

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 Ringebene scheint keine Folge der alternierenden W-N-Bindungen zu sein. Für das Cyclowolframaphosphazhen $[NPPh_2NPPh_2N]WF_3$ 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 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 eingeengt. 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. Sturges, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4291.
- [5] NMR-Daten von $[W_2(OSiBuMe_2)_6(NCMe)_2]$: 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , -40 °C): $\delta = 1.27$ (6 H), 1.04 (18 H), 0.88 (36 H), 0.25 (24 H), 0.18 (12 H).
- [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 Wolframatome durch Patterson-Methoden, unter Verwendung von SHELLS-X-8 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): $\delta = 1.52$ (6 H), 1.54 (6 H), 1.60 (6 H); ^{15}N -NMR (36.6 MHz, C_6D_6 , 24 °C, externer Standard $^{15}NCMe$, $\delta = -135.29$): $\delta = 216.6$ ($^1J(^{183}W^{15}N) = 84$ Hz (12%), 40 Hz (12%)); ^{19}F -NMR (340 MHz, C_6D_6 , 24 °C, externer Standard CF_3CO_2H , $\delta = -84.2$ (3 F), -83.6 (6 F)). NMR-Daten von **2**: 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 24 °C): $\delta = 0.23$ (12 H), 0.31 (12 H), 0.32 (12 H), 1.09 (18 H), 1.12 (36 H); ^{15}N -NMR (36.6 MHz, C_6D_6 , 24 °C, externer Standard $^{15}NCMe$, $\delta = -135.29$): $\delta = -6.5$ ($^1J(^{183}W^{15}N) = 103$ Hz (14%)).
- [11] G.-S. Kim, C. W. DeKock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1166.
- [12] $v(W-N)$ von **1** im Festkörper konnte nicht eindeutig zugeordnet werden, daher war ein Vergleich mit dem vierkernigen Komplex $\{NWCl_3(POCl_3)\}_4$ nicht möglich: $v(W-N) = 1087$, 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] Beispieleweise 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. Katti, 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

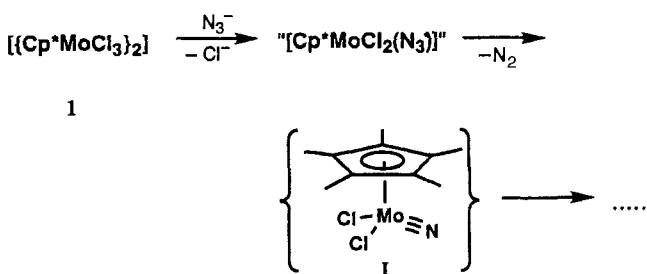
Während die Chemie von Cyclopentadienyl-Übergangsmetallociden Gegenstand intensiver Forschung^[1] ist, wurde den entsprechenden Nitridokomplexen bisher nur wenig Beachtung geschenkt; die einzigen bekannten Beispiele sind $\{[Cp^*Ta(N)Cl_n]\}$ ($n = 3$, 4), $\{[Cp^*V(N)Cl_2]\}$, $[CpOs(N)-(CH_2SiMe_3)_2]$ und $Li[Cp^*W(N)Me_3]$ ($Cp = \eta^5-C_5H_5$, $Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$)^[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

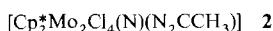
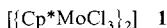
Prof. Dr. R. Poli, Dr. J. C. Fettinger
Department of Chemistry, University of Maryland
College Park, MD 20742 (USA)

[**] 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 $2 \cdot 0.25 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Strukturformel siehe Schema 2) in 39% Ausbeute erhalten wurden. Elementaranalysen und NMR-Spektren zeigen, daß die Verbindung ein CH_3CN -Molekül pro zwei $\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{N})\text{Cl}_2\}$ -Einheiten enthält. Die Reaktion von **1** mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ in CH_2Cl_2 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 CH_2Cl_2 . Die Strukturen beider Verbindungen wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalysen aufgeklärt.



Die Strukturanalyse von **2** (Abb. 1)^[17] zeigt ein Acetonitril-Moleköl als Teil eines symmetrischen Mo_2CN_3 -Sechsringes, der

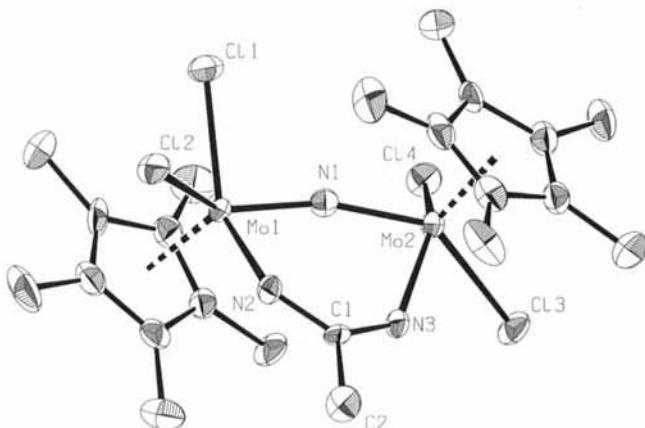


Abb. 1. PLATON-Darstellung der Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Mo1-N1 1.790(7), Mo2-N1 1.851(7), Mo1-N2 2.089(8), Mo2-N3 2.082(7), N2-C1 1.34(1), N3-C1 1.33(1), Mo-Cl (Mittelwert für Mo1 und Mo2) 2.432(2), Mo1-N1-Mo2 161.4(4), Mo1-N2-C1 132.8(6), Mo2-N3-C1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

gleichzeitig das erste bekannte Beispiel eines Dimetallatriazins ist. Das Moleköl 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) \AA (Mo1-N1) und 1.851(7) \AA (Mo2-N1) liegen zwischen denen einer typischen Mo-N-Dreifachbindung (1.64 \AA)^[8] und einer Mo-N-Donorbindung [z.B. 2.16(1) \AA in $[\{\text{MoNCl}_3(\text{OPCl}_3)_4\}]^{[9]}$ und 2.18(3) \AA in $[\{\text{MoNMe}_2(\text{O}t\text{Bu})\}_4(\text{iBuC}_5\text{H}_4\text{N})_2]^{[3a]}$], und sind geringfügig verkürzt gegenüber Mo-N-Doppelbindungen wie in $[\{\text{MoN}(\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_3)_2)\}_4]$ (im Mittel 1.868(12) \AA)^[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) \AA) 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 $(\text{MeCN}_2)^3^-$ -Stickstoffdonoren. Die mittleren C-N-Bindungslängen von 1.34(1) \AA sind typisch für partiellen Doppelbindungscharakter, wie man sie z.B. in aromatischen N-Heterocyclen findet (1.32 bis 1.35 \AA)^[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 CH_3CN_2^- -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

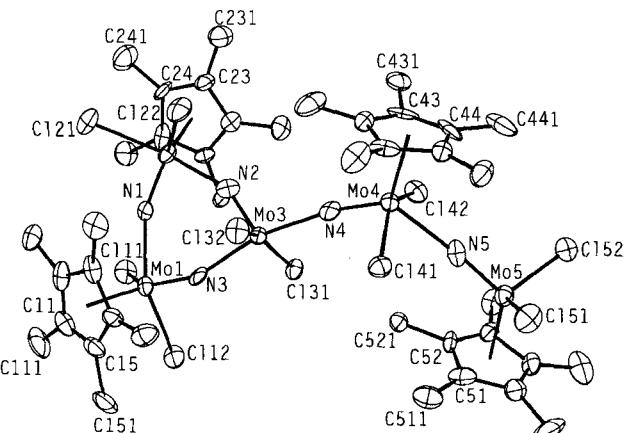


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Mo1-N1 2.14(2), Mo1-N3 1.70(2), Mo2-N1 1.73(2), Mo2-N2 2.12(2), Mo3-N2 1.68(2), Mo3-N3 2.09(2), Mo3-N4 2.13(2), Mo4-N4 1.69(2), Mo4-N5 2.21(2), Mo5-N5 1.69(2), Mo-Cl (Mittelwert für Mo1, Mo2 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).

$\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{N})\text{Cl}_2$ -Fragmenten und einer zentralen $\text{Mo}(\text{N})\text{Cl}_2$ -Einheit beschrieben werden. Ein $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{N})\text{Cl}_2$ -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 $[\text{MoNX}_2\text{L}_2]$ ($\text{X}^- = \text{L} = \text{Cl}^-$; $\text{X}^- = \text{N}_3^-$, $\text{L} = \text{N}\equiv\text{Mo}(\text{N}_3^-)(\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2)_2$)^[13].

Der Mo_3N_3 -Ring in **3** ist fast planar (die größten Abweichungen aus der besten Ebene betragen 0.098 \AA für N2 und -0.051 \AA 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-Mehrzahlbindungen 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-pyramidal Koordinationsphäre 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-

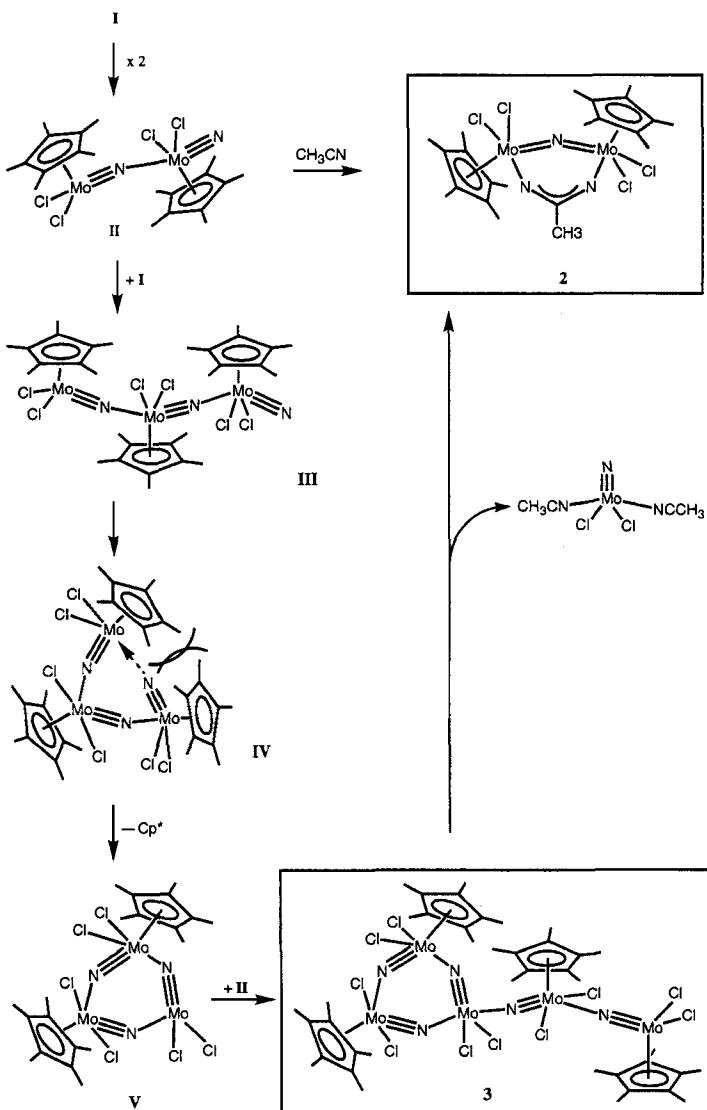
nung, bei der die Cp^* -Liganden in der gleichen Halbebene bezüglich des sechsgliedrigen Rings stehen, ist aus sterischen Gründen nicht möglich, wie ein Molekülmodell zeigt. Der Grund hierfür ist, daß die Untereinheiten mit der Struktur eines vierbeinigen Klavierhockers die Mo- Cp^* -Vektoren in eine zur Mo_3N_3 -Ebene fast senkrechte Lage zwingen. Deshalb schlagen wir vor, daß eine dreikernige (Cp^*MoCl_2N)₃-Einheit, in der zwei Cp^* -Ringe auf die selbe Seite des Sechsringes gezwungen würden, nicht existieren kann. In dem verwandten, von Roesky et al.^[2a] veröffentlichten Tantalnitrid-Trimer wird durch die Untereinheiten mit der Struktur eines dreibeinigen 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 $Cp^*Mo(N)Cl_2$ -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 $[Cp^*MoCl_2N]_\infty$ -Polymer führen (ein polymeres Cp^* -Metallnitrid, $[Cp^*Ta(N)Cl]_\infty$, ist tatsächlich beobachtet worden^[2b]), es gibt aber auch alternative Folgereaktionen für die Intermediate II und III. Ein CH_3CN -Addukt von II kann durch Angiff des nucleophilen Nitridoliganden am Kohlenstoffatom des CH_3CN -Liganden zu 2 cyclisieren. Die Cyclisierung von III in CH_2Cl_2 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 CH_2Cl_2 zeigt ein Resonanzsignal bei $g = 1.965$ ($a_{Mo} = 46.0$ G), ähnlich den für andere Mo^V -Nitridokomplexe mit fünfach 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 $[MoNCl_2(\text{thf})_2]$ 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 $[MoNCl_2(CH_3CN)_2]$ zuordnen.

Aus unseren Ergebnissen folgt, daß der weniger sperrige Cp^* -Ligand ein Trimer [$\{\text{Cp}^*\text{MoNCl}_2\}_3$] stabilisieren können sollte, während Cp^* dazu nicht in der Lage ist. Was die mögliche Existenz eines Zweikernkomplexes [$\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\mu\text{-N})\text{Cl}_2\}_2$] analog zu der von Dohertys 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) [$\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\mu\text{-N})\text{Cl}_2\}_2$]-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 Chloroliganden für π -Bindungen steigern die Nucleophilie der Nitridofunktion und erniedrigen die Elektrophilie des elektronisch ungesättigten Metallzentrums. Ausgehend von diesen Ergebnissen scheinen Verbindungen vom Typ $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\equiv \text{N} \rightarrow \text{A})\text{Cl}_2]$ (A = Lewis-Säure) realistische Synthesenziele zu sein.



Schema 2.

liche Koordinationsphären in 3: *cis*- $Cp^*\text{MoN}_2\text{Cl}_2$ für Mo1 und Mo2 (analog zu den Mo-Zentren in 2), quadratisch-pyramidales MoN_3Cl_2 für Mo3, *trans*- $Cp^*\text{MoN}_2\text{Cl}_2$ für Mo4 und ein unerwarteter „dreibeiniger Klavierhocker“ $Cp^*\text{MoNCl}_2$ für Mo5. Die Existenz dieser letzteren Struktur in 3 spricht dafür, daß der Einkernkomplex $[\text{Cp}^*\text{MoNCl}_2]$ I nucleophil am Nitridoliganden ist als elektrophil am Metall.

Ebenso wie in der Struktur von 2 liegen die Cp^* -Einheiten in 3 auf entgegengesetzten Seiten der Mo_3N_3 -Ebene. Eine Anord-

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 tiefviolettf.). Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit CH_2Cl_2 extrahiert, die so erhaltenen Lösungen 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): $\delta = 2.52$ (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). Eindiffusion 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): $g = 1.965$, $a_{\text{Mo}} = 46.0$ G. Elementaranalyse von $\text{C}_{42}\text{H}_{64}\text{Cl}_4\text{Mo}_8\text{N}_3$ ($= 3 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$): 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*, C 33–38; 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*, C 19–23.
- [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, $\beta = 110.62(1)^\circ$, $V = 3415(1)$ Å 3 , $Z = 4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, Nr. 14. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden unter Mutterlauge präpariert. In der asymmetrischen Einheit sind zusätzlich 1.4 Moleküle CH_2Cl_2 enthalten. Strukturlösung durch Patterson-Methoden, 3876 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ zur Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-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. Hoffmann, 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**, F 212.
- [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, $V = 6030.2(12)$ Å 3 , $Z = 4$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$. Strukturlösung durch Direkte Methoden, Verfeinerung alternierend durch Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-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. Friebel, 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 Dérez, Pingli Liu, Walter Mühlacker, 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-Bromobutyl-cobalamins **M4**, welches nach Kristallisierung in ca. 80proz. Ausbeute isoliert werden konnte^[6]. Mit den homologen 1,5-Dibrompentan und 1,6-Dibromhexan, nicht aber mit 1,3-Dibrompropan^[7] ließen sich analoge metallorganische B₁₂-Dimere herstellen (**D5** in 75% bzw. **D6** in 78% Ausbeute).

Die charakteristischen UV/Vis- und CD-Spektren der Dimele **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 Fragmentsignalen) 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 C_2 -Symmetrie der Dimere **D4–D6** die Zahl der chemisch inequivalenten Protonen (vgl. Abb. 1, Tabelle 1). NMR-spektroskopische Analysen am Dimer **D4** mit homonuklearen (DQF-COSY und ROESY) und heteronuklearen Verschiebungskorrelationen (HMQC und HMBC-Spektren)^[8] ermöglichten die voll-

[*] Prof. Dr. B. Kräutler, Dipl.-Ing. T. Dérez, Dr. M. Puchberger, Mag. W. Mühlacker
Institut für Organische Chemie der Universität Innsbruck 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-Spektrospin, Fällanden, Schweiz) für die Aufnahme von 500 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, Dr. W. Amrein und R. Häfliger (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 Fonds für die Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt-Nr. P-9334 und P-9542) unterstützt. – FAB = Fast Atom Bombardment, CD = Circular-dichroismus, NOE = Nuclear Overhauser Enhancement, NOBA = *ortho*-Nitrobenzylalkohol.