

In der ersten In-vivo-Anwendung des neuen NMR-Thermometers verfolgten wird die Änderung der Körpertemperatur einer anästhetisierten Ratte. 30 Minuten nach Beginn der Anästhesie wurde 1 mmol **3** pro kg Körpergewicht intravenös appliziert. Das ¹H-NMR-Spektrum wurde mit einer über der Leber positionierten Oberflächenspule gemessen. In dieser Anordnung entspricht das beobachtete Körpervolumen im wesentlichen der Leber (unteres Spektrum in Abb. 2). Anschließend wurde der auf einem beheizbaren Wasserbett ruhende Körper des Tieres um einige Grad erwärmt und das Spektrum erneut registriert (oberes Spektrum in Abb. 2).

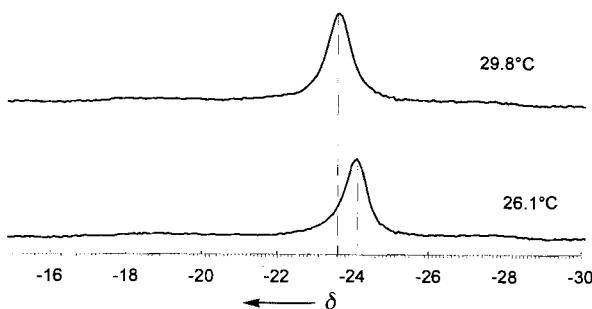


Abb. 2. In-vivo-¹H-NMR-Spektrum der Leber einer anästhetisierten Ratte nach intravenöser Gabe von 1 mmol **3** pro kg Körpergewicht. Das ¹H-NMR-Signal der Methoxyprotonen wurde mit einem frequenzselektiven 4-ms-Gauß-Puls angeregt und mit einer über der Leber platzierten Oberflächenspule (Durchmesser: 2 cm) registriert. 1500 FIDs wurden mit einer Wiederholzeit von 0.16 s aufsummiert, woraus sich eine Gesamtmeßzeit von etwa 4 min ergab. Die aus der chemischen Verschiebung errechneten Temperaturen stimmen mit den rektal mit einem Thermoelement direkt gemessenen überein. Oberes Spektrum: anästhetisierte Ratte, gelagert auf einem beheizten Wasserbett (Wasserbetttemperatur 44 °C); unteres Spektrum: anästhetisierte Ratte ohne externe Wärmezufuhr.

Obwohl die Volumenselektion in dieser ersten In-vivo-Anwendung nur durch eine einfache Oberflächenspule erzielt wurde, kann **3** als Thermometer auch bei aufwendigeren Lokalisierungsmethoden^[2,3] verwendet werden. Die transversale Relaxationszeit *T*₂ der Methoxyprotonen von etwa 10 ms ermöglicht auch den Einsatz kurzer Spinechosequenzen zur Volumenselektion. Die longitudinale Relaxationszeit *T*₁ der Methoxyprotonen von 47 ms (Rinderplasma) lässt sehr kurze Wiederholzeiten bei der Spektrenakkumulation zu. Wegen der hohen Empfindlichkeit und Genauigkeit des Pr[MOE-DO3A]-Thermometers sollten prinzipiell Temperaturverteilungs-Tomogramme gemessen werden können^[2,4], um so Regionen mit abnormer metabolischer Aktivität einfach zu identifizieren und zu lokalisieren oder die Temperatur in definierten Bereichen bei auf Wärmeabgabe basierenden Therapien (z. B. Laser-induzierter Therapie, Hyperthermie) zu kontrollieren.

Eingegangen am 12. Juli,
veränderte Fassung am 12. Dezember 1995 [Z8204]

Stichworte: Chelatliganden · In-vivo-NMR-Spektroskopie · Lanthanoidverbindungen · NMR-Spektroskopie

- [1] J. L. Meyer, *Cancer Res.* **1984**, *44*, 4745s–4751s.
- [2] L. F. Fajardo, *Cancer Res.* **1984**, *44*, 4826s–4835s.
- [3] M. L. Martin, J.-J. Delpuech, G. J. Martin, *Practical NMR Spectroscopy*, Heyden, London, 1980.
- [4] R. K. Gupta, P. Gupta, *J. Magn. Reson.* **1980**, *40*, 587–589.
- [5] G. L. Levy, J. T. Bailey, D. A. Wright, *J. Magn. Reson.* **1980**, *37*, 353–356.
- [6] P. E. Peterson, *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 298–303.
- [7] M. J. Forster, D. G. Gillies, R. W. Matthews, *J. Magn. Reson.* **1985**, *65*, 497–500.
- [8] K. Roth, *Magn. Reson. Chem.* **1987**, *25*, 429–431.

- [9] B. A. Berkowitz, J. T. Handa, C. A. Wilson, *NMR Biomed.* **1992**, *5*, 65–68.
- [10] R. S. Drago, J. I. Zink, R. M. Richman, W. D. Perry, *J. Chem. Educ.* **1974**, *51*, 371–376, 464–467.
- [11] C. N. Reiley, B. W. Good, J. F. Desreux, *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 2110–2116.
- [12] B. Bleaney, *J. Magn. Reson.* **1972**, *8*, 91–100.
- [13] R. M. Golding, P. Pykkö, *Mol. Phys.* **1973**, *26*, 1389–1396.
- [14] S. Hoefft, K. Roth, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 869–873.
- [15] Patentanmeldung DE-A 4318369, 1994.
- [16] J.-J. Yaouanc, N. LeBris, G. LeGall, J.-C. Clement, H. Handel, H. des Abbayes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 206–207.
- [17] H. Stetter, W. Frank, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 686.
- [18] E. Brücher, E. Toth, persönliche Mitteilung.
- [19] J. P. Dubost, J. M. Leger, M. H. Langlois, D. Meyer, M. Schaefer, *C. R. Acad. Sci. Ser. 2* **1991**, *312*, 349–354.
- [20] M. R. Spirlet, J. Rebizant, J. F. Desreux, M. F. Loncin, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 359–363.
- [21] C. A. Chang, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 237–241.
- [22] B. J. Kimber, K. Roth, J. Feeney, *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 1026–1030.
- [23] G. B. Matson, M. W. Weiner in *Magnetic Resonance Imaging* (Hrsg.: D. D. Stark, W. G. Bradley), The C. V. Mosby Company, St. Louis, USA, 1988.
- [24] L. D. Hall, S. L. Talagal, *J. Magn. Reson.* **1985**, *65*, 501–505.

Addition organischer 1,3-dipolarer Verbindungen an eine Bindung zwischen frhem und spatem Übergangsmetall (Zr-Ir): Mechanismus der Stickstoffabspaltung aus einem Organoazido-Komplex unter Bildung eines Komplexes mit verbrückenden Imidoliganden**

Tracy A. Hanna, Anne M. Baranger und Robert G. Bergman*

Organische Azide werden in der Chemie der Übergangsmetalle vielfach als Quellen von :NR-Bausteinen zur Synthese von Imidometallkomplexen verwendet^[1–3]. Wird z.B. eine Metall-Metall-Bindung mit einem organischen Azid umgesetzt, so bildet sich in der Regel ein Komplex mit einem verbrückenden Imidoliganden^[4, 5]. Dennoch ist trotz der häufigen Anwendung dieser Standardmethode nur wenig über den Mechanismus dieser Reaktion sowohl bei ein-^[6, 7] als auch bei zweikernigen Komplexen bekannt. Wir konnten nun zeigen, daß sowohl Azide als auch Diazoverbindungen glatt und ohne Stickstoffabspaltung an die polarisierte Metall-Metall-Bindung eines Heterozweikernkomplexes mit einem frühen und einem späten Übergangsmetall addieren – wodurch neue Heterodimetalladdukte mit sehr ähnlichen Festkörperstrukturen entstehen – und daß das Addukt der Diazoverbindung weder bei Erwärmung noch bei Bestrahlung reagiert. Die Thermolyse der Azidokomplexe dagegen führt glatt zu N₂ und den entsprechenden Komplexen mit frühem und spätem Übergangsmetall, die verbrückende Imidoliganden enthalten. Eine kinetische Studie der Reaktion des

[*] Prof. R. G. Bergman, T. A. Hanna, Dr. A. M. Baranger
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)
Telefax: Int. + 510/642-7714
E-mail: rgberg@violet.berkeley.edu

[**] Wir danken Dr. F. J. Hollander, dem Leiter der Abteilung für Röntgenstrahlbeugung der University of California, Berkeley (CHEXRAY), der die Strukturen der Verbindungen **2**, **3** und **4** im Kristall bestimmt hat, sowie den Professoren T. Don Tilley und K. N. Raymond für hilfreiche Diskussionen. Finanziell wurde diese Arbeit von der National Science Foundation (Förder-Nr. CHE-9113261) unterstützt. Darüber hinaus danken wir der Johnson Matthey Ascar/Aldrich Corporation für eine Spende von Iridiumtrichlorid.

Azids zum Imidokomplex zeigt anhand einer Isotopenmarkierung und substituentenabhängiger Einflüsse einen Mechanismus auf, in dem elektronenziehende Substituenten den Übergangszustand der Bildung des Imidokomplexes stabilisieren.

Die Zugabe von Phenylazid zu $[Cp_2Zr(\mu\text{-}NtBu)IrCp^*]$ **1**^[8, 9] führte zur spontanen Bildung von dunkelgrünem **2** in 75% Ausbeute (Abb. 1). Entsprechend ergab die Zugabe von Ethyl-

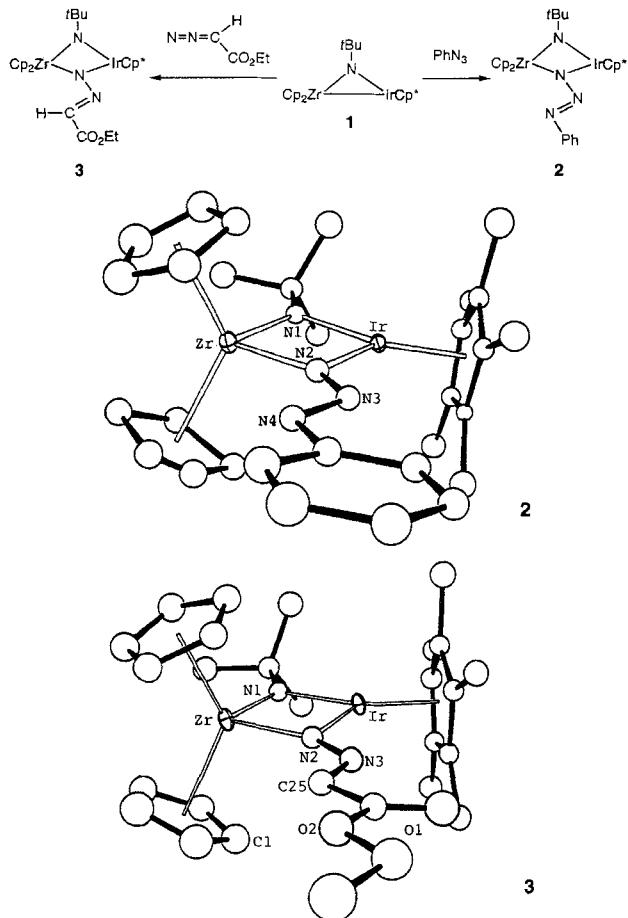


Abb. 1. Bildung von **2** und **3** aus **1** sowie ORTEP-Darstellungen der Strukturen von **2** und **3**. Die Fehlordnung eines der Cp-Ringe in **2** ist nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: **2**: Ir-Zr 2.938(1), Ir-N1 1.983(9), Ir-N2 2.072(10), Zr-N1 2.076(10), Zr-N2 2.027(1); N1-Ir-N2 88.4(4), N1-Zr-N2 87.2(4), Ir-N1-Zr 92.7(4), Ir-N2-Zr 91.6(4); N2-N3 1.320(13), N3-N4 1.331 (13), N4-C25 1.417(15); N2-N3-N4 111.1(9), N3-N4-C25 111.6(10). **3**: Ir-Zr 2.922(1), Ir-N1 1.948(9), Ir-N2 2.096(7), Zr-N1 2.071(7), Zr-N2 2.020(7); N1-Ir-N2 88.8(3), N1-Zr-N2 87.6(3), Ir-N1-Zr 93.2(3), Ir-N2-Zr 90.4(3); N2-N3 1.304(10), N3-C25 1.331(12); N2-N3-C25 119.2(7), N3-C25-C26 115.2(8).

diazoacetat zu **1** das dunkelgrüne Diazoaddukt **3** in 59% Ausbeute. Beide Reaktionen verlaufen ohne Stickstoffabspaltung. Röntgenstrukturanalysen von **2** und **3** wurden durchgeführt; die Festkörperstrukturen sind sich bemerkenswert ähnlich^[10, 11]. Wie Abbildung 1 zeigt, liegen in beiden Verbindungen end-on gebundene Azidoliganden vor, wobei das endständige Stickstoffatom und die Phenyl- oder Carboxylatgruppe *anti* angeordnet sind. Der Phenylazidoligand in **2**, der Diazoligand in **3**, und die zentralen Einheiten beider Komplexe sind planar. In beiden Verbindungen liegen die Atome der IrZrN₂- und der RXN₂-Gruppe in einer Ebene. Die Stickstoff-Stickstoff-Abstände in **2** liegen zwischen denen einer Einfach- und einer Dop-

pelbindung und weisen somit auf Elektronendelokalisierung über den Liganden hin. Entsprechend ist der N2-N3-N4-Winkel mit 111° kleiner als die 120°, die man an einem sp²-N-Zentrum erwarten würde. In **3** ist der N-N-Abstand (1.30 Å) kürzer als die typische Einfachbindungsstrecke, was für eine Elektronendelokalisierung spricht, während der Winkel N2-N3-C25 mit 119° näher am Standardwert für ein sp²-N-Zentrum liegt. Einen weiteren Hinweis auf eine Delokalisierung gibt die C25-N3-Bindungsstrecke von 1.33 Å (vgl. C-N in Pyridin: 1.338 Å). Bei keiner Verbindung bildete sich das sterisch ungünstigere Isomer^[12–17].

Nach 12 h Bestrahlung des Azidadduktes **2** und des Diazoadduktes **3** in einem Quarzgefäß bei Raumtemperatur waren nur Spuren eines durch Stickstoffabspaltung gebildeten Produktes vorhanden. Bei thermischer Belastung zersetzte sich **3** auf unübersichtliche Weise. Die Thermolyse von **2** bei 75 °C hingegen führte unter Abspaltung von Stickstoff schnell und quantitativ (NMR-Spektren) zur Bildung des Diimidokomplexes **4**; die Ausbeute an isoliertem Komplex betrug 43% (Abb. 2). Auch die Struktur des so erhaltenen Materials wurde durch Röntgen-

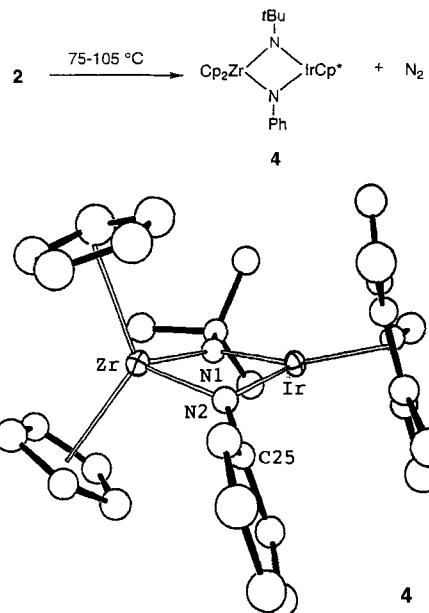
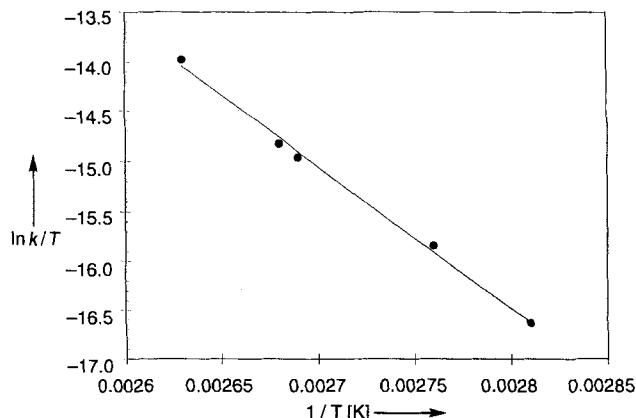


Abb. 2. Bildung von **4** aus **2** sowie ORTEP-Darstellung der Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ir-Zr 2.900(1), Ir-N1 1.977(7), Ir-N2 2.066(7), Zr-N1 2.055(7), Zr-N2 1.985(7); N1-Ir-N2 87.1(3), N1-Zr-N2 87.2(3), Ir-N1-Zr 92.0(3), Ir-N2-Zr 91.4(3).

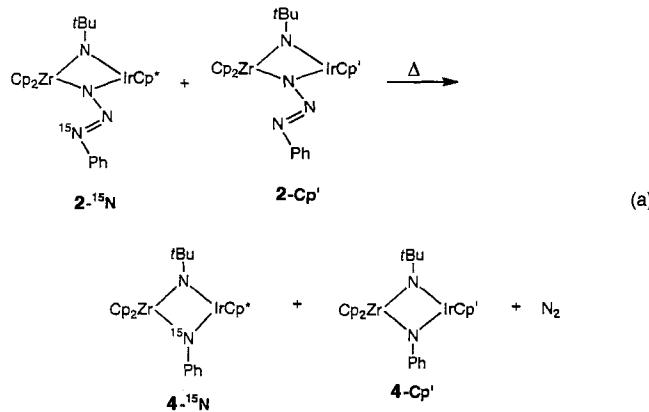
beugung bestimmt; Abbildung 2 zeigt eine ORTEP-Darstellung. Im Gegensatz zum ZrIrN₂-Gerüst in **2** und **3** ist das in **4** leicht abgewinkelt. Die Metall-Stickstoff-Abstände sind in etwa gleich lang und typisch für Komplexe mit verbrückenden Imidoliganden^[2, 18–20].

Die glatte thermische Umwandlung von **2** in **4** bot uns Gelegenheit, den Mechanismus dieser Reaktion, die unter Abspaltung von Stickstoff verläuft, zu untersuchen. Die Kinetik der N₂-Abspaltung aus **2** wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie im Temperaturbereich von 75–105 °C bestimmt. Das Geschwindigkeitsgesetz war bei allen Temperaturen erster Ordnung. Die Auftragung von ln k/T gegen 1/T (Abb. 3) ergab folgende Aktivierungsparameter der Thermolyse: $\Delta H^\ddagger = 121 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = 0 \pm 8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Die Aktivierungsentropie weist darauf hin, daß sich die Spannung im Übergangszustand nur

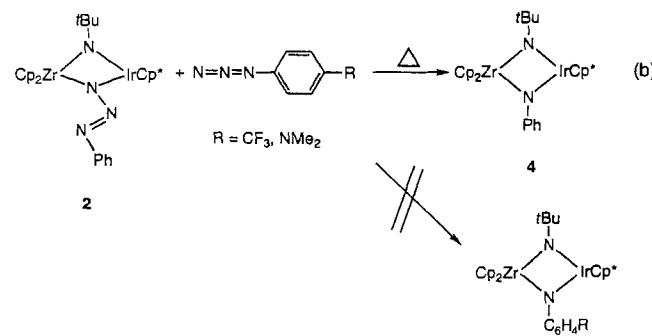
Abb. 3. Eyring-Diagramm der Stickstoffabspaltung aus **2** unter Bildung von **4**.

unwesentlich ändert, und stimmt mit den Ergebnissen der Markierungsexperimente dahingehend überein, wonach die Abspaltung von PhN_3 unwahrscheinlich ist. Komplex **2** mit einer ^{15}N -Markierung am phenylständigen Stickstoffatom wurde ausgehend vom Zr-Ir-Komplex **1** durch Umsetzung mit $\text{Ph}-^{15}\text{N}=\text{N}=\text{N}$ hergestellt. Bei der Thermolyse wurde ausschließlich der entsprechend isotopenmarkierte Arylimidokomplex **4-¹⁵N** erhalten; es gab keinerlei Hinweis auf unmarkiertes **4**.

Ein Kreuzungsexperiment [Gl. (a)] ergab, daß die Stickstoffabspaltung ohne Fragmentierung des Heterodimetallkerns



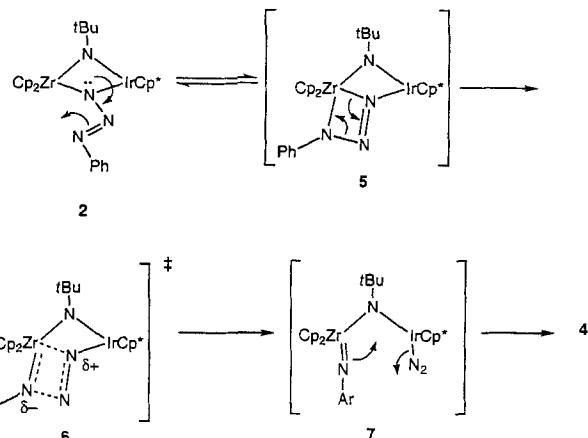
erfolgt. Die Thermolyse einer Mischung aus **2-¹⁵N** und **2-Cp'** ($\text{Cp}' = \text{EtMe}_2\text{Cp}$) führte zu **4-¹⁵N** und **4-Cp'**, nicht jedoch zu den Kreuzprodukten (**4-Cp'-¹⁵N** oder **4**)^[21]. Die Möglichkeit einer reversiblen Abspaltung von RN_3 aus dem Addukt **2** wurde durch Zugabe von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$ oder $p\text{-NMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$ im Überschuß zu Lösungen von **2** untersucht [Gl. (b)]. Dabei



wurde ausschließlich **4** gebildet; bei Temperaturen bis 75°C konnte kein Austauschprodukt nachgewiesen werden.

Um den Einfluß der Elektronendichte auf die N_2 -Abspaltung zu untersuchen, haben wir die Zersetzungsgeschwindigkeit von ArN_3 -Komplexen, bei denen der *para*-Substituent der Arylgruppe variiert wurde, gemessen. Aus diesen Daten ergab sich eine lineare Hammett-Beziehung und ein ρ -Wert von +0.4. Elektronenziehende Substituenten erhöhen demnach die Reaktionsgeschwindigkeit in geringem Maße. Dies ist insofern überraschend, als wir erwartet hatten, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion das phenylsubstituierte Azidstickstoffatom am Zirconiumzentrum nucleophil angreift.

Schema 1 zeigt den Gesamtmechanismus, der am besten mit unseren Beobachtungen übereinstimmt. Da sich die N-Ph -Gruppe im Ausgangsmaterial in unmittelbarer Nähe zum Zr-Zentrum befindet, schlagen wir (wie anfangs angenommen) die

Schema 1. Möglicher Mechanismus der Stickstoffabspaltung aus **2** unter Bildung von **4**.

Bildung der Zr-N-Bindung durch einen nucleophilen Angriff des N-Atoms am Zr-Zentrum als ersten Schritt der Reaktion vor. Um jedoch dem Einfluß der Arylsubstituenten Rechnung zu tragen, gehen wir davon aus, daß dieser Schritt schnell und reversibel, eventuell über eine relativ niedrige Energiebarriere abläuft und zum Zwischenprodukt **5** führt. Der zweite Schritt der Reaktion, der geschwindigkeitsbestimmend ist und den Übergangszustand **6** durchläuft, ist die Spaltung der Zr-N- und N-N-Bindung unter Bildung der Zwischenverbindung **7**. Dieses Molekül spaltet dann schnell Stickstoff ab, und der Ring schließt sich wieder, so daß letztendlich das Produkt **4** entsteht. Wie gezeigt, wird die negative Partialladung am Arylstickstoffatom im Übergangszustand **6** durch elektronische Effekte stabilisiert.

Experimentelles

Die experimentellen Arbeiten wurden durchgeführt wie kürzlich beschrieben [9]. Phenylazid [22] und **1** [8, 9], wurden nach Literaturvorschriften hergestellt; alle anderen Reagenzien wurden käuflich erworben.

2: PhN_3 (34.8 mg, 0.293 mol) in 3 mL Toluol wurde zu einer Lösung von **1** (201 mg, 0.325 mol) in 5 mL Toluol gegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag nach Dunkelgrün auftrat. Dunkelgrünes **2** (162 mg, 120 mmol, 75%) wurde bei -30°C direkt aus der Reaktionslösung kristallisiert. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 1.69$ (s, 9 H), 1.80 (s, 15 H), 5.76 (s, 10 H), 6.92 (t, $J = 7.33$ Hz, 1 H), 7.26 (t, $J = 7.25$ Hz, 2 H), 7.60 (m, 2 H); $^{13}\text{C}(\text{H})\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 10.7$, 35.9, 71.1, 90.8, 108.7, 120.9, 122.4, 129.2, 156.0; IR ($[\text{D}_6]\text{THF}$): $\tilde{\nu} = 3419$ (br), 2917, 1590, 1477, 1376, 1343, 1229, 1182, 787, 673 cm^{-1} ; Anal. ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{IrN}_4\text{Zr}$: C 48.75, H 5.32, N 7.58; gef.: C 48.43, H 5.35, N 7.20.

3: Ethyldiazoacetat (21.9 μL , 0.208 mol) in 5 mL Toluol wurde zu einer Lösung von **1** (110 mg, 0.177 mol) in 15 mL Toluol gegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag

nach Dunkelgrün auftrat. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum auf etwa 2 mL konzentriert und dunkelgrünes 3 (77 mg, 0.105 mol, 59%) bei -30°C auskristallisiert. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 1.30$ (t, $J = 7.12 \text{ Hz}$, 3 H), 1.47 (s, 15 H), 1.50 (s, 9 H), 4.49 (q, $J = 7.12 \text{ Hz}$, 2 H), 5.61 (s, 10 H), 7.29 (s, 1 H); $^{13}\text{C}(\text{H})\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 9.9, 15.1, 35.3, 59.0, 69.9, 91.0, 107.5, 121.0, 166.2$; IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3103, 2996, 1674, 1425, 1479, 1338, 1116, 1022, 788, 694, 553 \text{ cm}^{-1}$; Anal. ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_3\text{O}_2\text{IrZr}$: C 45.81, H 5.49, N 5.72; gef.: C 45.67, H 5.43, N 5.68.

4: Komplex 2 (159 mg, 0.215 mol) wurde in 15 mL Toluol gelöst und in ein luftdichtes Reaktionsgefäß überführt. Die Lösung wurde eine Woche auf 75°C erhitzt und danach die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wurde aus Hexan umkristallisiert, wobei dunkelgrünes 4 (66 mg, 0.093 mmol, 43%) anfiel. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 1.53$ (s, 15 H), 1.70 (s, 9 H), 5.62 (s, 10 H), 6.75 (m, 1 H), 6.81 (m, 2 H), 7.18 (m, 2 H); $^{13}\text{C}(\text{H})\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 11.0, 36.1, 68.9, 88.6, 109.5, 120.0, 125.3, 128.3, 167.9$; IR ($[\text{D}_6]\text{THF}$): $\tilde{\nu} = 3103, 3062, 2967, 2912, 1584, 1482, 1379, 1352, 1284, 800, 691 \text{ cm}^{-1}$; HRMS (EI): m/z ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{IrN}_2\text{Zr}$ 710.1790 (M^+); gef. 710.1782 (M^+).

Eingegangen am 30. August 1995 [Z 8355]

Stichworte: Diazoverbindungen · Iridiumverbindungen · Komplexe mit Imidoliganden · Zirconiumverbindungen

- [1] D. E. Wigley, *Prog. Inorg. Chem.* Vol. 42 (Hrsg.: K. D. Karlin), Wiley, New York, 1994, S. 239.
- [2] W. A. Nugent, B. L. Haymore, *Coord. Chem. Rev.* 1980, 31, 123.
- [3] S. Cenini, G. L. Monica, *Inorg. Chim. Acta* 1976, 18, 279.
- [4] R. S. P. Coutts, J. R. Surtees, *Aust. J. Chem.* 1966, 19, 387.
- [5] W. A. Herrmann, B. Menjon, E. Herdtweck, *Organometallics* 1991, 10, 2134.
- [6] G. Proulx, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 6382.
- [7] M. G. Fickes, W. M. Davis, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 6384.
- [8] A. M. Baranger, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 7890.
- [9] A. M. Baranger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 3822.
- [10] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] Ein Gutachter äußerte Bedenken hinsichtlich einiger Schwierigkeiten, mit denen wir beim Lösen der Struktur des Komplexes 2 konfrontiert wurden. Deshalb haben wir nach Erhalt des begutachteten Manuskriptes erneut eine Strukturanalyse durchgeführt. Ein Cyclopentadienyl-Ligand ist fehlgeordnet. Als eine Alternative zu der Lösungsmethode in der ersten Version unseres Manuskriptes (B_{10} konstant, verfeinerte Besetzungszahlen), haben wir die neue Struktur mit neun Kohlenstoffatomen gelöst, die insgesamt eine Besetzungszahl von 5.0 für die Kohlenstoffatome ergaben. Bei der neuen Analyse wurden die Metallatome und alle vier Stickstoffatome anisotrop verfeinert. Wir konnten jedoch die Kohlenstoffatome des Komplexes nicht mit anisotropen thermischen Parametern verfeinern, da diese stets zu Lösungen führten, in denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome nichtpositive, eindeutige thermische Tensoren aufwiesen. Eine nähere Betrachtung der Daten ergab, daß es im Datensatz viele Reflexe sowohl geringer als auch starker Intensität gab, bei denen F_o bedeutend größer war als F_{ber} , was für ein kleineres Problem unbekannter Natur im Datensatz sprach. Die 29 Reflexe mit der schlechtesten Übereinstimmung zwischen F_o und F_{ber} blieben bei der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unberücksichtigt. Mit diesen Korrekturen wurde die Struktur verfeinert auf $R = 0.037$, $wR = 0.039$ und $\text{GOF} = 1.29$. Wir haben mit Prof. K. N. Raymond die Verlässlichkeit der Struktur diskutiert. Sowohl er als auch Dr. Hollander sind der Meinung, daß die metrischen Endparameter mit einigen kleineren Fehlern behaftet sein können, daß jedoch eine falsche Verknüpfung der Atome sehr unwahrscheinlich ist.
- [12] In Lit. [13–20] sind repräsentative Beispiele für strukturell charakterisierte Komplexe mit Organodiazoliganden und Metall-Metall-Brücken aufgeführt.
- [13] R. K. Minhas, J. J. H. Edema, S. Gambarotta, A. Meetsma, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6710.
- [14] G. M. Arvanitis, J. Smegal, I. Meier, A. C. C. Wong, J. Schwartz, D. Van Engen, *Organometallics* 1989, 8, 2717.
- [15] M. D. Curtis, L. Messerle, J. J. D'Errico, W. M. Butler, M. S. Hay, *Organometallics* 1986, 5, 2283.
- [16] M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, A. L. Ratermann, *Inorg. Chem.* 1984, 23, 2303.
- [17] W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 1983, 250, 319.
- [18] W. A. Nugent, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* 1979, 18, 2030.
- [19] D. A. Dobbs, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 3836.
- [20] M. K. Kolel-Veetil, M. Rahim, A. J. Edwards, A. L. Rheingold, K. J. Ahmed, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 3877.
- [21] Die Produkte wurden $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert.
- [22] P. A. S. Smith, J. H. Boyer, *Org. Synth.* 1951, 31, 14.

π -Dimere von Oligopyrrol-Radikalkationen mit Phenyl-Endgruppen **

J. A. E. H. van Haare, L. Groenendaal, E. E. Havinga, R. A. J. Janssen* und E. W. Meijer

Die elektrische Leitfähigkeit dotierter Polymere mit konjugiertem π -Elektronensystem wird durch deren Redoxzustände bestimmt. Ein Teil der Leitfähigkeit konnte als Wanderung von Polaronen (Radikalkationen) und Bipolaronen (Dikationen) entlang der konjugierten Kette erklärt werden^[1]. Zum generellen Verständnis der elektronischen Strukturen und Redoxzustände (halb)leitender Polymere haben Untersuchungen an definierten Oligomeren mit konjugiertem π -Elektronensystem beigetragen. Mit diesen Verbindungen ist es möglich, funktionelle Eigenschaften in Abhängigkeit von der effektiven Länge des konjugierten π -Elektronensystems zu erforschen^[2–7]. In den letzten Jahren wurden zahlreiche Untersuchungen zu den Redoxzuständen von Oligothiophenen angestellt^[2–5], die zeigten, daß neben den erwähnten Radikalkationen und Dikationen auch spinlose π -Dimere von Radikalkationen auftreten können^[3–5]. Solche intermolekularen π -Dimere von Radikalkationen wurden als Alternative zu den diamagnetischen Bipolaronen vorgeschlagen, um die schwachen ESR-Signale hochoxidiert Polythiophene zu erklären^[3–5]. Obwohl viele organische Radikalkationen in Lösung π -Komplexe bilden, ist über die Dimerisierung anderer Oligomere mit konjugiertem π -Elektronensystem als der Oligothiophene nie berichtet worden. Die Verfügbarkeit definierter Oligopyrrole^[8] ermöglicht nun eine derartige Untersuchung an einem der interessantesten leitenden Polymere, dem Polypyrrrol.

α -Oligopyrrole mit Phenyl-Endgruppen (PhPy_nPh , $n = 2, 3, 4$) zeigen zwei chemisch reversible Einelektronen-Oxidationswellen (Tabelle 1)^[9]. Die chemische Stabilität der ersten beiden Oxidationsstufen wurde in 0.1 M Lösung von NBu_4PF_6 in CH_2Cl_2 bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} und einer Oligomerkonzentration von $c = 0.1$ bis 1.0 mM gegen SCE gemessen und intern gegen Fc/Fc^+ kalibriert. [b] Die Übergänge der Redoxzustände sind folgendermaßen bezeichnet: N für das neutrale Oligomer, M1 und M2 für das Radikalkation des Monomers, D1 und D2 für das Dimer des Radikalkations sowie DC für das Dikation. [c] Zweit- und Dritteinträge gehören zu verschiedenen Schwingungszuständen derselben elektronischen Übergangs.

Tabelle 1. Elektrochemische Daten [a] und Energien der optischen Übergänge [b] der Redoxzustände von PhPy_nPh -Oligopyrrolen.

	$n = 2$ E [eV]	$n = 3$ E [eV]	$n = 4$ E [eV]
E^0	0.37	0.13	0.01
E^0_2	1.05	0.60	0.37
N	3.05	2.89	2.78
M1 [c]	1.60, 1.79	1.32	1.13
M2	2.55	2.26	2.10
D1	1.91	1.65	1.39
D2	2.86	2.63	2.42
DC [c]	2.21, 2.34	1.88, 2.05, (2.23)	1.58, 1.70, (1.88)

[a] Die Potentiale wurden in 0.1 M Lösung von NBu_4PF_6 in CH_2Cl_2 bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} und einer Oligomerkonzentration von $c = 0.1$ bis 1.0 mM gegen SCE gemessen und intern gegen Fc/Fc^+ kalibriert. [b] Die Übergänge der Redoxzustände sind folgendermaßen bezeichnet: N für das neutrale Oligomer, M1 und M2 für das Radikalkation des Monomers, D1 und D2 für das Dimer des Radikalkations sowie DC für das Dikation. [c] Zweit- und Dritteinträge gehören zu verschiedenen Schwingungszuständen derselben elektronischen Übergangs.

[*] Dr. R. A. J. Janssen, L. Groenendaal, Dr. E. E. Havinga^[1,2],

J. A. E. H. van Haare, Prof. E. W. Meijer
Laboratory of Organic Chemistry, Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513, NL-5600 MB Eindhoven (Niederlande)
Telefax: Int. +40/2 45 10 36
E-mail: tgtrj@chem.tue.nl

[+] Außerdem bei Philips Research Laboratories, Eindhoven

[**] Wir danken Prof. Dr. P. Bäuerle und Dr. S. Scheib, Universität Würzburg, für die spektroelektrochemische Zelle, die für diese Untersuchung eingesetzt wurde. Philips Research danken wir für eine unbegrenzte Projektförderung.