Mo1-N2-C1 132.8(6), Mo2-N3-C1 131.9(6), N2-C1-N3 123.6(7)

gleichzeitig das erste bekannte Beispiel eines Dimetallatriazins ist. Das Molekül kann auch als zweikerniger Molybdänkomplex mit verbrückenden Nitrido- und Acetamidinato(3-)-Liganden beschrieben werden. Die durch die Atome C1, C2, N2, N3 und Mo1, N1, Mo2 definierten Ebenen sind um 16.7° entlang der virtuellen zweizähligen Achse N1-C1-C2 gegeneinander verdreht. Obwohl der Ring also nicht ganz planar ist, ist die π -Elektronendichte offensichtlich delokalisiert: Die Mo-N1-Abstände

von 1.790(7) Å (Mo1-N1) und 1.851(7) Å (Mo2-N1) liegen zwischen denen einer typischen Mo-N-Dreifachbindung (1.64 Å)^[8] und einer Mo-N-Donorbindung [z.B. 2.16(1) Å in {MoNCl₃(OPCl₃)₄}^[9] und 2.18(3) Å in {MoNMe₂(*O*iBu)₄}(*t*BuC₅H₄N)₂}^[3a]], und sind geringfügig verkürzt gegenüber Mo-N-Doppelbindungen wie in {MoN[S₂P(OCH₃)₂]₂}₄ (im Mittel 1.868(12) Å)^[10]. Der offene Mo1-N1-Mo2-Winkel von 161.4(4)° weist auf den großen Anteil der π -Elektronen an der Mo-N1-Bindung hin. Die beiden anderen Mo-N-Bindungen (Mo1-N2 und Mo2-N3) sind beträchtlich länger (im Mittel 2.086(8) Å) und die Mo-N-C-Winkel kleiner (im Mittel 132.4(6)°), konsistent mit einem geringen Mehrfachbindungscharakter für die Bindungen zwischen den Mo-Zentren und den (MeCN)₂³⁻-Stickstoffdonoren. Die mittleren C-N-Bindungs-längen von 1.34(1) Å sind typisch für partiellen Doppelbindungscharakter, wie man sie z.B. in aromatischen N-Heterocyclen findet (1.32 bis 1.35 Å)^[11]. Die Koordinationssphäre um die Mo-Atome kann als „vierbeiniger Klavierhocker“ beschrieben werden, wobei die beiden *cis*-ständigen Chloroliganden der verbrückende Nitridoligand und eines der CH₃CN₂-Stickstoffatome die vier Basalpositionen einnehmen. Beide „vierbeinigen Klavierhocker“ sind um den Nitridoliganden als gemeinsames Atom so angeordnet, daß die Cp*-Liganden in *anti*-Stellung zueinander stehen.

Die Struktur des fünfkernigen gemischtvalenten Komplexes **3**^[12] (Abb. 2) ist ungewöhnlich und kann als Aggregat von

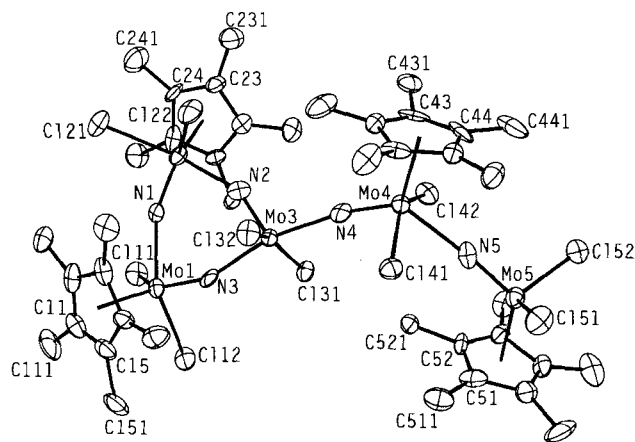
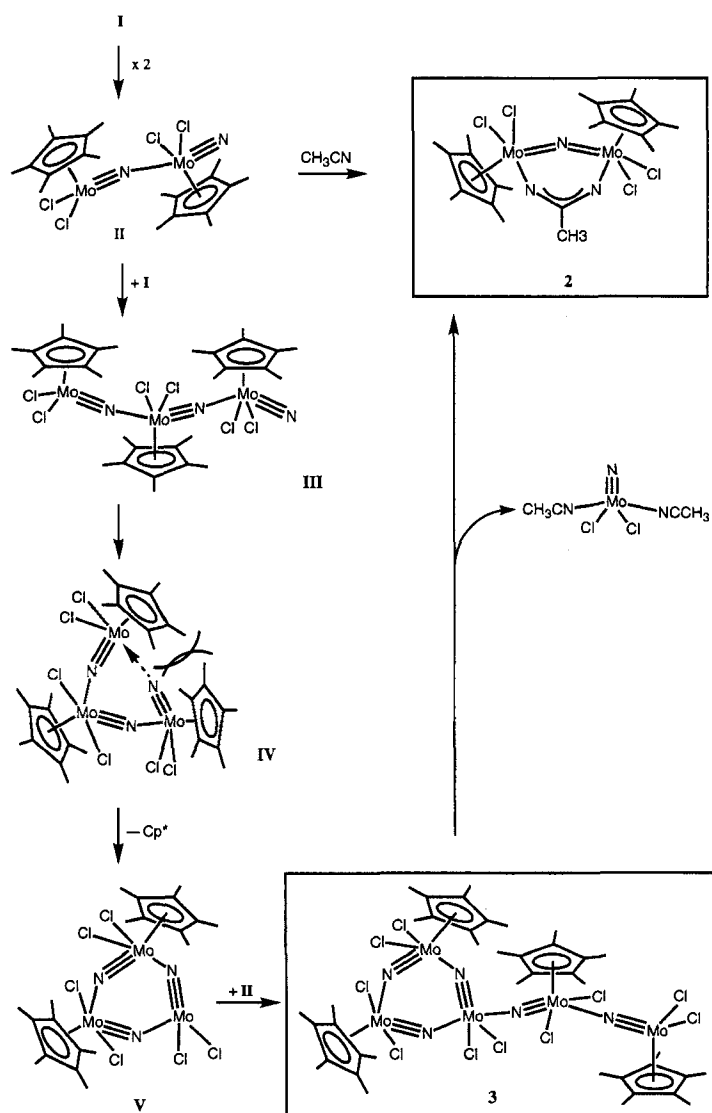


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Mo1-N1 2.14(2), Mo1-N3 1.70(2), Mo2-N1 1.73(2), Mo2-N2 2.12(2), Mo3-N2 1.68(2), Mo3-N3 2.09(2), Mo3-N4 2.13(2), Mo4-N4 1.69(2), Mo4-N5 2.21(2), Mo5-N5 1.69(2), Mo-Cl (Mittelwert für Mo1, Mo2 und Mo4) 2.407(10), Mo-Cl (Mittelwert für Mo3) 2.378(6), Mo-Cl (Mittelwert für Mo5) 2.284(7), N1-Mo1-N3 80.9(7), N1-Mo2-N2 81.8(7), N2-Mo3-N3 85.3(8), N2-Mo3-N4 107.7(8), N3-Mo3-N4 166.4(7), Cl31-Mo3-Cl32 155.0(2), N4-Mo4-N5 130.7(7), Mo1-N1-Mo2 158.5(9), Mo2-N2-Mo3 154.4(11), Mo1-N3-Mo3 157.2(11), Mo3-N4-Mo4 167.0(12), Mo4-N5-Mo5 175.3(11).

Cp*Mo(N)Cl₂-Fragmenten und einer zentralen Mo(N)Cl₂-Einheit beschrieben werden. Ein Cp*Mo(N)Cl₂-Dimer bildet zusammen mit dem Nitridomolybdän(v)-Zentrum ein Trimetallatriazin, wobei die andere zweikernige Einheit kettenartig mit dem Molybdänzentrum Mo3 verbunden ist. Die Zuordnung der Oxidationsstufe v für Mo3 ist konsistent mit Geometrie und strukturellen Parametern vergleichbarer Verbindungen wie [MoNX₂L₂] (X⁻ = L = Cl⁻; X⁻ = N₃⁻, L = N≡Mo(N₃)-(Et₂PCH₂CH₂PEt₂)₂)^[13].

Der Mo₃N₃-Ring in **3** ist fast planar (die größten Abweichungen aus der besten Ebene betragen 0.098 Å für N2 und -0.051 Å für N3) und enthält lokalisierte, alternierende Mo-N-

Dreifachbindungen (im Mittel 1.70(3) Å) und Mo-N-Donorbindungen (im Mittel 2.12(3) Å). Nach theoretischen Arbeiten sollen Verbindungen mit M_3N_3 -Ringen besonders stabil sein^[14], unabhängig davon, ob die Mo-N-Mehrfachbindungen lokalisiert sind oder nicht. Verbindung **3** ist das erste Beispiel eines Mo_3N_3 -Rings mit lokalisierten Bindungen. Diese Lokalisierung ist wahrscheinlich eine Folge des einzelnen d-Elektrons an Mo3. Dies begünstigt eine quadratisch-pyramidale Koordinationssphäre für Mo3 und nur eine einzige Mehrfachbindung in der apicalen Position dieses Metallzentrums. Die Mo-N-Bindungen in der Seitenkette sind ebenfalls lokalisiert, wie in der Darstellung von **3** in Schema 2 angedeutet. Es gibt vier unterschied-



Schema 2.

liche Koordinationssphären in **3**: *cis*-Cp*MoN₂Cl₂ für Mo1 und Mo2 (analog zu den Mo-Zentren in **2**), quadratisch-pyramidales MoN₃Cl₂ für Mo3, *trans*-Cp*MoN₂Cl₂ für Mo4 und ein unerwarteter „dreieckiger Klavierhocker“ Cp*MoNCl₂ für Mo5. Die Existenz dieser letzteren Struktur in **3** spricht dafür, daß der Einkernkomplex [Cp*MoNCl₂]**I** nucleophiler am Nitridoliganden ist als elektrophil am Metall.

Ebenso wie in der Struktur von **2** liegen die Cp*-Einheiten in **3** auf entgegengesetzten Seiten der Mo₃N₃-Ebene. Eine Anord-

nung, bei der die Cp*-Liganden in der gleichen Halbebene bezüglich des sechsgliedrigen Ringes stehen, ist aus sterischen Gründen nicht möglich, wie ein Molekülmodell zeigt. Der Grund hierfür ist, daß die Untereinheiten mit der Struktur eines vierbeinigen Klavierhockers die Mo-Cp*-Vektoren in eine zur Mo₃N₃-Ebene fast senkrechte Lage zwingen. Deshalb schlagen wir vor, daß eine dreikernige (Cp*MoCl₂N)₃-Einheit, in der zwei Cp*-Ringe auf die selbe Seite des Sechsrings gezwungen würden, nicht existieren kann. In dem verwandten, von Roesky et al.^[2a] veröffentlichten Tantalnitrid-Trimer wird durch die Untereinheiten mit der Struktur eines dreieinigen Klavierhockers ein größerer Abstand zwischen den Cp*-Ringen möglich.

Eine plausible Route für die Bildung von **2** und **3** ist in Schema 2 formuliert. Das hypothetische Cp*Mo(N)Cl₂-Intermediat **I** oligomerisiert aufgrund der ausgeprägten Basizität des Nitridoliganden zu **II** und **III**. In Acetonitril werden diese Intermediate wahrscheinlich durch ein Solvensmolekül am ungesättigten Metallzentrum koordiniert. Nachfolgende Zugabe von **II** könnte zu einem [Cp*MoCl₂N]_∞-Polymer führen (ein polymeres Cp*-Metallnitrid, [Cp*Ta(N)Cl]_∞, ist tatsächlich beobachtet worden^[2b]), es gibt aber auch alternative Folgereaktionen für die Intermediate **II** und **III**. Ein CH₃CN-Addukt von **II** kann durch Angriff des nucleophilen Nitridoliganden am Kohlenstoffatom des CH₃CN-Liganden zu **2** cyclisieren. Die Cyclisierung von **III** in CH₂Cl₂ resultiert in einer starken abstoßenden sterischen Wechselwirkung zwischen den beiden Cp*-Ringen (man betrachte beispielsweise die Verbindung **IV**), so daß auf dieser Stufe die Abspaltung eines Cp*-Rings und die Bildung von **V** wahrscheinlich ist. Die Reaktion wird durch die Koordination von **II** an das ungesättigte Mo^V-Zentrum vervollständigt.

Das ESR-Spektrum von **3** in CH₂Cl₂ zeigt ein Resonanzsignal bei $g = 1.965$ ($a_{Mo} = 46.0$ G), ähnlich den für andere Mo^V-Nitridokomplexe mit fünffach koordiniertem Zentralmetall^[13, 15] beschriebenen. **3** reagiert mit THF unter Bildung einer gelben Lösung, die ein neues ESR-Signal bei $g = 1.957$ ($a_{Mo} = 48.5$ G) zeigt, das wir der Verbindung [MoNCl₂(thf)₂] zuordnen. Mit Acetonitril reagiert **3** dagegen zu einer violetten Lösung, die, wie durch NMR-Spektroskopie belegt werden konnte, **2** enthält, und ein ESR-Signal zeigt ($g = 1.957$, $a_{Mo} = 48.9$ G), das wir [MoNCl₂(CH₃CN)₂] zuordnen.

Aus unseren Ergebnissen folgt, daß der weniger sperrige Cp-Ligand ein Trimer [{CpMoNCl₂}]₃ stabilisieren können sollte, während Cp* dazu nicht in der Lage ist. Was die mögliche Existenz eines Zweikernkomplexes [{Cp*Mo(μ-N)Cl₂}]₂ analog zu der von Doherty's Vanadiumverbindung^[2c] betrifft, so gibt es keinen Beweis für die Existenz einer solchen Struktur, und die Beobachtung einer offenkettigen zweikernigen Einheit in der Struktur von **3** legt die Vermutung nahe, daß sie instabil ist. Wichtige Faktoren hierbei könnten die im Vergleich mit Vanadium größere Tendenz des Molybdäns sein, eine elektronische Sättigung zu erreichen, sowie die Fähigkeit aller verbrückenden Stickstoffatome, in **3** als Acht-Elektronen-Donoren zu fungieren, wobei die N-Atome in einer (hypothetischen) [{Cp*Mo(μ-N)Cl₂}]₂-Struktur mit einem Mo-N-Mo-Winkel kleiner als 120° dem Metallzentrum bestenfalls sechs Elektronen zur Verfügung stellen könnten.

Der Elektronendonator-Charakter von Cp* und die Verfügbarkeit freier Elektronenpaare an den Chlorliganden für π-Bindungen steigern die Nucleophilie der Nitridofunktion und erniedrigen die Elektrophilie des elektronisch ungesättigten Metallzentrums. Ausgehend von diesen Ergebnissen scheinen Verbindungen vom Typ [Cp*Mo(≡N→A)Cl₂] (A = Lewis-Säure) realistische Syntheseeziele zu sein.

Arbeitsvorschriften

2: Eine Suspension von $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cl}_3]$ (207 mg, 0.53 mmol) in CH_3CN (30 mL) wurde 30 min bei 60 °C gehalten. Zu der entstandenen burgunderroten Lösung wurde NaN_3 (34 mg, 0.52 mmol) gegeben und die Mischung anschließend 30 min bei 25 °C gerührt (Gasentwicklung und Farbänderung zu tiefviolett). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit CH_2Cl_2 extrahiert, die so erhaltene Lösung filtriert, mit einer Mischung aus Et_2O (15 mL) und Pentan (15 mL) überschichtet und langsam auf –35 °C abgekühlt. Nach Dekantieren der Mutterlauge und Trocknen im Vakuum wurden violette Kristalle von $2 \cdot 0.25 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ (67 mg, 39%) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 2.52 (s, 3 H, N_2CCH_3), 1.99 (s, 30 H, Cp^*). Elementaranalyse von $\text{C}_{22.25}\text{H}_{33.5}\text{Cl}_{4.25}\text{Mo}_2\text{N}_3$ ($= 2 \cdot 0.25 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$): Ber. C 38.48, H 4.86, N 6.05, Cl 22.97; gef. C 38.18, H 4.96, N 5.88, Cl 22.49. Zur röntgenographischen Untersuchung geeignete Kristalle wurden unter Mutterlauge präpariert.

3: Eine Suspension von $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cl}_3]$ (351 mg, 0.892 mmol) in CH_2Cl_2 (30 mL) wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Zu der entstandenen Lösung von $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3]_2$ [6] wurde $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ (125 µL, 108 mg, 0.94 mmol) gegeben und die Mischung weitere 30 min bei 25 °C gerührt (Gasentwicklung und Farbänderung zu smaragd-grün). Eindiffundieren von 50 mL *n*-Hexan ergab schwarze Kristalle von $3 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ (124 mg, 43%). ESR (CH_2Cl_2 , 25 °C): g = 1.965, a_{Mo} = 46.0 G. Elementaranalyse von $\text{C}_{12}\text{H}_{64}\text{Cl}_{14}\text{Mo}_5\text{N}_3$ ($= 3 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$): Ber. C 31.24, H 3.99, N 4.34; gef. C 31.17, H 4.29, N 4.34.

Eingegangen am 7. Juli 1994 [Z 7110]

Stichworte: Nitridokomplexe · Molybdänverbindungen · Cyclopentadienylkomplexe

- [1] Übersichtsartikel: a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1269–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1297–1313; b) F. Bottomley, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1707–1731.
- [2] a) H. Plenio, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1377–1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1330–1331; b) H. W. Roesky, M. Lücke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 748; c) T. S. Haddad, A. Aistars, J. W. Ziller, N. M. Doherty, *Organometallics* **1993**, *12*, 2420–2422; d) R. W. Marshman, J. M. Shusta, S. R. Wilson, P. A. Shapley *ibid.* **1991**, *10*, 1671–1676; e) T. Glassman, M. G. Vale, R. R. Schrock, *ibid.* **1991**, *10*, 4046–4057.
- [3] a) W. A. Herrmann, S. Bogdanovic, J. Behm, M. Denk, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, C33–38; b) W. A. Herrmann, S. Bogdanovic, R. Poli, T. Priermeier, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4989–4990.
- [4] K. Seyferth, R. Taube, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *229*, C19–23.
- [5] Übersichtsartikel: K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 978–1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 955–978.
- [6] F. Abugideiri, G. A. Brewer, J. U. Desai, J. C. Gordon, R. Poli, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3745–3751.
- [7] Daten zur Kristallstrukturanalyse von $2 \cdot 1.4 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$: a = 14.486(3), b = 14.814(2), c = 17.002(3) Å, β = 110.62(1)°, V = 3415(1) Å³, Z = 4, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, Nr. 14. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden unter Mutterlauge präpariert. In der asymmetrischen Einheit sind zusätzliche 1.4 Moleküle CH_2Cl_2 enthalten. Strukturlösung durch Patterson-Methoden, 3876 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ zur Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung von 317 Parametern benutzt. R = 0.067, R_w = 0.072. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**, Kap. 5.
- [9] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1981**, *95*, 451–464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 413–426.
- [10] M. E. Noble, K. Folting, J. C. Huffmann, R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3772–3776.
- [11] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 57th Ed., CRC Press, Cleveland, Ohio, USA, **1976**, F212.
- [12] Daten zur Kristallstrukturanalyse von $3 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$: a = 16.842(2), b = 18.829(2), c = 19.016(2) Å, V = 6030.2(12) Å³, Z = 4, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, Strukturlösung durch Direkte Methoden, Verfeinerung alternierend durch Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrat-Methoden und Differenz-Fourier-Techniken für 615 Parameter und 5979 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), R = 0.0689, R_w = 0.169, GOF = 1.102 [7].
- [13] a) J. Schmitte, C. Friebe, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *495*, 148–156. b) D. L. Hughes, M. Y. Mohammed, C. J. Pickett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2013–2019.
- [14] R. A. Wheeler, R. Hoffmann, J. Strähle, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5381–5387.
- [15] J. Chatt, J. R. Dilworth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 517–518.

Oligomethylenverbrückte Vitamin-B₁₂-Dimere**

Bernhard Kräutler*, Tomas Déder, Pingli Liu, Walter Mühlecker, Michael Puchberger, Karl Gruber und Christoph Kratky*

Professor Karl Schlögl zum 70. Geburtstag gewidmet

Als „reversibel wirkende Quelle eines Alkylradikals“^[1] oder als Methylgruppenüberträger^[2] sind metallorganische B₁₂-Derivate wie Coenzym B₁₂ und Methylcobalamin Cofaktoren mit bedeutenden biologischen Rollen. Ihre Stabilität gegenüber protischen Medien sichert metallorganischen B₁₂-Derivaten aber auch ein beträchtliches Anwendungspotential in präparativen Radikalreaktionen^[3]. Wir berichten hier über Oligomethylenverbrückte B₁₂-Dimere wie das Tetramethylen-1,4-di-Co_B-cobalamin **D4**, einen neuen metallorganischen B₁₂-Strukturtyp^[4]. Derartige zweikernige B₁₂-Derivate enthalten zwei thermisch und photochemisch labile metallorganische Bindungen und können als „latente“ Alkandiyl-Diradikale aufgefaßt werden^[5].

In einer methanolischen Lösung wurde unter Inertgas elektrochemisch hergestelltes Co^I-Cobalamin mit 0.5 Moläquivalenten 1,4-Dibromobutan versetzt. Ein rascher Farbwechsel von grün nach rot zeigte die Cobalt-Alkylierung an. Nach wäßriger Aufarbeitung unter Lichtschutz erhielt man chromatographisch einheitliches Dimer **D4** in Form tiefroter, prismatischer Kristalle (60% Ausbeute). Zugabe unter Inertgas von 1,4-Dibromobutan in ca. hundertfachem Überschuß zu elektrochemisch hergestelltem Co^I-Cobalamin führte hingegen, wie erwartet, nahezu ausschließlich zur Bildung des monomeren Co_B-4-Bromobutylcobalamins **M4**, welches nach Kristallisation in ca. 80proz. Ausbeute isoliert werden konnte^[6]. Mit den homologen 1,5-Dibromopentan und 1,6-Dibromhexan, nicht aber mit 1,3-Dibromopropan^[7] ließen sich analoge metallorganische B₁₂-Dimere herstellen (**D5** in 75% bzw. **D6** in 78% Ausbeute).

Die charakteristischen UV/Vis- und CD-Spektren der Dimere **D4–D6** und des Monomers **M4** wiesen auf metallorganische B₁₂-Derivate mit nur schwachen Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren der Dimerhälften hin. In den FAB-Massenspektren traten (neben Fragmentensignalen) die diagnostischen Signale für die Molekül-Ionen auf (z.B. für **D4** bei m/z = 2714). In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren reduzierte sich dank einer effektiven C₂-Symmetrie der Dimere **D4–D6** die Zahl der chemisch inäquivalenten Protonen (vgl. Abb. 1, Tabelle 1). NMR-spektroskopische Analysen am Dimer **D4** mit homonuclearen (DQF-COSY und ROESY) und heteronuclearen Verschiebungskorrelationen (HMOC und HMBC-Spektren)^[8] ermöglichten die voll-

[*] Prof. Dr. B. Kräutler, Dipl.-Ing. T. Déder, Dr. M. Puchberger, Mag. W. Mühlecker

Institut für Organische Chemie der Universität
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)
Telefax: Int. + 512/507-2892

Doz. Dr. C. Kratky, Mag. K. Gruber
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Heinrichstraße 28, A-8010 Graz (Österreich)
Telefax: Int. + 316/322248

Dr. P. Liu
Département de Chimie Organique, Université de Genève (Schweiz)

[**] Wir danken Dr. E. Hoffmann (Varian, Darmstadt) und Dr. D. Moskau (Bruker-Spektroskopie, Fällanden, Schweiz) für die Aufnahme von 500 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, Dr. W. Amrein und R. Häfner (ETH-Zürich) für FAB-Massenspektren, Herrn H. Hediger und Herrn R. Dohner (ETH-Zürich) für CD-Spektren. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt-Nr. 20.29850.90) und vom Österreichischen Forschungsförderungsfonds (Projekt-Nr. P-9334 und P-9542) unterstützt. – FAB = Fast Atom Bombardment, CD = Circular dichroismus, NOE = Nuclear Overhauser Enhancement, NOBA = ortho-Nitrobenzylalkohol.