

Abb. 3. Verlauf von χT gegen T für **1** (●) und **2** (□) in einem magnetischen Feld von 5000 G.

des Elektronentransfers durch Variation der Gegenionen zu steuern.

Experimentelles

[Mn(cth)Cl₂] wurde aus [(NEt₄)₂MnCl₄] (5 mmol) und cth (6 mmol) in Acetonitril (30 mL) hergestellt. Die Umsetzung zwischen dtbcat (1 mmol) und [Mn(cth)Cl₂] (1 Äquiv.) in basischem Methanol (30 mL) unter Inertgas führte zu [Mn(cth)(dtbcat)]. Kristalle von **1** wurden durch Zugabe einer mit Luft gesättigten Lösung von NaBPh₄ in Methanol erhalten und **2** durch Mischen einer Lösung des Mangankomplexes in Methanol mit einer Lösung von NaClO₄ in Wasser. Nach Entfernung des Schutzgases wurde die erhaltene Suspension noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Komplexe **1** und **2** wurden in 80 bzw. 70% Ausbeute erhalten.

Eingegangen am 7. Oktober 1997,
veränderte Fassung am 17. Juni 1998 [Z11008]

Stichwörter: Mangan • Magnetische Eigenschaften • O-Li-ganden • Tautomerie

- [1] C. G. Pierpont, C. W. Lange, *Progr. Coord. Chem.* **1993**, *41*, 381.
- [2] P. Gütlisch, A. Dei, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2734.
- [3] D. M. Adams, A. Dei, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8221.
- [4] P. Gütlisch, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024.
- [5] O. Kahn, C. Jay-Martinez, *Science* **1998**, *279*, 44.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **1**: MnBC_{35.5}H₇₂N₄O_{3.5}, $M_r = 916.92$, Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, Kristallabmessungen $0.3 \times 0.2 \times 0.5$ mm³, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 11.225(2)$, $b = 11.545(1)$, $c = 21.800(2)$ Å, $\alpha = 83.64(1)$, $\beta = 77.78(1)$, $\gamma = 76.99(1)^\circ$, $Z = 2$, $V = 2684(2)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.134$ g cm⁻³. Bei 293 K waren von 5346 gemessenen Reflexen 5021 unabhängig. $R1 = 0.0663$, $wR2 = 0.1715$ ($I > 2\sigma I$). Die Wasserstoffatome wurden auf den berechneten Positionen als fixierte Beiträge mit den isotropen thermischen Parametern $B(H) = 1.2 B_{\text{aq}}(C)$ behandelt. Absorptionskorrekturen wurden auf der Basis eines ψ -Scan durchgeführt, wobei kein Abfall beobachtet wurde. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur(en) wurden als „supplementary publication no. CCDC-100691“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [7] A. S. Attia, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1172.
- [8] A. S. Attia, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6184.
- [9] C. Benelli, A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *163*, 99.
- [10] C. Benelli, A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1476.
- [11] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [12] C. Benelli, A. Dei, D. Gatteschi, H. Gudel, L. Pardi, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3089.
- [13] A. Dei, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5730.
- [14] Es ist bemerkenswert, daß die chemische Reaktivität dieses Komplexes gegenüber Disauerstoff so stark vom Lösungsmittel abhängt. Lösungen in polaren Lösungsmitteln, in denen die Brenzcatechin-Dianion-Form vorherrscht, sind mehrere Tage stabil, während der Komplex in unpolaren Lösungsmitteln, in denen die Semichinon-Anion-Form vorherrscht, rasch oxidiert wird ($t_{1/2} = 30$ min in Acetonitril). Bei den Reaktionsprodukten handelt es sich um Oxidomere des tetraazamacrocyclischen Mangankomplexes und dem dtb-Chinon (60%), sowie um die Oxidationsprodukte der Diolsplaltung, 3,5-Bis(1,2-dimethylethyl)-2H-pyranon (36%) und 4,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-2H-pyranon (4%).
- [15] A. Dei, D. Gatteschi, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198–200*, 813.

Nb^{II}-Cluster-vermittelte Stickstoffabspaltung aus Pyrrol und Fragmentierung von tmeda**

Maryam Tayebani, Sandro Gambarotta* und Glenn P. A. Yap

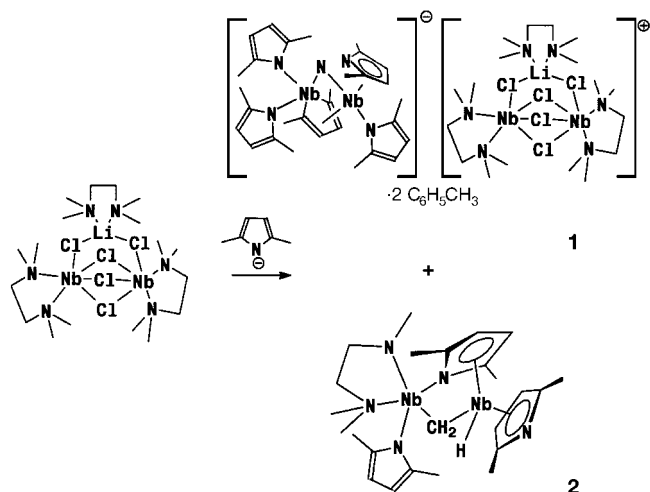
In memoriam Professor Lucio Senatore

Metallvermittelte Spaltungen der C-N-Bindungen von Aminen sind erwünscht, jedoch sehr selten und bisher nur von gespannten Amininen^[1] und Amidinen^[2] bekannt. Nur mit hochreaktiven Verbindungen von dreiwertigen Metallen der fünften Gruppe (Nb und Ta) gelang es, die C-N-Einfachbindung von Anilin^[3] zu spalten sowie den aromatischen Pyridinring zu öffnen.^[4] Diese bemerkenswerten Reaktionen sind hinsichtlich möglicher industrieller Anwendungen, z.B. für die Entstickung^[5] von Rohöl, den katalytischen Abbau von Heterocyclen,^[6] die Katalyse sowie die Stickstoff- und Ammoniakverdrängung aus organischen Verbindungen, wichtig.^[7] Wir haben kürzlich über die unerwartete Synthese und die Charakterisierung des Nb^{II}-Clusters [(tmeda)₂Nb₂Cl₅-Li(tmeda)]^[8a] berichtet und erläutert, wie dieser beim Ligandenaustausch durch anionische Amide die Spaltung von C-N-, N-N- und C-H-Bindungen unterstützt.^[8] Wir stellen hier das erste Beispiel für die Abspaltung des Stickstoffatoms aus einem Pyrrolring und die Fragmentierung eines neutralen tertiären Amins vor.

In einer komplexen Redoxreaktion reagiert der Nb^{II}-Komplex [(tmeda)₂Nb₂Cl₅Li(tmeda)]^[8a] in THF mit 2,5-Me₂-C₄H₂NLi, dem Lithiumsalz von Dimethylpyrrol, schnell unter Bildung einer Mischung aus dem Salz **1** und der neutralen Verbindung **2** (Schema 1).

[*] Prof. Dr. S. Gambarotta, M. Tayebani, G. P. A. Yap
Department of Chemistry, University of Ottawa
Ottawa, ON, K1N 6N5 (Kanada)
Fax: (+1) 613-5672-5170
E-mail: sgambaro@oreo.chem.uottawa.ca

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Council of Canada (NSERC) und von der NATO unterstützt. tmeda = N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-ethandiamin.

Schema 1. Synthese von **1** und **2**.

Sowohl **1** als auch **2** wurden durch fraktionierte Kristallisation in analytisch reiner Form isoliert und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. In der Elementarzelle von **1** liegen zwei Einheiten im Verhältnis 1:1 vor. Das Kation $[(\text{tmeda})_2\text{Nb}_2\text{Cl}_5\text{Li}(\text{tmeda})]^+$, das sowohl zwei- als auch dreiwertige Niobzentren enthält, weist die gleiche Struktur wie $[(\text{tmeda})_2\text{Nb}_2\text{Cl}_5\text{Li}(\text{tmeda})]$ auf, jedoch unterscheiden sich die Bindungslängen und -winkel beider Verbindungen deutlich: Der Nb-Nb-Abstand (Nb(3)-Nb(4) 2.5211(6) Å) ist in **1** beträchtlich größer als im neutralen Nb^{III}-Komplex (2.400(2) Å)^[8a] und ähnelt sehr dem im beschriebenen neutralen Komplex $[(\text{tmeda})_2\text{Nb}_2\text{Cl}_5]$, der zwei- und dreiwertige Niobzentren enthält (2.545(1) Å).^[8c] Das Anion von **1** weist zwei vierwertige Niobzentren auf (oder ein drei- und ein fünfwertiges, Abb. 1). Eine Stickstoffbrücke und eine Dien-

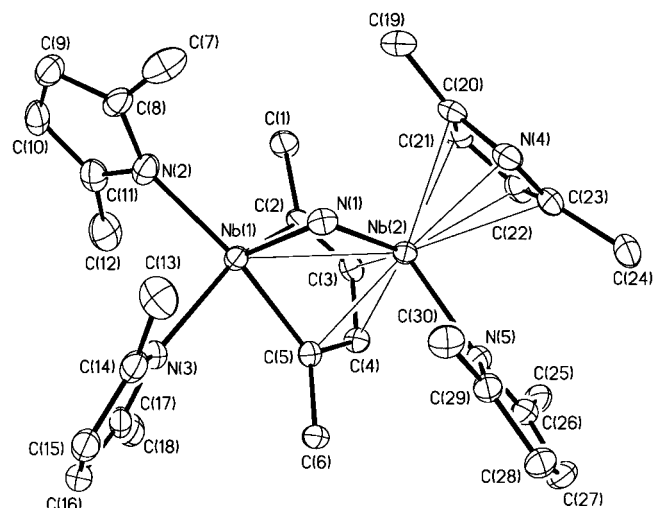


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur des Anions von **1**. Die Schwingungsellipsoide sind für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Torsionswinkel [°]: Nb(1)-N(1) 1.857(3), Nb(2)-N(1) 1.948(3), Nb(1)-C(2) 2.162(4), Nb(1)-C(5) 2.166(4), Nb(2)-C(2) 2.423(4), Nb(2)-C(3) 2.379(4), Nb(2)-C(4) 2.378(4), Nb(2)-C(5) 2.390(4), Nb(1)-N(2) 2.166(3), Nb(1)-N(3) 2.154(3), Nb(2)-N(4) 2.483(4), Nb(2)-C(20) 2.468(4), Nb(2)-C(21) 2.437(4), Nb(2)-C(23) 2.519(4); Nb(1)-C(2)-C(3)-C(4) 5.5(2), Nb(1)-C(5)-C(4)-C(3) 2.6(2), Nb(1)-N(2)-C(8)-C(9) 193.2(2).

diylbrücke, die beide durch die Abspaltung eines Stickstoffzentrums aus Dimethylpyrrol entstanden sind, verbinden die Niobzentren. Über die beiden σ -Bindungen C(2)-Nb(1) und C(5)-Nb(1) sind die beiden terminalen Kohlenstoffzentren der Diendiylbrücke mit dem Nb(1)-Zentrum verbunden, so daß ein Niobacyclopentadienring entsteht. Die Diendiylbrücke ist zudem symmetrisch über π -Bindungen an das zweite Metallzentrum gebunden.

Das Kation von **1** enthält, wie die Strukturdaten eindeutig belegen, zwei- und dreiwertige Niobzentren und ist demzufolge paramagnetisch. Das Anion ist dagegen wahrscheinlich diamagnetisch. Dem magnetischen Moment von **1** zufolge ($\mu_{\text{eff}} = 1.76 \mu_{\text{B}}$) ist pro Formeleinheit ein ungepaartes Elektron vorhanden. Die paramagnetische Verbindung $[(\text{tmeda})_2\text{Nb}_2\text{Cl}_5]$, in der Niobzentren unterschiedlicher Oxidationsstufen vorliegen, konnte durch Umsetzung von kristallinem **1** mit THF als unlöslicher, paramagnetischer violetter Feststoff^[8c] erhalten werden. Es blieb eine diamagnetische Lösung zurück, in der NMR-Spektren zufolge $[(2,5\text{-Me}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{N})_2\text{Nb}\{(\eta^5\text{-}2,5\text{-Me}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{N})(2,5\text{-Me}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{N})\text{Nb}\}(\mu\text{-N})(\mu, \eta^1\text{-}\eta^1\text{-}1,4\text{-Me}_2\text{C}_4\text{H}_2)]\text{Li}(\text{tmeda})_2]$ vorliegt. Der Diamagnetismus des Anions dieser Verbindung kann mit einer Nb-Nb-Einfachbindung, die mit dem recht kurzen Nb-Nb-Abstand (Nb(1)-Nb(2) 2.7872(7) Å) in Einklang steht, erklärt werden.

Im Zweikernkomplex **2** sind die beiden Niobzentren nicht äquivalent. Zwei Pyrrolylringe weisen π -Bindungen zum Zentrum Nb(2) auf und bilden mit diesem eine gebogene, Metallocen-artige Struktur (Abb. 2). Einer der beiden Pyrrolylringe bildet eine σ -Bindung mit dem Niobzentrum Nb(1), das seinerseits σ -Bindungen zu einem weiteren Pyrrolylring

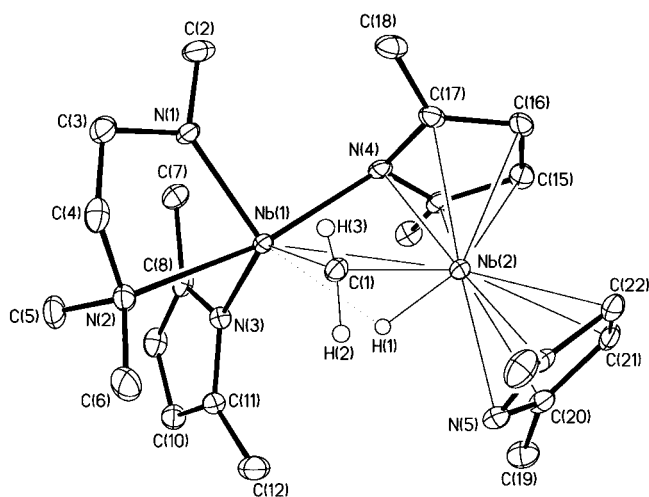


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von **2**. Die Schwingungsellipsoide sind für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Nb(2)-N(4) 2.201(3), Nb(2)-C(17) 2.319(4), Nb(2)-C(16) 2.417(4), Nb(2)-N(5) 2.341(3), Nb(2)-C(20) 2.355(4), Nb(2)-C(21) 2.442(4), Nb(1)-N(2) 2.404(4), Nb(1)-N(1) 2.004(3), Nb(1)-N(3) 2.172(3), Nb(1)-N(4) 2.201(3), Nb(1)-C(1) 2.098(4), Nb(2)-C(1) 2.272(4); Nb(1)-C(1)-Nb(2) 85.7(2), C₄N_{Zentrum}-Nb(2)-C₄N_{Zentrum} 136.6(2).

und zu einem demethylierten tmeda-Molekül aufweist. Eine verbrückende Methylengruppe (Nb(1)-C(1) 2.098(4), Nb(2)-C(1) 2.272(4) Å) und ein Hydridatom (Nb(1)-H(1) 2.270(6), Nb(2)-H(1) 1.708(6) Å) liegen asymmetrisch zwischen den

beiden Metallzentren und vervollständigen die Struktur. Die Qualität der Röntgendaten reichte aus, um die Lagen des Hydridzentrums und der Methylenwasserstoffatome zu lokalisieren und zu verfeinern.

Das magnetische Moment des paramagnetischen Komplexes **2**, der sowohl drei- als auch vierwertige Niobzentren enthält, ist in Einklang mit dem Vorhandensein eines ungepaarten Elektrons pro Formeleinheit ($\mu_{\text{eff}} = 1.77 \mu_{\text{B}}$). Wir konnten keine zufriedenstellenden, mit der vorgeschlagenen Struktur im Einklang stehenden NMR-Spektren erhalten. Jedoch lieferten chemische Abbauxperimente mit wasserfreier HCl in einem geschlossenen, mit einer Toepler-Pumpe verbundenen Reaktionsgefäß 64 % der erwarteten Wasserstoff- und Methanmengen. Die Schwingung mittlerer Intensität bei 1637 cm^{-1} im IR-Spektrum (Nb-H-Streckschwingung) deutet darauf hin, daß in **2** eher ein terminales als ein verbrückendes Hydridzentrum vorliegt. Leider schlugen Isotopenaustauschexperimente mit D_2 fehl, da sich der Komplex in Gegenwart von Wasserstoff zersetzt. Obwohl die Verbindung paramagnetisch ist, enthalten die reproduzierbaren ^1H -NMR-Spektren scharfe und gut aufgelöste Signale der beiden Pyrrolylringe. Auch zwei recht breite Signale können wegen der korrekten Integration möglicherweise dem Hydridatom ($\delta = 4.91$) und der Methylengruppe ($\delta = 9.22$) zugeordnet werden. Für das demethylierte tmeda-Molekül konnten dagegen keine Signale endgültig zugeordnet werden. Möglicherweise führt entweder die Elektronenkonfiguration des Niobzentrums, das an zwei Pyrrolylringe π -gebunden ist (18 Elektronen), oder eine Dissoziation der dimeren Struktur in Lösung zu diesem partiell aufgelösten Spektrum.

Zwei Prozesse führen zur Bildung von **1** und **2**. Die Verbindung **1** entsteht eindeutig als Folge des kooperativen Angriffs der beiden Nb^{II} -Zentren an einem Pyrrolylanion. Die Oxidation der vier Nb^{II} -Zentren während der Bildung von **1** liefert fünf Elektronen, von denen vier für die Bildung des Nitrids und des Dienyldianions benötigt werden. Die Verbindung **2** hingegen wird durch die Spaltung einer $\text{CH}_3\text{-N}$ -Bindung des tmeda-Moleküls und die anschließende oxidative Addition in die C-H-Bindung der abgespaltenen CH_3 -Gruppe gebildet. Auch dies erfordert vier Elektronen. Da **2** jedoch sowohl drei- als auch vierwertige Niobzentren enthält und die beiden Metallzentren somit nur drei Elektronen liefern, scheint die Bildung der beiden Komplexe insofern miteinander verknüpft zu sein, als daß die gesamten für die Stickstoffabspaltung aus Pyrrol und die tmeda-Fragmentierung notwendigen acht Elektronen durch die formale Oxidation von fünf Niobatomen unter Bildung dreier Nb^{IV} - und zweier Nb^{III} -Zentren zur Verfügung gestellt werden. Ein sechstes Nb^{II} -Atom behält diese Oxidationsstufe bei und bildet mit einem der beiden Nb^{III} -Zentren das aus Nb^{II} - und Nb^{III} -Zentren bestehende Kation von **1**.

Experimentelles

Zu einer Lösung von 1.1 g (11.0 mmol) des Lithiumsalzes von 2,5-Dimethylpyrrol in 100 mL THF wurden bei Raumtemperatur 2.0 g (2.8 mmol) festes $[\text{Nb}_2\text{Cl}_5\text{Li}(\text{tmeda})_2]$ gegeben. Die Mischung wurde bis zur Trockne eingengt und der zurückbleibende Feststoff in 70 mL Toluol gelöst. Nach Abfiltrieren, Zugabe von 30 mL Diethylether und Stehenlassen bei -30°C erhält man 0.2 g (0.13 mmol, 14 %) **1** (dunkle Kristalle).

Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{62}\text{H}_{105}\text{N}_{11}\text{Nb}_4\text{LiCl}_5$ (gef.): C 47.72 (47.66), H 6.78 (6.43), N 9.87 (9.27); IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1495(\text{w})$, $1376(\text{s})$, $1290(\text{w})$, $1255(\text{m})$, $1242(\text{m})$, $1233(\text{m})$, $1059(\text{s})$, $1036(\text{m})$, $1011(\text{m})$, $949(\text{m})$, $916(\text{w})$, $792(\text{s})$, $763(\text{m})$, $743(\text{m})$, $729(\text{s})$, $697(\text{w})$, $578(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$; magnetisches Moment: $\mu_{\text{eff}} = 1.76 \mu_{\text{B}}$; ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 23°C , das Röhrchen wurde zuvor zentrifugiert, um das unlösliche violette $[\text{Nb}_2\text{Cl}_5(\text{tmeda})_2]$ abzutrennen): $\delta = 7.13$ (m, 10 H, Toluol), 5.88 (s, 2 H, Dien), 5.44 (s, 4 H, Pyrrol), 5.41 (s, 4 H, Pyrrol), 2.64 (s, 6 H, Me-Pyrrol), 2.49 (s, 6 H, Me-Pyrrol), 2.30 (s, 8 H, $\text{CH}_2\text{-tmeda}$), 2.15 (s, 24 H, Me-tmeda), 2.12 (s, 6 H, Toluol), 2.08 (br. s, 12 H, Me-Pyrrol), 0.88 (s, 6 H, Me-Dien); ^{13}C -NMR (127.7 MHz, C_6D_6 , 23°C): $\delta = 139.2$ ($\text{C}_q\text{-Dien}$), 138.4 , 135.3 , 132.3 ($\text{C}_q\text{-Pyrrol}$), 128.7 , 128.9 , 126.0 (Toluol), 115.9 (CH-Dien), 107.6 , 107.0 (CH-Pyrrol), 58.9 ($\text{CH}_2\text{-tmeda}$), 46.2 (Me-tmeda), 29.2 (Me-Dien), 21.4 , 18.5 , 18.4 , 17.5 (Me-Pyrrol), 13.0 (Me-Toluol).

Die Mutterlauge aus dieser Reaktion wurde bis zur Trockne eingengt, der feste Rückstand in 100 mL Diethylether aufgenommen, schnell filtriert und bei Raumtemperatur einige Stunden ruhig stehengelassen. Man erhält 0.05 g (0.08 mmol, 9 %) **2** (dunkelgrüne Kristalle). Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_5\text{Nb}_2$ (gef.): C 49.32 (48.94), H 6.90 (6.71), N 11.98 (11.83); IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1637(\text{m})$, $1374(\text{s})$, $1341(\text{w})$, $1278(\text{w})$, $1260(\text{m})$, $1240(\text{s})$, $1195(\text{m})$, $1161(\text{w})$, $1103(\text{br. s})$, $1055(\text{s})$, $1053(\text{s})$, $1018(\text{s})$, $1015(\text{s})$, $949(\text{m})$, $871(\text{m})$, $836(\text{w})$, $822(\text{m})$, $801(\text{br. m})$, $790(\text{s})$, $730(\text{s})$, $670(\text{w})$, $641(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$; ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 23°C): $\delta = 9.2$ (br. s, 2 H, verbrückendes CH_2), 5.59 (s, 4 H, CH-Pyrrol), 4.91 (br. s, 1 H, Hydrid), 1.85 (s, 12 H, Me-Pyrrol); magnetisches Moment: $\mu_{\text{eff}} = 1.77 \mu_{\text{B}}$.

Kristallstrukturuntersuchungen: **1**: $\text{C}_{62}\text{H}_{105}\text{Cl}_5\text{N}_{11}\text{Nb}_4\text{Li}$, $M_r = 1560.40$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 12.295(3)$, $b = 14.916(3)$, $c = 20.818(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 96.763(4)$, $\beta = 91.542(4)$, $\gamma = 107.375(4)^\circ$, $V = 3610(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.435 \text{ Mg m}^{-3}$, Absorptionskoeffizient 8.48 cm^{-1} , $F(000) = 1612$, 10255 gesammelte Reflexe, 10228 unabhängige Reflexe, $\text{GOF} = 1.058$, $R = 0.0385$, $wR^2 = 0.1061$. Alle Nichtwasserstoffatome wurden lokalisiert und anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen eingefügt und verfeinert (riding model). Im Gitter wurden zwei Moleküle Toluol pro Formeleinheit lokalisiert. – **2**: $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_5\text{Nb}_2$, $M_r = 584.43$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 18.387(4)$, $b = 15.314(3)$, $c = 18.971(4) \text{ \AA}$, $\beta = 110.377(3)^\circ$, $V = 5007(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.550 \text{ Mg m}^{-3}$, Absorptionskoeffizient 9.36 cm^{-1} , $F(000) = 2408$, 3571 gesammelte Reflexe, 3270 unabhängige Reflexe, $\text{GOF} = 1.192$, $R = 0.0332$, $wR^2 = 0.0874$. Alle Nichtwasserstoffatome wurden lokalisiert und anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome an C(1) sowie das Hydridatom wurden anhand der Differenzdichten lokalisiert. Alle Wasserstoffatome wurden verfeinert (riding model). – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101719 and -101720“ (**1** bzw. **2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: +44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 25. Mai 1998 [Z11901]

Stichwörter: Heterocyclen • Niob • N-Liganden

- [1] a) G. Proulx, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7953; b) L. M. Atagi, D. E. Over, D. R. McAlister, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 870; c) C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1448.
- [2] a) F. A. Cotton, J. H. Matonic, C. A. Murillo, X. Wang, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, *133*, 711; b) F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, X. Wang, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 896; c) J. R. Agadorn, J. Arnold, *Organometallics* **1994**, *131*, 4670.
- [3] a) J. B. Bonanno, T. P. Henry, D. R. Neithamer, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovski, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5132; b) M. H. Chisholm, K. Foltz, J. C. Huffmann, J. Leonelli, N. S. Marchant, C. A. Smith, L. C. E. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3722.
- [4] a) T. S. Kleckley, J. L. Bennett, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovski, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 247; b) S. D. Gray, K. J. Weller, M. A. Bruck, P. M. Briggs, D. E. Wigley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10678.
- [5] a) R. M. Laine, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1983**, *25*, 459; b) J. R. Katzer, R. C. Sivasubramanian, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1979**, *20*, 155; c) T. C. Ho, *Catal.*

- Rev. Sci. Eng. **1988**, 30, 117; d) Y. T. Shah, D. C. Cronauer, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1979**, 20, 209.
- [6] Siehe z.B.: a) R. D. Adams, S. B. Falloon, J. L. Perrin, J. A. Queisser, J. H. Yamamoto, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 313; b) H. Imgartinger, A. Weber, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 2075; c) M. H. Chisholm, S. T. Haubrich, J. C. Huffman, W. E. Streib, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1634; d) A. R. Katritzky, E. S. Ignatchenko, S. M. Allin, R. A. Barcock, M. Siskin, C. W. Hudson, *Energy Fuels* **1997**, 11, 160; e) A. J. Arce, A. Karam, Y. Desantis, R. Machado, M. V. Capparelli, J. Manzur, *Inorg. Chim. Acta.* **1997**, 254, 119.
- [7] a) J. L. Gary, G. E. Handwerk, *Petroleum Refining: Technology and Economics*, 3. Aufl., Marcel Dekker, New York, **1993**; b) J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Marcel Dekker, New York, **1983**; c) B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York, **1992**; d) C. N. Satterfield, C. M. Smith, M. Ingalls, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1985**, 24, 1000; e) C. N. Satterfield, J. F. Cocchetto, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1981**, 20, 53; f) F. Gioia, V. Lee, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1986**, 25, 918; g) R. H. Fish in *Aspects of Homogeneous Catalysis* (Hrsg.: R. Ugo), Kluwer, Dordrecht, **1990**, S. 342; h) R. J. Kinney, W. D. Jones, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7902.
- [8] a) M. Tayebani, A. Kasani, K. Feghali, S. Gambarotta, G. Yap, *Chem. Commun.* **1997**, 20, 2001; b) M. Tayebani, K. Feghali, S. Gambarotta, C. Bensimon, G. Yap, *Organometallics* **1997**, 16, 5084; c) M. Tayebani, K. Feghali, S. Gambarotta, G. Yap, *Organometallics*, im Druck; d) M. Tayebani, S. Gambarotta, G. Yap, *Organometallics*, im Druck; e) K. A. Hall, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10402; f) R. R. Schrock, M. L. Listeman, L. G. Sturgeoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4291.

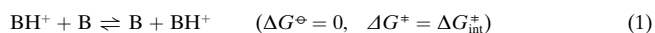
Wie hängt die intrinsische Barriere intermolekularer Protonenübertragungen von Molekülparametern ab?*

Martin Goez* und Rainer Heun

Insbesondere in Hinblick auf biologische Systeme muß der intermolekulare Protonentransfer zu den wichtigsten elementaren chemischen Prozessen gezählt werden; er ist von ähnlicher Bedeutung wie der Elektronentransfer.^[1] Auch konzeptionell weisen diese beiden Reaktionstypen Gemeinsamkeiten auf, weil die beiden leichtesten chemischen Teilchen übertragen werden und die gesamten Strukturveränderungen nicht sehr groß sind. Dennoch besteht ein wesentlicher Unterschied in ihrem theoretischen Verständnis. Gut etabliert für beide ist, daß sich die Beziehung zwischen Thermodynamik und Kinetik, d.h. zwischen der Triebkraft der Reaktion $-\Delta G^\circ$ und der Aktivierungsbarriere ΔG^\ddagger , mit nur einem Parameter ausdrücken läßt, der intrinsischen Barriere $\Delta G_{\text{int}}^\ddagger$, welche die Aktivierungsbarriere für die (oft

hypothetische) Reaktion mit $\Delta G^\circ = 0$ ist.^[2] Wenn man aber nach den Faktoren fragt, die diese Schlüsselgröße $\Delta G_{\text{int}}^\ddagger$ bestimmen, zeigt sich eine fundamentale Lücke in unserem Kenntnisstand. Während $\Delta G_{\text{int}}^\ddagger$ beim Elektronentransfer aus Molekülgeometrien, Kraftkonstanten und Ladungsdichten zahlenmäßig vorhergesagt werden kann,^[3] ist beim Protonentransfer weit weniger darüber bekannt, wie $\Delta G_{\text{int}}^\ddagger$ von Molekülparametern abhängt.^[4-6] Hier untersuchen wir den Einfluß elektronischer Faktoren auf $\Delta G_{\text{int}}^\ddagger$ experimentell und entwickeln ein Valence-bond-configuration-mixing (VBCM)-Modell, das die experimentellen Ergebnisse erklärt.

Als Substrate wählten wir *para*-substituierte *N,N*-Dimethylaniline B, weil sich diese Verbindungen sehr gut für eine Separation sterischer und elektronischer Effekte eignen: Durch Änderung des *para*-Substituenten läßt sich die Elektronendichte am Basenzentrum mit vernachlässigbarem Einfluß auf die lokale Geometrie und die sterischen Anforderungen der Reaktion variieren. Der intermolekulare Protonentransfer ist oft wegen einer Beteiligung des Lösungsmittels (Relaismechanismus)^[7] kompliziert, was zur Folge hat, daß die scheinbare (d.h. beobachtete) Aktivierungsbarriere eine zusammengesetzte Größe ist.^[6] Um dies zu vermeiden, führten wir die Experimente in wasserfreiem Acetonitril durch, welches nicht als Wasserstoffbrückendonator fungiert und ein wesentlich schwächerer Wasserstoffbrückenacceptor als Wasser ist.^[8] Die intrinsischen Barrieren wurden direkt aus Messungen der Geschwindigkeiten des Protonenselbstaustausches [Gl. (1)] zwischen den unprotonierten und protonierten Formen B bzw. BH⁺ unserer Substrate durch dynamische NMR-Spektroskopie erhalten.



Diese Vorgehensweise ist nicht nur ökonomischer als die übliche – die Marcus-Theorie^[2b] zu benutzen, um $\Delta G_{\text{int}}^\ddagger$ aus den Aktivierungsbarrieren einer Serie homologer Kreuzreaktionen zu berechnen –, sondern auch viel verlässlicher, weil sie die mit der Bestimmung von ΔG° verbundenen Schwierigkeiten umgeht, d.h. die Probleme der Acidität in einem nichtwässrigen Lösungsmittel.

Alle experimentellen Details sind in einer früheren Publikation angegeben,^[9] in der außerdem der Mechanismus dieser Reaktionen im Detail aufgeklärt wurde. Wie dort gezeigt, ist ein thermisch aktivierter direkter Protonentransfer zwischen BH⁺ und B geschwindigkeitsbestimmend; ein Relaismechanismus unter Beteiligung des Lösungsmittels oder von Restwasser liegt nicht vor, und die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen BH⁺ und B wie auch Tunneleffekte spielen keine signifikante Rolle. Dies bedeutet, daß in diesen Systemen ein einheitlicher und wohldefinierter Reaktionsmechanismus realisiert ist, was eine unverzichtbare Voraussetzung für eine Studie ist, die auf eine Quantifizierung der Einflüsse von Molekülparametern auf die intrinsische Barriere von Protonenübertragungen abzielt.

Wie Abbildung 1 zeigt, besteht eine gute lineare Korrelation zwischen den in der beschriebenen Weise erhaltenen Werten für $\Delta G_{\text{int}}^\ddagger$ und dem Hammett-Parameter σ^+ . Während σ^+ keine Moleküleigenschaft unserer Substrate ist, steht dieser Parameter dennoch mit solchen in Beziehung: Es ist

[*] Prof. Dr. M. Goez, Dipl.-Chem. R. Heun
Fachbereich Chemie der Universität Halle-Wittenberg
Kurt-Mothes-Straße 2, D-06120 Halle/Saale
Fax: (+49) 345/55-27229
E-mail: goez@chemie.uni-halle.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.