

tat, Nitrat oder Sulfat) als Festkörper gegeben. Der pH-Wert dieser Lösungen wurde, wenn nötig, mit kleineren Mengen Eisessig auf etwa 5 eingestellt. Die farbigen Lösungen wurden mindestens zwei Stunden am Rückfluß erhitzt, danach heiß durch Papier filtriert. Ein Überschuß an festem  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  wurde zur Lösung unter Röhren gegeben, woraufhin sofort ein farbiger Niederschlag ausfiel, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Diese Festkörper wurden aus Acetonitril umkristallisiert und bei Raumtemperatur kristallisiert. Nach etwa zwei Tagen wurden die gut ausgebildeten, polyederförmigen Einkristalle isoliert und an Luft getrocknet. Die Anwesenheit des Anions und des  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ -Ions wurde durch Röntgen-Einkristalluntersuchungen und durch IR-Spektren, die für alle Verbindungen sehr ähnlich waren, bestätigt.

1: Einkristalle von **1** wurden durch elektrochemische Oxidation von ET ( $2.5 \times 10^{-3}$  M in einer Mischung aus wasserhaltigem  $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}/\text{CH}_3\text{CN}$  1:1) in Gegenwart des  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ -Salzes des Polyoxyoanions ( $3 \times 10^{-3}$  M in einer Mischung aus wasserhaltigem  $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}/\text{CH}_3\text{CN}$  1:1) erhalten. Die Oxidation wurde in einer U-förmigen Zelle mit Pt-Elektroden (1 mm Durchmesser), die durch eine Glasfritte getrennt waren, durchgeführt. Die Stromstärke wurde auf 0.6  $\mu\text{A}$  festgelegt und nach zwei Wochen auf 1.25  $\mu\text{A}$  erhöht. Nach fünf Wochen wurden die glänzenden schwarzen Kristalle von **1** vorsichtig isoliert, mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  gewaschen und an Luft getrocknet. Die Reinheit der Einkristalle wurde durch chemische Analyse überprüft; diese ergab ein Mn/W-Verhältnis von 1:11.

Eingegangen am 3. Januar,  
veränderte Fassung am 18. März 1995 [Z 7602]

**Stichworte:** Festkörperstrukturen · Fulvalene · Keggin-Anionen · Polyoxyometallate

- [1] a) M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, 1983; b) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34.
- [2] *Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-retroviral activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, 1994.
- [3] a) J. F. Kegg, *Nature* **1933**, *131*, 908; b) *Proc. R. Soc. London, A* **1934**, *144*, 75.
- [4] a) P. Souchay, *Ann. Chim.* **1945**, *20*, 73; b) J. Fuchs, A. Thiele, R. Palm, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 544.
- [5] a) L. C. W. Baker, V. S. Baker, K. Eriks, M. T. Pope, M. Shibata, O. W. Rollins, J. H. Fang, L. L. Koh, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2329; b) C. Tourné, G. Tourné, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, *4*, 1124; c) T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, *341*; d) F. Zonneville, C. M. Tourné, G. M. Tourné, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2742; *ibid.* **1982**, *21*, 2750; e) T. J. R. Weakley, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40*, 16.
- [6] C. J. Gómez-García, E. Coronado, P. Gómez-Romero, N. Casañ-Pasor, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 89.
- [7] a) Q. Lun-yu, Z. Bao-jian, P. Jun, L. Jing-fu, *Transition Met. Chem. (London)* **1988**, *13*, 183; b) P. Jun, Q. Lun-yu, C. Ya-guang, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *183*, 157; c) L. Jing-fu, F. Ortega, P. Sethuraman, D. E. Katsoulis, C. E. Costello, M. T. Pope, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, *1901*; d) K. Wassermann, H. J. Lunk, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 348.
- [8] V. N. Molchanov, I. C. Tatjanina, E. A. Torchenkova, L. P. Kazansky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 93.
- [9] T. Yamase, H. Naruke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 285.
- [10] Wir haben die Kette  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2]^{10-}$  erhalten, bei der das Polyanion  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  durch zwei  $\text{Co}^{2+}$ -Atome verbunden ist. C. Giménez-Saiz, J. R. Galán-Mascarós, S. Triki, E. Coronado, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 524.
- [11] Wir haben kürzlich erfahren, daß T. J. R. Weakley und H. T. Evans für die  $\text{Et}_3\text{NH}^+$ -Salze der Anionen  $\text{PCoW}_{11}$  und  $\text{AsCoW}_{11}$  polymere Strukturen ermittelt haben. Die Präzision der Strukturbestimmung ist in diesen Fällen aber durch eine erhebliche Fehlordnung der W- und Co-Atome, die an den Brücken beteiligt sind, vermindert (persönliche Mitteilung).
- [12] a) Siehe E. Coronado, C. J. Gómez-García in Lit. [2]; b) E. Coronado, C. J. Gómez-García, *Comments Inorg. Chem.*, im Druck.
- [13] Kristalldaten:  $(\text{ET})_8[\text{PMnW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : glänzend schwarzer, prismatischer Kristall:  $0.15 \times 0.15 \times 0.35 \text{ mm}^3$ ;  $M = 5845.77$ , monoklin,  $I2/m$ ,  $a = 19.927(5)$ ,  $b = 43.384(7)$ ,  $c = 11.199(5)$  Å,  $\beta = 123.06(3)^\circ$ ,  $V = 8114$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.392$  g cm $^{-3}$ ;  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å),  $\mu = 88.71$  cm $^{-1}$ . Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden und sukzessiven Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Die Verfeinerung von 309 Variablen mit anisotropen thermischen Parametern (für Z-, W- und P-Atome) ergab  $R(F) = 0.046$  und  $R_w(F) = 0.064$  unter Nutzung von 3165 absorptionskorrigierten Reflexen mit  $I \geq 5\sigma(I)$ . Auf zwei Metallplätzen wurde eine statistische Fehlordnung von Mn- und W-Atomen festgestellt. Die Verfeinerung der Besetzungs faktoren konvergierte bei einem Wert von 0.5. Es wurde dann ein fiktives Atom Z in die Verfeinerung eingeführt, dessen Streubeurat zu jeweils 50% aus jenen des Mn und des W zusammengesetzt wurde. Diese Fehlordnung wurde auch beobachtet, wenn die Verfeinerungen in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe  $I\bar{m}$  durchgeführt wurden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-

76344 Eggstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58931 angefordert werden.

- [14] a) A. Davidson, K. Boubeker, A. Pénicaud, P. Auban, C. Lenoir, P. Batail, G. Hervé, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1373; b) C. J. Gómez-García, L. Ouahab, C. Giménez-Saiz, S. Triki, E. Coronado, P. Delhaes, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 223; c) C. J. Gómez-García, C. Giménez-Saiz, S. Triki, E. Coronado, P. Le Maguerez, L. Ouahab, L. Ducasse, C. Sourisseau, P. Delhaes, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [15] J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, M. H. Whangbo, *Organic Superconductors. Synthesis, Structure, Properties and Theory* (Hrsg.: R. N. Grimes), Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA, 1992.
- [16] Diese teilweise Fehlordnung wird nicht durch das Symmetriezentrum der Raumgruppe  $I2/m$  verursacht. Tatsächlich bleibt sie bei der Verfeinerung in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe  $I\bar{m}$ , in der die zwei Metallplätze nicht äquivalent sind, erhalten.
- [17] H. T. Evans, Jr., *Perspect. Struct. Chem.* **1971**, *4*, 1.
- [18] Der Unterschied zwischen dem Mangan-Undecawolframat-Komplex und den anderen Keggin-Polyanionen wird nur in den festen Radikal-Salzen festgestellt. In den Vorstufen, den Tetrabutylammonium( $\text{TBA}^+$ )-Salzen dieser Polyanionen, liegen die substituierten Keggin-Anionen von Mangan ebenso wie die anderen Verbindungen der Reihe  $\text{XMW}_{11}$  in Form diskreter Einheiten vor. Alle diese  $\text{TBA}^+$ -Salze sind isostrukturell und haben ein kubisches Gitter mit  $a = 17.6 - 17.7$  Å. Wahrscheinlich liegen die Polyanionen in den nichtwäbrigen Lösungen ebenfalls als diskrete Spezies vor; der Mn-Komplex polymerisiert erst, wenn sich das Gitter ausbreit.
- [19] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García, S. Triki, P. Delhaes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, im Druck.
- [20] Das magnetische Moment von (6.6  $\mu_B$  bei 300 K) nimmt beim Abkühlen etwas ab und erreicht bei tiefen Temperaturen den Wert des isolierten  $\text{Mn}^{II}$ -Ions (4.92  $\mu_B$  bei 6 K). Diese Ergebnisse unterstützen die Annahme einer geordneten Mn-O-W-Sequenz in der Kette, da keine magnetischen Mn-Mn-Wechselwirkungen festgestellt werden, Mn-O-Mn-Brücken mithin nicht auftreten. Unterhalb von 6 K kreuzt der Verlauf des magnetischen Moments des  $(\text{ET})_8[\text{PMnW}_{11}]$ -Radikalsalzes die Kurve des  $\text{TBA}[\text{PMnW}_{11}]$ -Keggin-Salzes, was auf sehr schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den beiden Untergittern hindeutet.
- [21] R. G. Finke, M. W. Droege, P. J. Domaille, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3886.

## [WL(NO)(O)(CH<sub>3</sub><sub>3</sub>)] – ein ungewöhnlicher Nitrosylwolfram-Komplex\*\*

Jochen Böhmer, Karl Wieghardt\* und Bernhard Nuber

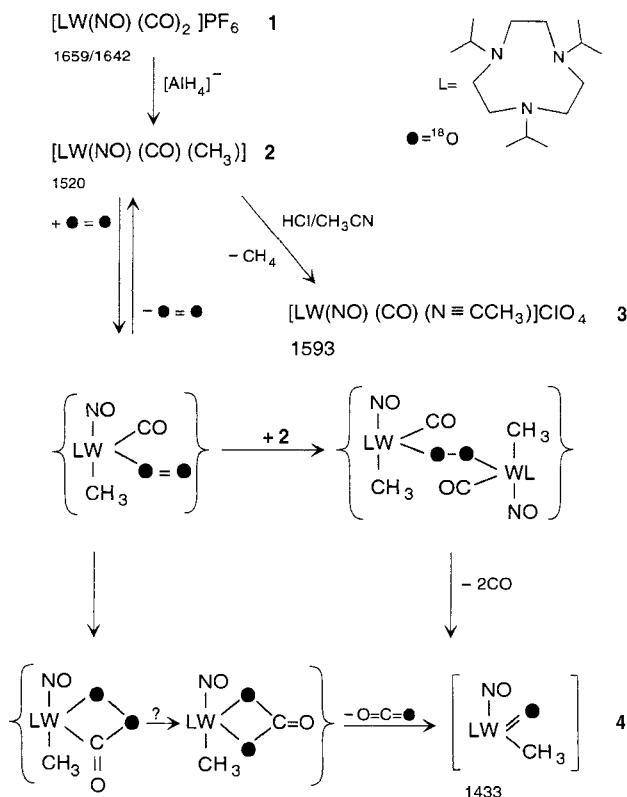
Kürzlich haben wir über den ersten einkernigen Nitrosyl(oxo)molybdän(II)-Komplex,  $[\text{MoL}(\text{NO})(\text{O})(\text{OH})]$  ( $\text{L} = 1,4,7$ -Triisopropyl-1,4,7-triazacyclonan), berichtet<sup>[1]</sup>, der den starken  $\pi$ -Acceptorliganden NO und den starken  $\pi$ -Donorliganden  $\text{O}^{2-}$  in *cis*-Stellung an dasselbe Metall-Ion gebunden enthält. Dieser 18e-Komplex gehört zum Verbindungstyp  $\{\text{M}-\text{NO}\}^4$ , die terminale Mo=O- und die Mo=NO-Bindungen sind sehr kurz und haben beide Doppelbindungscharakter. Ein synergistisches Bindungsmodell wurde beschrieben, in dem die leeren  $\pi^*$ -Orbitale des Nitrosylliganden durch Elektronendichte aus den gefüllten p-Orbitalen des Oxoliganden besetzt werden, wodurch die N-O-Bindung geschwächt wird<sup>[1]</sup>. Wir berichten hier über eine ungewöhnliche metallorganische Variante dieser neuen Verbindungsklasse<sup>[2]</sup>.

Die Nitrosylierung von  $[\text{WL}(\text{CO})_3]$ <sup>[3]</sup> mit  $\text{NaNO}_2$  und konzentrierter  $\text{HCl}$  in Methanol ergibt nach Zugabe von  $\text{KPF}_6$  gelbe, luftstabile Kristalle von  $[\text{WL}(\text{NO})(\text{CO})_2]\text{PF}_6$  **1**. Wird **1** in wasserfreiem THF unter anaeroben Bedingungen mit  $\text{LiAlH}_4$  reduziert (Schema 1), so entsteht eine blaue Lösung, aus der

[\*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dr. J. Böhmer  
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie  
Stiftstraße 34–36, D-45470 Mülheim an der Ruhr  
Telefax: Int. + 208/3063951

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

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

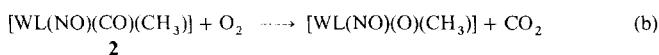
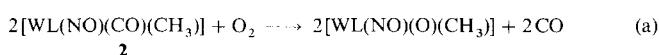


Schema 1. Synthese und Bezeichnung der Komplexe. Die Zahlen geben die Wellenzahlen der  $\nu(\text{NO})$ -Streckschwingungen in  $\text{cm}^{-1}$  (KBr) an.

nach Hydrolyse mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Filtrieren blaue Kristalle von  $[\text{WL}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]$  **2** erhalten werden<sup>[4]</sup>. Komplex **2** reagiert mit konzentrierter HCl in  $\text{CH}_3\text{CN}$  in Abwesenheit von Sauerstoff quantitativ zu einem Äquivalent Methan und  $[\text{WL}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCCH}_3)]\text{Cl}$ , das durch Umsetzung mit  $\text{NaClO}_4$  in das Perchloratsalz **3** umgewandelt wird. Komplex **3** ist in Lösung und im festen Zustand luftstabil. Die 18e-Komplexe **1–3** gehören zum Typ  $\{\text{W}-\text{NO}\}^6$ <sup>[5]</sup>.

Komplex **2** reagiert in Aceton mit Sauerstoff bei Raumtemperatur innerhalb von Sekunden, wobei sich die Farbe von blau nach rot ändert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhielten wir nahezu quantitativ rote Mikrokristalle von  $[\text{WL}(\text{NO})(\text{O})(\text{CH}_3)]$  **4**, ein Komplex vom  $\{\text{W}-\text{NO}\}^4$ -Typ. Im IR-Spektrum werden die NO- und  $\text{W}=\text{O}$ -Valenzschwingungen bei  $1433 \text{ cm}^{-1}$  (!) bzw.  $835 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Wird die Reaktion mit  $^{18}\text{O}_2$  durchgeführt, so verschiebt sich nur letztere Bande zu  $796 \text{ cm}^{-1}$ , während die NO-Bande unverändert bleibt. Unseres Wissens weist die  $\nu(\text{NO})$ -Valenzschwingung von **4** die niedrigste, bisher beobachtete Wellenzahl einer linearen M–NO-Gruppe auf.

Die quantitative Bestimmung (GC, MS) der gasförmigen Produkte der Reaktion von **2** mit  $\text{O}_2$  ergab, daß  $\text{CO}_2$  und CO erzeugt werden, wobei die Summe der entstandenen Menge beider Gase genau einem Äquivalent des ersetzen CO-Liganden in **2** entspricht [Gl. (a) und (b)]. Das  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Verhältnis ist ab-



hängig von der Ausgangskonzentration von **2**: Bei  $0.023 \text{ M}$  [**2**] ist das Verhältnis  $\text{CO}_2/\text{CO}$  etwa 80:20, während bei  $[\text{2}] < 10^{-3} \text{ M}$

$\text{CO}_2$  das einzige detektierbare gasförmige Produkt ist. Wird die Reaktion mit  $^{18}\text{O}_2$  durchgeführt, sind die isotopenmarkierten Produkte  $[\text{WL}(\text{N}^{16}\text{O})(^{18}\text{O})(\text{CH}_3)]$ ,  $\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  und  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  IR- und massenspektroskopisch identifiziert worden. Diese Ergebnisse lassen sich mechanistisch, wie in Schema 1 gezeigt, deuten<sup>[6]</sup>. Der Reaktionsmechanismus der Oxidation von **2** mit  $\text{O}_2$  wird gegenwärtig kinetisch untersucht.

Die Ergebnisse der Kristallstrukturuntersuchungen<sup>[7]</sup> an Einkristallen von **2** · Aceton und **4** ·  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  belegen, daß die Komplexe einkernig sind; ihre Strukturen zeigen die Abbildungen 1 bzw. 2. Die  $\text{W}=\text{O}$ -Bindungslänge in **4** ist mit

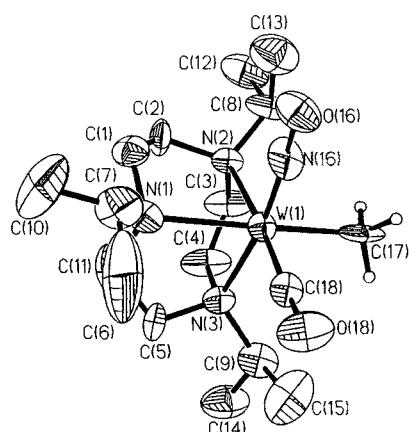


Abb. 1. Struktur des Neutralkomplexes in Kristallen von **2** · Aceton. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{W}(1)-\text{N}(1)$  2.35(2),  $\text{W}(1)-\text{N}(2)$  2.38(2),  $\text{W}(1)-\text{N}(3)$  2.34(2),  $\text{W}(1)-\text{N}(16)$  1.80(2),  $\text{W}(1)-\text{C}(17)$  2.29(2),  $\text{W}(1)-\text{C}(18)$  1.87(2),  $\text{N}(16)-\text{O}(16)$  1.21(3),  $\text{C}(18)-\text{O}(18)$  1.21(3);  $\text{N}(16)-\text{W}(1)-\text{C}(18)$  86.8(10),  $\text{W}(1)-\text{N}(16)-\text{O}(16)$  173.6(22),  $\text{W}(1)-\text{C}(18)-\text{O}(18)$  177.2(19).

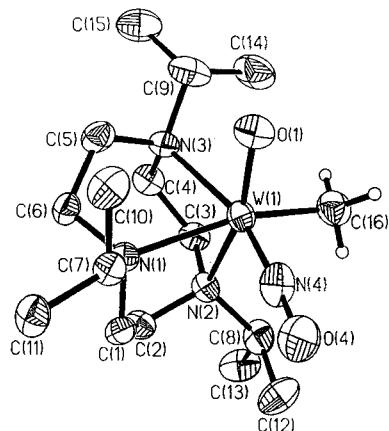


Abb. 2. Struktur des Neutralkomplexes in Kristallen von **4** ·  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{W}(1)-\text{N}(1)$  2.297(8),  $\text{W}(1)-\text{N}(2)$  2.422(9),  $\text{W}(1)-\text{N}(3)$  2.417(11),  $\text{W}(1)-\text{N}(4)$  1.708(14),  $\text{W}(1)-\text{O}(1)$  1.826(9),  $\text{W}(1)-\text{C}(16)$  2.15(1),  $\text{N}(4)-\text{O}(4)$  1.24(2);  $\text{O}(1)-\text{W}(1)-\text{N}(4)$  101.5(5),  $\text{O}(1)-\text{W}(1)-\text{C}(16)$  98.2(4),  $\text{N}(4)-\text{W}(1)-\text{C}(16)$  93.9(5),  $\text{W}(1)-\text{N}(4)-\text{O}(4)$  174.0(10).

1.826(9)  $\text{\AA}$  relativ kurz und zeigt Doppelbindungscharakter; sie ist etwas länger als die in oktaedrischen Oxo-wolfram(vi)-Komplexen mit 1.67–1.76  $\text{\AA}$ <sup>[8]</sup>. Die  $\text{W}-\text{NO}$ -Bindung ist mit 1.71(1)  $\text{\AA}$  ebenfalls kurz, wohingegen die N–O-Bindung relativ geschwächt ist (1.24(2)  $\text{\AA}$ ). Im festen Zustand bildet die  $\text{W}=\text{O}$ -Gruppe in **4** eine starke Wasserstoffbrückenbindung zu einem Ethanolmolekül ( $\text{O}(1) \cdots \text{O}_{\text{EtOH}}$  2.567(8)  $\text{\AA}$ ), während das Sauerstoffatom des Nitrosylliganden an ein Kristallwassermolekül ( $\text{O}(4) \cdots \text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  2.533(8)  $\text{\AA}$ ) gebunden ist. Diese  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ -

Wasserstoffbrückenbindungen belegen die erhöhte Elektronendichte und damit die Basizität beider O-Atome im Neutralmolekül von **4**.

Interessanterweise zeigen die 400 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **2** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  und die von **4** in  $\text{CD}_3\text{OD}$  charakteristische  $^{183}\text{W}$ -Satellitenpeaks für die W- $\text{CH}_3$ -Gruppen. Die  $^2\text{J}(\text{W},\text{H})$ -Kopplungskonstanten von 7.32 Hz für **2** und 7.80 Hz für **4** können mit dem entsprechenden Wert von 9.5 Hz für  $[\text{Tp}^*\text{W}^{\text{VI}}(\text{O})_2(\text{CH}_3)]$  verglichen werden ( $\text{Tp}^* = \text{Tris}(3,5\text{-dimethyl-1-pyrazolyl})\text{borat}$ )<sup>[9]</sup>. Es ergibt sich eine Korrelation zwischen der  $^2\text{J}(\text{W},\text{H})$ -Kopplungskonstanten und der formalen Oxidationsstufe des Wolframzentrums, die von Null in **2** zu zwei in **4** und zu sechs in  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{O})_2(\text{CH}_3)]$  ansteigt.

Komplex **4** enthält also den starken  $\pi$ -Acceptorliganden NO, den sehr starken  $\pi$ -Donorliganden  $\text{O}^{2-}$  und einen sehr starken  $\sigma$ -Donorliganden  $\text{CH}_3^-$ , die alle an dasselbe Metall-Ion in *cis*-Stellung relativ zueinander koordiniert sind. Dies zeigt einmal mehr die ungewöhnlich ausgeprägte Neigung des Nitrosyliganden, eine starke (M-NO)- $\pi$ -Rückbindung unter gleichzeitiger Schwächung der N-O-Bindung ( $\nu(\text{NO})$  bei  $1433 \text{ cm}^{-1}$ ) zu bilden. Unter Annahme einer W=O-Doppelbindung mit dem 4e-Donor  $\text{O}^{2-}$  als Liganden weist **4** eine 18-Elektronenkonfiguration auf. Es ist auch möglich, die Elektronenstruktur von **4** mit einem oktaedrisch koordinierten  $\text{W}^{\text{IV}}$ -Zentrum ( $d^2$ ) sowie einem antiferromagnetisch gekoppelten  $\text{NO}^-$ -Liganden ( $S=1$ ), einem Oxo- und einem Methyl-Anion zu beschreiben<sup>[10]</sup>. Diese Formulierung hat den Vorteil eines oxophilen  $\text{W}^{\text{IV}}$ -Zentrums, das die erstaunliche Stabilität von **4** verständlich macht.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **1**–**4**.

1: $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz): $\delta = 3.59$ (sep, 2H), 3.26 (sep, 1H), 3.20–2.87 (m, 12H), 1.34 (d, 6H), 1.33 (d, 6H), 1.21 (d, 6H); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 106.22 MHz): $\delta = 221.21, 65.19, 63.05, 54.04, 53.43, 52.97, 18.82, 18.68, 18.43$ ; IR: $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ 2002, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$ 1905, 1892, $\nu(\text{NO})$ 1659, 1642 $\text{cm}^{-1}$ ; FAB-MS: $m/z$ 525.1 [ $M - \text{PF}_6$ ] $^+$ ; UV/Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): $\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon$ , $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) = 240 (sh) (9000), 260 (8350), 338 (310), 391 (200), 460 (sh) nm (90)
2: $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz): $\delta = 3.76$ (sep, 1H), 3.67 (sep, 1H), 3.36 (sep, 1H), 3.15–2.42 (m, 12H), 1.43 (d, 3H), 1.38 (d, 6H), 1.30 (d, 3H), 1.14 (d, 3H), 1.02 (d, 3H), 0.06 (s/d, $^2\text{J}(\text{W},\text{H}) = 7.32$ Hz, 3H); IR: $\nu(\text{CO})$ 1805, $\nu(\text{NO})$ 1520 $\text{cm}^{-1}$ ; UV/Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): $\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon$ , $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) = 232 (4660), 319 (1050), 395 (140), 593 nm (60)
3: $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz): $\delta = 3.57$ (sep, 1H), 3.47 (sep, 1H), 3.29 (sep, 1H), 3.19–2.79 (m, 12H), 2.67 (s, 3H), 1.41 (d, 3H), 1.30 (d, 3H), 1.29 (d, 3H), 1.28 (d, 3H), 1.21 (d, 3H), 1.16 (d, 3H); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 106.22 MHz): $\delta = 206.29, 142.39, 67.13, 61.14, 60.56, 55.12, 54.04, 53.48, 52.13, 50.42, 19.92, 19.18, 18.72, 17.27, 15.97, 4.57$ ; IR: $\nu(\text{CO})$ 1871, 1863; $\nu(\text{NO})$ 1593 $\text{cm}^{-1}$ ; FAB-MS: $m/z$ 538.2 [ $M - \text{ClO}_4$ ] $^+$ ; UV/Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): $\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon$ , $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) = 230 (8840), 274 (7380), 335 (1100), 396 (160), 522 (125)
4: $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz): $\delta = 4.13$ (sep, 1H), 3.68 (sep, 1H), 3.29 (sep, 1H), 3.20–2.58 (m, 12H), 1.41 (d, 3H), 1.34 (d, 3H), 1.27 (d, 3H), 1.10 (d, 3H), 1.03 (d, 3H), 1.00 (d, 3H), 0.27 (s/d, $^2\text{J}(\text{W},\text{H}) = 7.80$ Hz, 3H); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 106.22 MHz): $\delta = 62.21, 60.53, 60.38, 59.49, 59.22, 58.39, 46.15, 45.03, 44.39, 21.31, 21.17, 21.04, 19.49, 15.81, 15.48, 14.91$ ; IR: $\nu(\text{NO})$ 1433, $\nu(\text{W}^{18}\text{O})$ 835, $\nu(\text{W}^{18}\text{O})$ 796 $\text{cm}^{-1}$ ; FAB-MS: $m/z$ 500.1 [ $M^+$ ]; UV/Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): $\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon$ , $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) = 228 (4500), 330 (sh) (500), 385 (sh) (160), 548 (70)

### Arbeitsvorschriften

1: Zu einer Suspension aus 1 g  $[\text{LW}(\text{CO})_3]$  (1.9 mmol) und 0.3 g  $\text{NaNO}_2$  (4.3 mmol) in 100 mL Methanol werden vorsichtig 10 mL konzentrierte Salzsäure gegeben, wobei unter Schäumen eine gelbe Lösung entsteht. Der Bodensatz wird abfiltriert, das Filtrat an Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeengt, der Rückstand in 100 mL Wasser aufgenommen und die Lösung filtriert. Das Filtrat wird mit einer Lösung von 0.5 g  $\text{KPF}_6$  (2.7 mmol) in 50 mL Wasser versetzt, wobei das gelbe Produkt **1** ausfällt. Ausb.: 1.15 g (90%).

2: Zu einer mit Argon durchspülten Lösung von 1 g **1** (1.5 mmol) in 200 mL THF wird in kleinen Portionen 0.3 g  $\text{LiAlH}_4$  (7.9 mmol) zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt bis eine blaue Lösung entsteht. Unter Argon wird unumgesetztes  $\text{LiAlH}_4$  abfiltriert, das Filtrat vorsichtig mit 30 mL entgastem Wasser versetzt und

der Niederschlag unter Argon abfiltriert. Im Ölumpenvakuum wird THF entfernt, wobei das blaue Produkt **2** mikrokristallin aus Wasser ausfällt. Ausb.: 0.46 g (60%).

3: 0.3 g **2** (0.6 mmol) wird unter Argon mit 10 mL eines Argon-durchspülten  $\text{HCl}/\text{CH}_3\text{CN}$ -Gemisches (1:3) versetzt, wobei unter Schäumen eine rote Lösung entsteht. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölumpenvakuum wird der Rückstand in 10 mL Methanol aufgenommen. Nach Zugabe von 0.1 g  $\text{NaClO}_4$  fällt das rote mikrokristalline Produkt **3** aus. Ausb.: 0.33 g (90%).

4: 1.0 g **2** (2.0 mmol) wird an Luft in 15 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Dabei ändert sich die Farbe von blau nach rot. Beim Entfernen des Lösungsmittels fällt das rote Produkt **4** quantitativ aus. Ausb.: 0.95 g (95%).

Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen (C,H,N). Ausgewählte physikalische Daten der Komplexe siehe Tabelle 1.

Ein eingegangen am 26. Januar 1995 [Z 7661]

**Stichworte:** Komplexe mit Sauerstoffliganden · Komplexe mit Stickstoffliganden · Wasserstoffbrückenbindungen · Wolframverbindungen

- [1] J. Böhmer, G. Haselhorst, K. Wieghardt, B. Nuber, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1473.
- [2] a) G. B. Richter-Addo, P. Legzdins, *Metal Nitrosyls*, Oxford University Press, New York, **1992**; b) P. Legzdins, J. E. Veltheer, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 41.
- [3] G. Haselhorst, S. Stoetzel, A. Strassburger, W. Walz, K. Wieghardt, B. Nuber, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, *83*.
- [4] Diese Reaktion erinnert an die analoge Chemie von  $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CO})_2]^+$  beispielweise: a) R. P. Stewart, N. Okamoto, W. A. G. Graham, *Organomet. Chem.* **1972**, *42*, C32; b) J. R. Sweet, W. A. G. Graham, *ibid.* **1979**, *173*, C9; c) *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2811; d) C. P. Casey, M. A. Andrews, J. E. Riuz, *ibid.* **1979**, *101*, 741; e) W. Tam, W. Wong, J. A. Gladysz, *ibid.* **1979**, *101*, 1589; f) C. P. Casey, M. A. Andrews, D. R. McAllister, *ibid.* **1979**, *101*, 3371; g) W. Tam, G. Y. Lin, W.-K. Wong, W. A. Kiel, V. K. Wong, J. A. Gladysz, *ibid.* **1982**, *104*, 141. h) Wir haben später gezeigt, daß diese Reaktion auch bei Aminrhodium(I)-Komplexen funktioniert und haben  $[\text{Re}(\text{tacn})(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]^+$  ( $\text{tacn} = 1,4,7\text{-Triazacyclonan}$ ), das gegenüber  $\text{O}_2$  stabil ist, synthetisiert: C. Pomp, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3796.
- [5] J. H. Enmark, R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *13*, 339.
- [6] Der hier vorgeschlagene Mechanismus für die Bildung von **4** und  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  über eine intramolekulare Umlagerung eines koordinierten Persäureesters wurde in Analogie zu Reaktionen von  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{tdpm})]$  oder  $[\text{Os}(\text{NO})(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$  mit  $\text{O}_2$  ( $\text{tdpm} = 1,1,1\text{-Tris}(\text{diphenylphosphomethyl})\text{ethan}$ ) formuliert. In beiden Fällen wurde ein Umlagerungsprodukt mit zweizähnig gebundeneem Carbonat identifiziert. Es ist denkbar, daß in unserem Fall ein derartiger Carbonatkomplex als Intermediat gebildet wird, der danach zu **4** und  $\text{CO}_2$  zerfällt. W. O. Siegl, S. J. Lapparte, J. P. Collman, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2158; K. R. Laing, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1556; A. F. Hill, W. R. Roper, J. M. Waters, A. H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5939.
- [7] **2**: Aceton:  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_3\text{W}$ , Kristalle aus Aceton; orthorhombisch. Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61),  $a = 12.86(1)$ ,  $b = 16.589(6)$ ,  $c = 22.45(2)$  Å,  $V = 4789(8)$  Å $^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.57 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu_{\text{MoK}_\alpha} = 4.95 \text{ mm}^{-1}$ ; 1845 beobachtete Reflexe ( $I \geq 2.5\sigma(I)$ ); Absorptionskorrektur: empirisch,  $\Psi$ -Scans,  $\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ;  $R = 0.066$ ,  $R_w = 0.051$ ; max. Restelektronendichte 1.2 e Å $^{-3}$  – 4 ·  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_3\text{W}$ , Kristalle aus  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$  (1:1); monoklin; Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c* (Nr. 14),  $a = 9.915(4)$ ,  $b = 16.080(4)$ ,  $c = 14.980(5)$  Å,  $\beta = 106.61(3)^\circ$ ,  $V = 2289(4)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.68 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu_{\text{MoK}_\alpha} = 5.19 \text{ mm}^{-1}$ ; 2905 beobachtete Reflexe ( $I \geq 2.5\sigma(I)$ ); Absorptionskorrektur: empirisch,  $\Psi$ -Scans;  $\theta_{\text{max}} = 52.5^\circ$ ;  $R = 0.060$ ;  $R_w = 0.051$ ; max. Restelektronendichte 2.1 e Å $^{-3}$ . Die Messungen der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Syntex-R3-Diffraktometer bei 293 K mit monochromatisierter  $\text{MoK}_\alpha$ -Röntgenstrahlung. Die Strukturen wurden mit der Patterson-Methode und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und gegen  $F$  für alle unabhängig beobachteten Reflexe verfeinert (Schwarteratome mit anisotropen, H-Atome (berechnet) mit isotropen Temperaturfaktoren). Zur Strukturbestimmung und -verfeinerung wurde das Siemens-SHELXTL-PLUS(PC-Version)-Programmpaket von G. M. Sheldrick (Universität Göttingen) verwendet. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58933 angefordert werden.
- [8] W. A. Nugent, J. M. Mayer in *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**.
- [9] J. Sundermeyer, J. Putterlik, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 289.
- [10] C. A. Brown, M. A. Pavlosky, T. E. Westre, Y. Zhang, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 715.