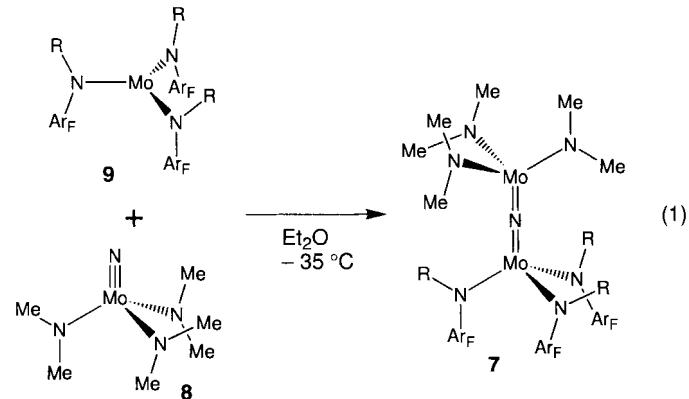


vergierte zu  $R(F)$  [ $I > 2\sigma(I)$ ] = 0.0370 und  $wR$  ( $F^2$  für alle Daten) = 0.1012, GOF = 1.037, Restelektronendichte aus Differenz-Fourier-Dichtekarten + 0.418/- 0.357 e $\text{\AA}^{-3}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-131“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336033; E-mail: tecched@chemcrys.cam.ac.uk).

- [13] M. Stebler, A. Ludi, H.-B. Bürgi, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4743.
- [14] In  $\text{H}_2\text{L}^1$  sind die zwei nichtkoordinierenden Atzomethin-Stickstoffatome von  $(\text{L}^1)^{2-}$  protoniert.
- [15] K. K. Nanda, S. K. Dutta, S. Baitalik, K. Venkatasubramanian, K. Nag, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1239; in  $(\text{HL}^2)^-$  ist eins der zwei nichtkoordinierenden Amin-Stickstoffatome von  $(\text{L}^2)^{2-}$  protoniert.



## Identifizierung verbrückter Intermediate bei N- und P-Transferreaktionen\*\*

Marc J. A. Johnson, P. Mae Lee, Aaron L. Odom, William M. Davis und Christopher C. Cummins\*

Der vollständige Transfer eines Stickstoffatoms von einem Metallzentrum auf ein anderes ist ein hochökonomischer Dreielektronen-Redoxprozeß.<sup>[1]</sup> Eine sehr wichtige Reaktion dieser Art ist die Reduktion von  $[\text{NMn}(\text{tp})]$  ( $\text{tp}$  = *meso*-Tetrakis(4-tolyl)porphyrin) mit  $[\text{Cr}(\text{tp})]$  zu  $[\text{Mn}(\text{tp})]$ , wobei  $[\text{NCr}(\text{tp})]$  entsteht.<sup>[1]</sup> Durch kinetische Untersuchungen einiger quasidegenerierter N-Transferreaktionen wurde versucht, die charakteristischen Energieparameter des Atomtransfers zu ermitteln.<sup>[2]</sup> So wurde jede Menge Hinweise auf eine Rolle N-verbrückter Spezies in diesen Transfers gesammelt, doch konnten bis heute keine derartigen Intermediate charakterisiert werden.<sup>[2]</sup>

Kürzlich wurde gezeigt,<sup>[3]</sup> daß der Molybdän(III)-Komplex **1**<sup>[3–7]</sup> aus dem Nitridokomplex **2**<sup>[8]</sup> das Stickstoffatom abspaltet, wobei **3**<sup>[3, 7]</sup> und (unter Argon) 0.5 Äquivalente **4**<sup>[9, 10]</sup> oder (unter 1 atm  $\text{N}_2$ ) hauptsächlich **2** entstehen. Die Pro-

$[\text{Mo}(\text{NRAr})_3]$  **1**,  $\text{R} = \text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$ ,  $\text{Ar} = 3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$

$[\text{NMo}(\text{O}t\text{Bu})_3]$  **2**

$[\text{NMo}(\text{NRAr})_3]$  **3**

$[\text{Mo}_2(\text{O}t\text{Bu})_6]$  **4**

$[\text{Mo}(\text{O}t\text{Bu})_3]^+$  **5**

$[(t\text{BuO})_3\text{Mo}(\mu\text{-N})\text{Mo}(\text{NRAr})_3]$  **6**

dute **4** und **2** scheinen sich durch Dimerisierung bzw. unter  $\text{N}_2$ -Spaltung aus zwischenzeitlich auftretendem, nicht nachgewiesenem **5** zu bilden.<sup>[5, 7]</sup> Während des N-Transfers von **2** auf **1** trat eine Blaufärbung der Lösung ein, die auf den intermediär gebildeten Komplex **6** zurückgeführt wurde.<sup>[3]</sup> Hier berichten wir, daß die in einem sehr ähnlichen System, nämlich aus äquimolaren Mengen **8** und **9**, entstehende blaugrüne, N-verbrückte Spezies **7** ( $\text{R} = \text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$ ,  $\text{Ar}_F = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$ ) [Gl. (1)] in To-

luol und Diethylether bei Temperaturen von  $-20^\circ\text{C}$  und darüber relativ stabil ist.

Eine ORTEP-Darstellung der Struktur von **7** ist in Abbildung 1 gezeigt.<sup>[11]</sup> Herausragende Merkmale der Struktur sind die lineare  $\mu$ -Nitridobrücke<sup>[12, 13]</sup> und die dreizählige kristallographische Symmetrie um die Mo-( $\mu\text{-N}$ )-Mo-Achse. Der Fehl-

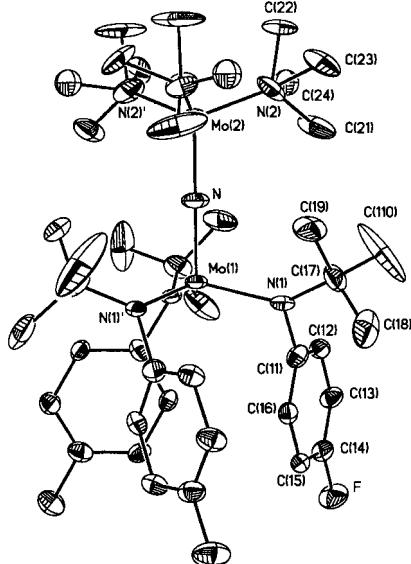


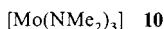
Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **7** im Kristall. Die Fehlordnung der  $\text{NMe}_3$ -Gruppen ist angedeutet (siehe auch Lit. [10] und Text). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{Mo}(1)\text{-N}$  1.82(4),  $\text{Mo}(1)\text{-N}(1)$  1.977(10),  $\text{Mo}(2)\text{-N}$  1.83(4),  $\text{Mo}(2)\text{-N}(2)$  1.969(13),  $\text{N}(2)\text{-C}(22)$  1.36(4),  $\text{N}(2)\text{-C}(24)$  1.39(5),  $\text{N}(2)\text{-C}(21)$  1.42(4),  $\text{N}(2)\text{-C}(23)$  1.50(5);  $\text{N}\text{-Mo}(1)\text{-N}(1)$  103.9(3),  $\text{N}(1)\text{-Mo}(1)\text{-N}(1)$  114.4(2),  $\text{N}\text{-Mo}(2)\text{-N}(2)$  108.9(4),  $\text{N}(2)\text{-Mo}(2)\text{-N}(2)$  110.0(4),  $\text{Mo}(1)\text{-N}\text{-Mo}(2)$  180.0.

ordnung der  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Mo}$ -Einheit bezüglich der dreizähligen Achse wurde durch ein Modell Rechnung getragen, in dem eine Dimethylaminogruppe mit ihrer  $\text{NC}_2$ -Ebene senkrecht zur dreizähligen Moleküalachse angeordnet ist und die anderen beiden parallel.<sup>[11]</sup> Obwohl jedes Molekül **7** zur Punktgruppe  $C_1$  gehört, ergeben sich so drei gleich wahrscheinliche Orientierungen in der Elementarzelle, was zur dreizähligen kristallographischen Symmetrie und zur beobachteten Fehlordnung führt. Daß die Symmetrie von **7**  $C_1$  ist und nicht  $C_3$ , kann einer Jahn-Teller-Verzerrung des  $(1\pi_u)^4(1\pi_g)^3$ -Systems zugeschrieben werden. Obwohl das verbrückende Stickstoffatom symmetrisch zwischen den beiden nichtäquivalenten Mo-Zentren angeordnet zu sein scheint, verbieten es die relativ großen Auslenkungsparameter, dies als gesichert anzusehen.<sup>[11]</sup> Die

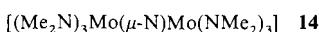
[\*] Prof. C. C. Cummins, M. J. A. Johnson, P. M. Lee, A. L. Odom, Dr. W. M. Davis  
Room 2-227, MIT Department of Chemistry  
Cambridge, MA 02139-4307 (USA)  
Telefax: Int. + 617/253-7030  
E-mail: cummins@mit.edu

[\*\*] C. C. C. dankt der National Science Foundation (CAREER Award CHE-9501992), DuPont (Young Professor Award), der Packard Foundation (Packard Foundation Fellowship), Union Carbide (Innovation Recognition Award) und 3M (Innovation Fund Award) für Unterstützung, M. J. A. J. dem NSERC für ein Graduierten-Forschungsstipendium.

$C_3$ -symmetrische Konformation der  $\text{Mo}(\text{NRAr}_F)_3$ -Einheit in **7** ist mit den Konformationen in bereits beschriebenen  $[\text{XM}(\text{NRAr})_3]$ -Verbindungen identisch,<sup>[6, 14, 15]</sup> die apicale X-Gruppe befindet sich für gewöhnlich in der aus den drei Resten R gebildeten Tasche, und die drei Arylgruppen sind in einer trigonalen Anordnung, die die entgegengesetzte Seite des Komplexes schützt, dicht gepackt. Die Umwandlung von **7** in die vermutete Zwischenstufe **10** und das einen terminale Nitridliganden aufweisende **11** ergibt den vollständigen N-Transfer zwischen den Metallzentren im System **8/9**. Thermische Umsetzungen von **7** werden derzeit untersucht.



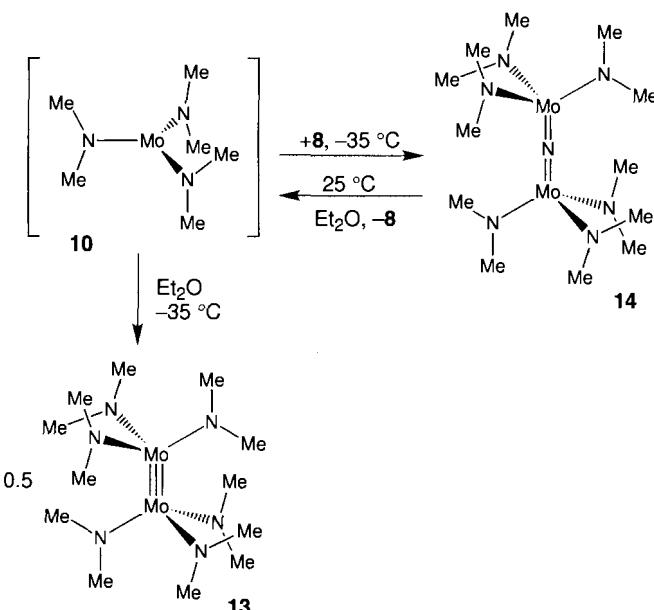
In einem ähnlichen System wurden Belege für einen vollständigen N-Transfer auf folgende Weise erhalten: Ein durch Kühlen einer bei  $28^\circ\text{C}$  hergestellten Mischung aus äquimolaren Mengen an **8** und dem Mo-Komplex **12**<sup>[7]</sup> erhaltener Einkristall



enthält einer Röntgenstrukturanalyse zufolge eine 1:1-Mischung des bekannten Dimers **13**<sup>[16–18]</sup> und des symmetrischen,  $\mu$ -nitridoverbrückten Komplexes **14**. In Abbildung 2 ist eine ORTEP-Darstellung der Struktur von **14** gezeigt.<sup>[19]</sup>

Die Struktur des Dimers **13** ist mit der bereits beschriebenen<sup>[17]</sup> identisch. Faszinierender ist die Struktur der  $\mu$ -nitridoverbrückten Verbindung **14**, die als Produkt der Reaktion des Intermediats **10** mit **8** angesehen werden kann (Schema 1). Das  $\mu$ -N-Atom in **14** befindet sich auf einem kristallographischen Inversionszentrum, was zur Punktgruppe  $C_i$  für **14** führt, wenn man berücksichtigt, daß keine dreizählige kristallographische Achse entlang des linearen Mo-( $\mu$ -N)-Mo-Vektors vorliegt. Die höhersymmetrischen Punktgruppen  $S_6$  und  $D_{3d}$  sollten bei **14** weniger günstig sein, wenn man wie bei **7** das Jahn-Teller-Theorem anwendet, da **14** ebenfalls ein  $(1\pi_u)^4(1\pi_g)^3$ -System ist. Die Mo-( $\mu$ -N)-Abstände in **14** entsprechen ungefähr der Bindungsordnung zwei. Die Molybdänzentren sind pseudotetraedrisch umgeben. Unter chemischen Gesichtspunkten ist **14** wahrscheinlich die beste Quelle für die mutmaßliche Zwischenstufe **10**, da die Spaltung einer jeden der beiden Mo-( $\mu$ -N)-Bindungen **10** und **8** liefern würde. Die Dimerisierung von **10**, in dem das Mo-Zentrum dreifach koordiniert ist, erklärt die Bildung von **13** zusätzlich zu **14** (Schema 1).

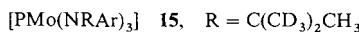
Das  $\mu$ -nitridoverbrückte **14** konnte rein durch Umsetzen von **12** mit zwei Äquivalenten **8** erhalten werden (siehe *Experimentelles*). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **14** in  $\text{C}_7\text{D}_8$  enthält bei  $22^\circ\text{C}$  ein einziges, breites Signal. Die Verbindung reagiert bei



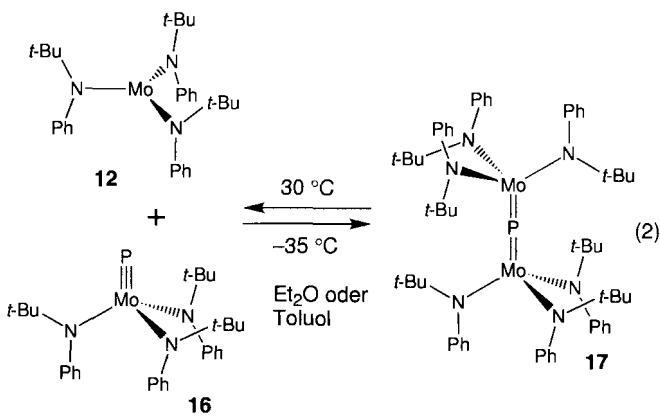
Schema 1. Mögliche Reaktionen unter Beteiligung des postulierten Intermediats **10**.

Röhren unter Stickstoff glatt zu einer Mischung aus dem Dimer **13** und dem Nitridokomplex **8**, wie  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch gezeigt werden konnte (siehe *Experimentelles*).

Vor kurzem sind stabile Komplexe mit terminalem Phosphid-Liganden ( $\text{P}^{3-}$ ) entdeckt worden.<sup>[6, 20, 21]</sup> Man könnte vermuten, daß diese schweren Homologe der Nitridokomplexe für P-Transfers zwischen Metallzentren geeignet sind. Tatsächlich führt das Mischen äquimolarer Mengen **15**<sup>[6]</sup> und **12**<sup>[7]</sup> bei  $25^\circ\text{C}$



in Toluol zu reversiblen P-Transfer, wobei für die im Gleichgewicht stehenden Komplexe **15** und **16** [siehe Gl. (2)]  $^{31}\text{P-NMR}$ -Signale bei  $\delta = 1216$  bzw. 1226 gemessen wurden. Kühlte man eine äquimolare Mischung aus **12** und **16** in Toluol auf  $-35^\circ\text{C}$  [Gl. (2)], tritt ein Farbwechsel von rotbraun nach violett ein, der



sich beim wiederholten Erwärmen und Abkühlen als reversibel erwies. Die violette Farbe schreibt wir dem symmetrischen, phosphidoverbrückten Komplex **17** zu, der isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden konnte (Abb. 3).<sup>[23]</sup>

**17** ist im Kristall  $C_i$ -symmetrisch, was an die Struktur der  $\mu$ -nitridoverbrückten Verbindung **14** erinnert. Tatsächlich paßt die Beschreibung von **14** in vielerlei Hinsicht auch auf **17**. Die

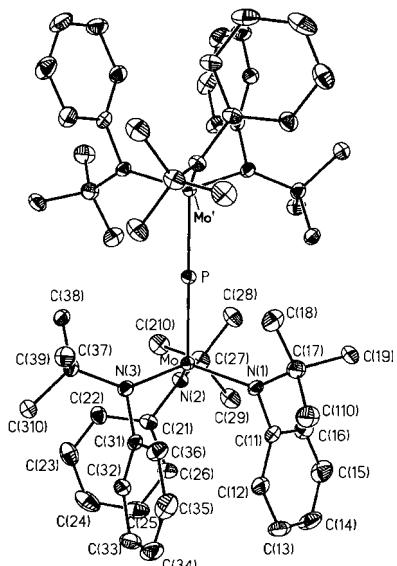


Abb. 3. ORTEP-Darstellung der Struktur von **17** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo-N(1) 1.990(6), Mo-N(2) 1.992(6), Mo-N(3) 1.993(6), Mo-P 2.2430(6); N(1)-Mo-N(2) 113.8(2), N(1)-Mo-N(3) 110.6(2), N(2)-Mo-N(3) 112.4(2), N(1)-Mo-P 106.2(2), N(2)-Mo-P 106.2(2), N(3)-Mo-P 107.2(2), Mo-P-Mo' 180.0.

Stellung der planaren NC<sub>2</sub>-Fragmente relativ zur linearen Mo-( $\mu$ -E)-Mo-Einheit ist in beiden Komplexen sehr ähnlich. Die Molybdänzentren in **17** sind 2.2430(6) Å vom symmetrisch verbrückenden Phosphoratom entfernt. Die Mo-P-Abstände in den Komplexen **15** und **16** dagegen betragen 2.119(4) bzw. 2.111(2) Å. Aus den Mo-P-Abständen in **17** und wegen der wahrscheinlichen Elektronenkonfiguration des Mo-( $\mu$ -P)-Mo-Systems ( $1\pi_u$ )<sup>4</sup>( $1\pi_g$ )<sup>3</sup> folgt für die Mo-P-Bindungen die Bindungsordnung zwei. Metrische Parameter von **17**, die nicht das Phosphoratom betreffen, weisen darauf hin, daß bei der Bildung von **17** aus **12** und **16** kaum Strukturveränderungen auftreten.

Die hier vorgestellten Befunde sprechen dafür, daß N- und P-Transferreaktionen, an denen das Mo<sup>III</sup>/Mo<sup>VI</sup>-Redoxpaar beteiligt ist, über verbrückte Spezies verlaufen. Nun können die Energieparameter dieser Reaktionen untersucht werden. Besonders reizvoll ist die Vorstellung, mit dieser Art von Umsetzungen zu reaktiven Intermediaten wie dem mutmaßlichen Monomer [Mo(NMe<sub>2</sub>)<sub>5</sub>] **10** zu gelangen.

## *Experimentelles*

Allgemeines: Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders vermerkt, in Handschuhkästen unter trockenem Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften von Luft und Feuchtigkeit befreit.

7: 120.7 mg (0.4984 mmol) **8** und 301.3 mg (0.4918 mmol) **9** wurden in fester Form in einem 20-mL-Szintillationsfläschchen gemischt. Zu dieser Mischung wurden unter starkem Rühren bei 28 °C 20 mL Diethylether gegeben. Nach ca. 10 s wurde die entstandene dunkelblaugrüne, homogene Lösung im Gefrierschrank auf –35 °C gekühlt, und im Verlauf von 4 h bildeten sich dunkelgrüne Kristalle und ein Pulver. Der Feststoff wurde durch Filtration über eine gesinterte Glasfritte abgetrennt und im Vakuum getrocknet (309.4 mg, 0.3619 mmol, 73.59%). <sup>2</sup>H-NMR (46 MHz, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, 22 °C):  $\delta$  = 5.49 ( $\Delta\nu_{1/2}$  = 14 Hz). <sup>19</sup>F-NMR (282 MHz, C<sub>D</sub><sub>8</sub>, 22 °C):  $\delta$  = -113.0 ( $\Delta\nu_{1/2}$  = 160 Hz).  $\mu_{\text{eff}}$  (SQUID-Methode, 5–300 K) = 1.56  $\mu_{\text{B}}$ . C,H,N-Analyse: ber. für C<sub>36</sub>H<sub>39</sub>D<sub>18</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>: C 50.58, H 6.72, N 11.47; gef.: C 50.74, H 6.62, N 11.50.

**8:** 2.59 g (7.87 mmol) farblose Nadeln von **2** wurden in 50 mL Toluol aufgeschlämmt. Dazu wurden 1.33 g (5.93 mmol, 0.754 Äquiv.) goldgelbes  $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$  gegeben (und mit 10 mL Toluol nachgespült). Die Reaktionslösung wurde hellorangefarben und war nach weniger als 5 min homogen. Während der nächsten Minuten änderte sich die Farbe zu einem fahlen Gelb. Die Lösung wurde insgesamt 3 h gerührt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) einer Probe enthielt Singulets von  $[\text{Ti}(\text{O}/\text{Bu})_4]$  und **8** bei  $\delta = 1.35$  bzw. 3.29. Die Reaktionslösung wurde bei  $-35^\circ\text{C}$  im Gefrierschrank aufbewahrt, wobei fahlgelbe Kristalle entstanden. Diese wurden durch Filtration über eine gesinterte Glasfritte abgetrennt mit Pentan gewaschen,

und im Vakuum getrocknet (zwei Fraktionen: 1.53 und 0.1576 g, 6.97 mmol, 88.6%). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C): δ = 3.293 (s). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C): δ = 51.19 (q, *J* = 134 Hz). C,H,N-Analyse ber. für C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>Mo: C 29.76, H 7.49, N 23.13; gef.: C 29.44, H 7.50, N 23.02.

9: Weißes  $[\text{Li}(\text{NRAr}_F)(\text{OEt}_2)]$  wurde nach der Vorschrift zur Synthese von  $[\text{Li}(\text{NRAr})(\text{OEt}_2)]$  hergestellt, wobei als Arylamin 4-Fluoranilin statt 3,5-Dimethylanilin verwendet wurde. Eine Lösung von 5.10 g (20.1 mmol, 2.01 Äquiv.)  $[\text{Li}(\text{NRAr}_F)(\text{OEt}_2)]$  in 160 mL Diethylether wurde eingefroren. Während die gefrorene Lösung bei 28 °C auftaute, wurden 4.20 g (10.0 mmol)  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$  [24–26] zugegeben. Die entstandene orangefarbene Suspension wurde gerührt; nach 30 min wechselte die Farbe rasch nach Braun. Während der Reaktion aufgenommene  $^2\text{H}$ -NMR-Spektren wiesen darauf hin, daß die Umsetzung nach 90 min zu 70 und nach 2 h zu mehr als 80% vollständig war. Die Mischung wurde durch Celite filtriert und das Filtrat zur Trockene eingeeengt. Das zurückgebliebene braune Pulver wurde in 12 mL Diethylether gelöst und die Lösung vor der ca. 12stündigen Lagerung bei –35 °C in einem dicht geschlossenen Kolben mit Argon gesättigt. Ein grünstichiges, gelbbraunes Pulver wurde durch Filtration über eine gesinterte Glasfritte isoliert (zwei Fraktionen: 2.16 g, 3.53 mmol, 52.5%). Schmp. 130–132 °C (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23 °C):  $\delta = 68.88$  (sehr breites Singulett, 9H,  $\text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$ ,  $\Delta\nu_{1/2} = 900 \text{ Hz}$ ), 22.75 (br.s, 18H, *meta*- $\text{CH}_3$ ,  $\Delta\nu_{1/2} = 130 \text{ Hz}$ ), –27.31 (sehr breites Singulett, 6H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ ,  $\Delta\nu_{1/2} = 530 \text{ Hz}$ ).  $^2\text{H-NMR}$  (46 MHz,  $\text{Et}_2\text{O}$ , 22 °C):  $\delta = 69.37$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 36 \text{ Hz}$ ).  $^{19}\text{F-NMR}$  (282 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 22 °C):  $\delta = 24.76$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 600 \text{ Hz}$ ).  $\mu_{\text{eff}}$  (Evans' Methode, 300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 21.0 °C) = 3.74  $\mu_\text{B}$ . C,H,N-Analyse: ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{D}_{18}\text{F}_3\text{N}_3\text{Mo}$ : C 58.81, H 6.42, N 6.86; gef. C 58.80, H 6.61, N 6.72.

11: 111.3 mg (0.1817 mmol) dunkelgelbes, pulverförmiges  $[\text{Mo}(\text{NRAr}_F)_3]$  wurden in 5 mL Diethylether gelöst. Zu der klaren, orangefarbenen Lösung wurden 38 mL (0.26 mmol, 1.4 Äquiv.) fahlgelbes Mesitylazid [27] in Substanz gegeben. Die Reaktionslösung nahm schnell eine tiefviolette Farbe an und schäumte ungefähr 15 s stark, wobei sie dunkelgrün wurde. Die Mischung wurde weitere 4 h gerührt und danach das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene dunkelgrüne Feststoff wurde in ca. 8 mL Hexamethylidisiloxan gelöst und die Lösung auf  $-35^\circ\text{C}$  gekühlt. Es bildeten sich feine, gebrochen weiße Kristalle (zwei Fraktionen: 74.3 mg, 0.119 mmol, 65.2%).  $^1\text{H-NMR}$  (499.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $22^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 6.70 (Pseudotriplet, 2H, *meta*), 5.97 (br.d, 2H, *ortho*), 1.36 (s, 3H,  $\text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 160.67 (d,  $J_{\text{C},\text{F}} = 246.0 \text{ Hz, para}$ ), 146.08 (s, *ipso*), 131.50 (d,  $J_{\text{C},\text{F}} = 8.1 \text{ Hz, ortho}$ ), 114.75 (d,  $J_{\text{C},\text{F}} = 21.8 \text{ Hz, meta}$ ), 61.34 (m,  $\text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$ ), 32.68 (s,  $\text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$ ), 32.16 (m,  $\text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 160.67 (dm, *para*), 146.08 (t, *ipso*), 131.50 (d von Pseudotriplet, *ortho*), 114.71 (ddd, *meta*), 61.34 (br.,  $\text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$ ), 32.66 (q,  $\text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$ ), ca. 32.15 (m,  $\text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$ ). C,H,N-Analyse ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{D}_{18}\text{F}_N\text{Mo}$ : C 57.50, H 6.27, N 8.94; gef.: C 57.21, H 6.21, N 8.80.

**14:** Eine dunkelorangebraune Lösung von 101.9 mg (0.1885 mmol) **12** in 2 mL Diethylether wurde bei 28 °C zu einer gelben Lösung von 90.8 mg (0.375 mmol, 1.99 Äquiv.) **8** in 6 mL Diethylether gegeben. Die resultierende dunkelblaugrüne Mischung wurde kräftig gerührt und 30 s mit Argon gespült, bevor der Kolben fest verschlossen, mit Klebeband zusätzlich abgedichtet und bei –35 °C im Gefrierschrank aufbewahrt wurde. Innerhalb mehrerer Stunden bildeten sich am Kolbenboden große schwarze Kristallblöcke; ein orangefarbenes Plättchen von [NMO<sub>2</sub>(*NiBuPh*)<sub>3</sub>] **18** [7] entstand auf einer Seite des Kolbens über der Oberfläche der dunkelblaugrünen Mutterlauge. Die Lösung wurde abdekantiert und der kristalline Rückstand im Vakuum getrocknet. Der Einkristall aus **18** blieb getrennt von den dunklen Blöcken, die wahrscheinlich zum größten Teil aus **14** bestanden (50.1 mg, 0.1864 mmol, 57.1 %); weder **8** noch **13** konnte <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch im isolierten Produkt nachgewiesen werden. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 22 °C): δ = 7.13 (Δ<sub>V,1,2</sub> = 74 Hz). C,H,N-Analyse ber. für C<sub>12</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>: C 30.64, H 7.71, N 20.85; gef.: C 31.69, H 7.38, N 20.79. – Chemische Charakterisierung: Dunkle, glänzende Kristalle von **14** (40.2 mg, 0.0855 mmol) wurden in einen kleinen Kolben gegeben und mit kaltem Diethylether (Schmelztemperatur) versetzt. Der Kolben wurde unter Stickstoff verschlossen. Anschließend ließ man die Lösung unter Röhren auf 28 °C kommen. Die ursprünglich dunkelblaugrüne Lösung nahm im Verlauf von ca. 5 min einen grünen Farbton an und wurde innerhalb von 90 min braun. Nach dieser Zeit wurden die flüchtigen Bestandteile entfernt. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C(<sup>1</sup>H)-NMR-Spektren wiesen auf das Vorliegen von **13** und **8** im Verhältnis von 1:4 hin: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C): δ = 3.42 (br.s, **13**), 3.29 (s, **8**). <sup>13</sup>C(<sup>1</sup>H)-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 40.3 °C): δ = 51.15 (8), 49.72 (br., **13**). Die Spektren enthielten keine Signale, die (*NiBuPh*)-Gruppen hätten zugeordnet werden können.

1:1-Cokristall aus **13** und **14**: 242.1 mg (0.4478 mmol) orangefarbenes **12** und 108.1 mg (0.4464 mmol) fahlgelbes **8** wurden in einem 20-mL-Szintillationsfläschchen gemischt und bei 28 °C mit 6 mL Diethylether versetzt. Die Mischung wurde so lange geschüttelt, bis sie homogen war und eine dunkelblaugrüne Farbe aufwies (ca. 45 s). Anschließend wurde das Fläschchen verschlossen und 5 Tage bei –35 °C aufbewahrt. Es bildeten sich Kristalle mit zwei verschiedenen Morphologien: a) große, klare, fahlorangefarbene, die für **18** charakteristisch sind, und b) kleine dunkelgrüne Blöcke. Ein Kristall des Typs b wurde röntgenographisch untersucht und erwies sich als 1:1-Cokristall aus **13** und **14**.

17: 108.0 mg (0.189 mmol) gelbe Kristalle von **16** und 102.3 mg (0.189 mmol) weinrote Kristalle von **12** [7] wurden zu 10 mL mit Argon gespültem Diethylether in einem 20-mL-Szintillationsfläschchen gegeben; nach erneutem Spülen mit Argon wurde dieses fest verschlossen. Die Mischung wurde auf 28 °C erwärmt, um vollständig

ständiges Lösen der Komplexe sicherzustellen. Anschließend wurde das Fläschchen bei  $-35^{\circ}\text{C}$  im Gefrierschrank aufbewahrt, wobei die Lösung intensiv violett wurde. Innerhalb mehrerer Stunden bildeten sich Kristalle von dunkelviolettem 17 (158.9 mg, 75.6%). Für eine Röntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle wurden durch Umkristallisieren aus argongespültem Diethylether in einem isolierten Kolben beim langsamen Abkühlen auf  $-35^{\circ}\text{C}$  erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $-40^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 14.20$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 75$  Hz, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 13.95 ( $\Delta\nu_{1/2} = 35$  Hz, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 8.95 ( $\Delta\nu_{1/2} = 17$  Hz, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 8.65 ( $\Delta\nu_{1/2} = 36$  Hz, 54H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 6.10 ( $\Delta\nu_{1/2} = 21$  Hz, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.84 ( $\Delta\nu_{1/2} = 36$  Hz, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).  $\mu_{\text{eff}}$  (Evans' Methode, 300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $-76^{\circ}\text{C}$ ) = 2.08, (SQUID-Methode, 5–300 K) = 1.75  $\mu_{\text{B}}$ .

Eingegangen am 27. Juni 1996 [Z 9263]

**Stichworte:** Atomtransferreaktionen • Molybdän • N-Liganden • P-Liganden

- [1] L. K. Woo, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1125.
- [2] L. K. Woo, J. G. Goll, D. J. Czapla, J. A. Hays, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8478.
- [3] C. E. Laplaza, A. R. Johnson, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 709.
- [4] C. E. Laplaza, A. L. Odom, W. M. Davis, C. C. Cummins, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4999.
- [5] C. E. Laplaza, C. C. Cummins, *Science* **1995**, *268*, 861.
- [6] C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2042.
- [7] C. E. Laplaza, M. J. A. Johnson, J. Peters, A. L. Odom, E. Kim, C. C. Cummins, G. N. George, I. J. Pickering, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8623.
- [8] D. M.-T. Chan, M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, N. S. Marchant, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4170.
- [9] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, C. A. Murillo, W. W. Reichert, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1801.
- [10] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Oxford University Press, New York, 1993.
- [11] Strukturanalyse von 7: Kristalle einer Fraktion, die aus Diethylether erhalten worden war, wurden mit Paratone-N-Öl (Exxon) bedeckt. Ein schwarzes Parallelepiped mit den ungefähren Abmessungen  $0.40 \times 0.40 \times 0.12$  mm wurde zur Strukturanalyse ausgewählt. Kristalldaten:  $a = 16.0996(10)$ ,  $c = 13.5646(9)$  Å,  $V = 3044.9(3)$  Å $^3$ ,  $Z = 3$ , Raumgruppe  $R\bar{3}$ ,  $\mu = 1.369$  mm $^{-1}$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.369$  g cm $^{-3}$ ,  $F(000) = 1299$ . Datensammlung auf einem Siemens-Platten-goniometer mit einem CCD-Detektor bei 188(2) K, Mo $K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å); 4238 Reflexe wurden im Bereich  $-17 \leq h \leq 16$ ,  $-17 \leq k \leq 17$  und  $-8 \leq l \leq 15$  gesammelt, von denen 1604 unabhängig waren ( $R_{\text{int.}} = 0.1218$ ). Der Auslöschkoeffizient betrug 0.0029(6). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden und Standard-Differenz-Fourier-Techniken gelöst. Die Kleinstes-Quadrat-Verfeinerung, basierend auf  $F^2$ , konvergierte bei  $R_1 = 0.0692$  und  $wR_2 = 0.1741$ ; GOF = 1.210, basierend auf  $I > 2\sigma(I)$ . Die Dimethylaminosubstituenten weisen eine Rotationsfehlordnung auf. Die Verfeinerung der Besetzungszahlen lieferte Werte nahe 0.67 und 0.33 für die  $\text{C}_3\text{N}$ -Ebene ungefähr parallel bzw. senkrecht zur dreizähligen kristallographischen Achse. Für die abschließende Verfeinerung wurden diese Besetzungszahlen verwendet. Alle Nichtwasserstoffatome, ausgenommen die, die an der Fehlordnung beteiligt sind ( $\text{C}(21)-\text{C}(24)$ ), wurden anisotrop verfeinert, und die Wasserstoffatome wurden auf berechnete Lagen positioniert ( $d(\text{C}-\text{H}) = 0.96$  Å). Die maximale/minimale Restelektronendichte in der letzten Differenzkarte betrug 0.992/–0.966 e Å $^{-3}$  [28].
- [12] F. Weller, W. Liebelt, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *484*, 124.
- [13] T. Godemeyer, F. Weller, K. Dehnicke, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *554*, 92.
- [14] A. R. Johnson, P. W. Wanandi, C. C. Cummins, W. M. Davis, *Organometallics* **1994**, *13*, 2907.
- [15] C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Organometallics* **1995**, *14*, 577.
- [16] M. H. Chisholm, W. Reichert, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1249.
- [17] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, B. A. Frenz, W. W. Reichert, L. W. Shive, B. R. Stults, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4469.
- [18] M. H. Chisholm, D. A. Haitko, C. A. Murillo, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 51.
- [19] Strukturanalyse eines Cokristalls aus 13 und 14: Kristallauswahl, Datensammlung und Strukturlösung analog wie bei 7, ungefähre Kristallabmessungen  $0.44 \times 0.35 \times 0.18$  mm,  $T = 149(2)$  K. Kristalldaten:  $a = 8.4348(6)$ ,  $b = 8.4876(6)$ ,  $c = 14.9795(11)$  Å,  $\alpha = 102.791(2)$ ,  $\beta = 92.055(2)$ ,  $\gamma = 97.331(2)$ °,  $V = 1034.96(13)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $\mu = 1.215$  mm $^{-1}$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.487$  g cm $^{-3}$ ,  $F(000) = 475$ . 4271 Reflexe wurden im Bereich  $-9 \leq h \leq 9$ ,  $-9 \leq k \leq 9$  und  $-9 \leq l \leq 16$  gesammelt, von denen 2922 unabhängig waren ( $R_{\text{int.}} = 0.0471$ ). Verwendete Korrekturen: Lorentz, Polarisation und Absorption (semiempirisch,  $T_{\text{max}}$  und  $T_{\text{min}}$  betragen 0.1980 bzw. 0.1469).  $R_1 = 0.0671$ ,  $wR_2 = 0.1419$ ; GOF = 1.238, basierend auf  $I > 2\sigma(I)$ . Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome auf berechnete Lagen positioniert ( $d(\text{C}-\text{H}) = 0.96$  Å). Die maximale/minimale Restelektronendichte in der letzten Differenzkarte betrug 2.286/–0.934 e Å $^{-3}$  [28].

- [20] N. Zanetti, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2044.
- [21] M. Scheer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2151; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1997.
- [22] M. C. Fermin, J. W. Ho, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6033.
- [23] Strukturanalyse von 17: Kristallauswahl, Datensammlung und Strukturlösung analog wie bei 7, ungefähre Kristallabmessungen  $0.40 \times 0.25 \times 0.20$  mm,  $T = 205(2)$  K. Kristalldaten:  $a = 15.5200(9)$ ,  $b = 10.5063(6)$ ,  $c = 19.0840(11)$  Å,  $\beta = 103.2180(10)$ °,  $V = 3029.4(3)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ , Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $\mu = 0.480$  mm $^{-1}$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.219$  g cm $^{-3}$ ,  $F(000) = 1170$ . 11621 Reflexe wurden im Bereich  $-17 \leq h \leq 15$ ,  $-11 \leq k \leq 11$  und  $-21 \leq l \leq 20$  gesammelt, von denen 4331 unabhängig waren ( $R_{\text{int.}} = 0.0434$ ). Verwendete Korrekturen: Lorentz, Polarisation, Extinktion (0.0045(12)) und Absorption (semiempirisch,  $T_{\text{max}}$  und  $T_{\text{min}}$  betragen 0.1766 bzw. 0.1342).  $R_1 = 0.0756$ ,  $wR_2 = 0.2121$ ; GOF = 1.177, basierend auf  $I > 2\sigma(I)$ . Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome auf berechnete Lagen positioniert ( $d(\text{C}-\text{H}) = 0.96$  Å). Die maximale/minimale Restelektronendichte in der letzten Differenzkarte betrug 3.079/–0.437 e Å $^{-3}$  [28].
- [24] J. R. Dilworth, J. Zubietta, *Inorg. Synth.* **1986**, *24*, 193.
- [25] R. Poli, H. D. Mui, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2446.
- [26] P. Hofacker, C. Friebel, K. Dehnicke, P. Bäuml, W. Hiller, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1161.
- [27] I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2330.
- [28] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-405951 (17), -405952 (7) und -405953 (13'14'-Cokristall) angefordert werden.

## Herstellung und Isolierung eines Homodimers aus CdSe-Nanokristallen\*\*

Xiaogang Peng, Troy E. Wilson, A. Paul Alivisatos\* und Peter G. Schultz\*

Anorganische Nanokristalle bieten eine Möglichkeit, die Entwicklung grundlegender Eigenschaften auf dem Weg von isolierten Atomen zu voluminösen Feststoffen zu verfolgen.<sup>[1]</sup> In jüngster Zeit wurden nicht nur isolierte Nanoteilchen, sondern auch Systeme gekoppelter Quantenpunkte untersucht.<sup>[2–6]</sup> Für das Verständnis des kollektiven Verhaltens verknüpfter Nanoteilchen sind verlässliche Synthesemethoden zur Aggregation und Organisation ligandenstabilisierter Nanoteilchen Voraussetzung. Einige Methoden zur Organisation anorganischer Nanoteilchen wurden beschrieben, z. B. die Herstellung cokolloider Suspensionen,<sup>[3]</sup> die chemische Kupplung,<sup>[4]</sup> die Verwendung organischer Monoschichten<sup>[5]</sup> und die Kristallisation.<sup>[6]</sup> Wir haben naßchemische Verfahren zur Synthese und Charakterisierung von Metall- und Halbleiter-Nanoteilchen mit Strukturen höherer Ordnung untersucht und beschreiben hier die Herstellung

[\*] Prof. Dr. A. P. Alivisatos, Dr. X. Peng

Department of Chemistry  
University of California  
und

Molecular Design Institute  
Lawrence Berkeley National Laboratory  
Berkeley, CA 94720 (USA)  
Telesfax: Int. + 510/642-6911

Prof. Dr. P. G. Schultz, T. E. Wilson  
Howard Hughes Medical Institute  
Department of Chemistry  
University of California  
Berkeley, CA 94710 (USA)

[\*\*] Wir danken den Mitarbeitern des Robert Ogg Electron Microscopy Laboratory der University of California, Berkeley. Diese Arbeit wurde gefördert vom Office of Naval Research (No. N00014-95-F-0099) und vom Direktor des Office of Energy Research, Office of Basic Energy Research, Division of Materials Sciences des U. S. Department of Energy (No. DE-AC03-76SF00098). P. G. S. ist Mitarbeiter des Howard Hughes Medical Institute. T. E. W. dankt dem Howard Hughes Medical Institute und der Fannie and John Hertz Foundation für Promotionsstipendien.