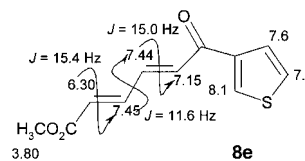


- [1] a) L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 131; b) L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115.
- [2] „Multicomponent Reactions in Organic Chemistry“: I. Ugi, A. Dömling, W. Hörl, *Endeavour* **1994**, *18*, 115.
- [3] a) S. Bräse, A. de Meijere in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 99; b) A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379.
- [4] a) T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1025; b) T. J. J. Müller, H. J. Lindner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 607; c) T. J. J. Müller, M. Ansorge, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 1457; d) T. J. J. Müller, A. Netz, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3145.
- [5] a) S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627; b) K. Sonogashira in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 203.
- [6] Ausgewählte physikalische Daten von **4**, **4a**: ^1H -NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 25 °C): δ = 5.80 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 6.0, 6.1 Hz, 2H; CH), 5.87 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.1 Hz, 1H; CH), 6.40 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.3 Hz, 2H; CH), 7.36 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 15.6 Hz, 1H; CH), 7.56 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3, 7.4 Hz, 2H; CH), 7.67 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 1H; CH), 7.86 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 15.6 Hz, 1H; CH), 8.12 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 2H; CH); ^{13}C -NMR (75 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 25 °C): δ = 94.02 (CH), 95.87 (CH), 95.91 (CH), 101.43 (C_{quart}), 123.24 (CH), 128.74 (CH), 129.00 (CH), 133.60 (CH), 137.32 (C_{quart}), 141.53 (CH), 188.66 (C_{quart}), 233.45 (C_{quart}); MS (70 eV, EI): m/z (%): 344 (13) [M^+], 288 (6) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 260 (100) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$]; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1966 cm^{-1} (CO), 1891 (CO), 1667 (C=O), 1609 (C=C). – **4b**: Schmp. 141–143 °C; ^1H -NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 25 °C): δ = 5.79–5.86 (m, $^3J(\text{H,H})$ = 6.2 Hz, 3H; CH), 6.36 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.1 Hz, 2H; CH), 7.32 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 15.4 Hz, 1H; CH), 7.64–7.68 (m, 2H; CH), 7.76 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 15.5 Hz, 1H; CH), 8.78 (s, 1H; CH); ^{13}C -NMR (75 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 25 °C): δ = 94.10 (CH), 95.73 (CH), 95.77 (CH), 101.58 (C_{quart}), 124.32 (CH), 127.16 (CH), 128.09 (CH), 134.88 (CH), 140.52 (CH), 142.71 (C_{quart}), 182.35 (C_{quart}), 233.45 (C_{quart}); MS (70 eV, EI): m/z (%): 350 (17) [M^+], 294 (11) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 266 (100) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$]; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1969 cm^{-1} (CO), 1883 (CO), 1656 (C=O), 1598 (C=C). – **4c**: Schmp. 92–93 °C; ^1H -NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 25 °C): δ = 2.34 (s, 3H; CH_3), 5.67–5.69 (m, 2H; CH), 5.96 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.3 Hz, 1H; CH), 6.67 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.8 Hz, 1H; CH), 7.55 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 15.0 Hz, 1H; CH), 7.57 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3, 7.4 Hz, 2H; CH), 7.67 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 1H; CH), 7.87 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 15.3 Hz, 1H; CH), 8.13 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.5 Hz, 2H; CH); ^{13}C -NMR (75 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 25 °C): δ = 18.76 (CH_3), 91.77 (CH), 94.53 (CH), 95.39 (CH), 96.86 (CH), 100.11 (C_{quart}), 124.05 (CH), 128.75 (CH), 129.02 (CH), 133.64 (CH), 137.31 (C_{quart}), 138.32 (CH), 188.59 (C_{quart}), 233.65 (C_{quart}); MS (70 eV, EI): m/z (%): 358 (14) [M^+], 302 (5) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 274 (100) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$]; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1959 cm^{-1} (CO), 1876 (CO), 1661 (C=O), 1588 (C=C). – **4d**: Schmp. 68 °C; ^1H -NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 25 °C): δ = 5.64–5.84 (m, 5H; CH), 6.21 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 16.0 Hz, 1H; CH), 6.30 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 16.0 Hz, 1H; CH), 7.21 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 16.1 Hz, 1H; CH), 7.31 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 15.9 Hz, 1H; CH), 7.33–7.83 (m, 5H; CH); ^{13}C -NMR (75 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 25 °C): δ = 94.19 (CH), 95.46 (CH), 95.75 (CH), 101.76 (C_{quart}), 125.70 (CH), 126.49 (CH), 128.74 (CH), 129.18 (CH), 130.86 (CH), 134.72 (C_{quart}), 140.30 (CH), 143.65 (CH), 188.06 (C_{quart}), 233.45 (C_{quart}); MS (70 eV, EI): m/z (%): 370 (19) [M^+], 314 (15) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 286 (100) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$]; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1965 cm^{-1} (CO), 1886 (CO), 1651 (C=O), 1618 (C=C).
- [7] S. Swaminathan, K. V. Narayanan, *Chem. Rev.* **1971**, *71*, 429.
- [8] a) K. Minn, *Synlett* **1991**, 115; b) N. G. Kundu, P. Das, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 99; c) P. Das, N. G. Kundu, *J. Chem. Res. (S)* **1996**, 298.
- [9] a) X. Lu, J. Ji, C. Guo, W. Shen, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 259; b) M. K. Eddine Saïah, R. Pellicciari, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4497; c) B. M. Trost, R. C. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9586.
- [10] Die Verbindungen **8** und **12** wurden ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch und elementaranalytisch bzw. durch hochaufgelöste Massenspektrometrie eindeutig charakterisiert.
- [11] Die Ausbeuten beziehen sich auf isolierte und chromatographisch gereinigte Produkte.
- [12] V. P. Baillargeon, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 452.
- [13] Ausgewählte physikalische Daten von **8e**: Schmp. 137–138 °C; ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C; siehe auch Formel): δ = 3.80 (s, 3H; CH_3), 6.30 (m, $^3J(\text{H,H})$ = 15.4, $^4J(\text{H,H})$ = 0.8 Hz, 1H; CH), 7.15 (m, $^3J(\text{H,H})$ = 15.0, $^4J(\text{H,H})$ = 0.7 Hz, 1H; CH), 7.37 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 5.1, $^4J(\text{H,H})$ = 2.8 Hz, 1H; CH), 7.44 (m, $^3J(\text{H,H})$ = 11.6, 15.0, $^4J(\text{H,H})$ = 0.8 Hz, 1H; CH), 7.45 (m, $^3J(\text{H,H})$ = 11.6, 15.4, $^4J(\text{H,H})$ = 0.7 Hz, 1H; CH), 7.61 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 5.1, $^4J(\text{H,H})$ = 1.3 Hz, 1H; CH), 8.11 (dd, $^4J(\text{H,H})$ = 1.2, 2.8 Hz, 1H; CH); ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 51.9 (CH_3), 126.8 (CH), 127.3 (CH), 128.6 (CH), 132.4 (CH), 132.7 (CH), 139.7 (CH), 141.5 (CH), 142.5 (C_{quart}), 166.4 (C_{quart}), 183.1 (C_{quart}); MS (70 eV, EI): m/z (%): 222 (83) [M^+], 163 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}_2$], 111 (88) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{OS}^+$]; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1709 cm^{-1} (C=O), 1653 (C=O), 1624 (C=C).



[Mo(CH₃)₆] und [Mo(CH₃)₇][−]

Beatrice Roessler und Konrad Seppelt*

Vor über zwei Jahrzehnten stellte Wilkinson $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ und $[\text{Re}(\text{CH}_3)_6]$ als die bis dato einzigen hexamethylierten, neutralen Übergangsmetallverbindungen her.^[1,2] Später erlangten diese Verbindungen Bedeutung, weil sie Paradebeispiele für d^0 - und d^1 -Komplexe mit ausschließlich σ -bindenden Liganden sind und demzufolge nicht oktaedrisch aufgebaut sein sollten, wie übereinstimmend zahlreiche theoretische

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. B. Roessler
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8384289
E-mail: seppelt@chemie.fu-berlin.de

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

Arbeiten vorhersagten.^[3–7] Mittlerweile liegen die experimentell bestimmten Strukturen von $[\text{Zr}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$,^[8] $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$,^[9] $[\text{Re}(\text{CH}_3)_6]$,^[9] $[\text{Nb}(\text{CH}_3)_6]^-$,^[10] $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_6]^-$,^[10] $[\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_6]^{-[11]}$ und $[\text{Ta}(\text{4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_6]^{-[11]}$ vor, die in vollem Einklang mit den theoretischen Vorstellungen sind: Sie sind nach Art eines trigonalen Prismas aufgebaut, entweder regulär wie $[\text{Re}(\text{CH}_3)_6]$, $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_6]^-$ und $[\text{Zr}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$ oder mehr oder weniger verzerrt trigonal-prismatisch wie $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ und $[\text{Nb}(\text{CH}_3)_6]^-$ unter Erhaltung der C_{3v} -Symmetrie.

Von besonderem Interesse war die Struktur von $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_6]$ als stark in Richtung C_{3v} verzerrtes trigonales Prisma mit unterschiedlichen W-C-Bindungen: drei längeren, die einen sehr engen Winkel zueinander haben, und drei kürzeren in einem größeren Winkel zueinander. Gemäß der neuesten theoretischen Arbeit,^[4] die im übrigen die experimentell gefundenen Strukturen auch im Detail gut vorhersagte, sollten die C_{3v} -Verzerrungen im Fall von $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_6]$, $[\text{Re}(\text{CH}_3)_6]^+$ und $[\text{Tc}(\text{CH}_3)_6]^+$ besonders groß sein. Alle drei Moleküle bzw. Kationen sind bislang unbekannt.

Wir berichten im Folgenden über die Herstellung von $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_6]$ aus MoF_6 und $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ sowie über seine Struktur. Dieser Reaktionsweg ist der bislang einzige, der gute Ausbeuten liefert. Oxidische (MoOCl_4) oder Ausgangsverbindungen mit nicht sechswertigem Mo (MoCl_3) sind zu vermeiden. Andere gängige Methylierungsreagentien als $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, wie z. B. LiCH_3 , wirken reduzierend auf MoF_6 .

$[\text{Mo}(\text{CH}_3)_6]$, so hergestellt, ist eine bei tiefen Temperaturen orangebraune, im Hochvakuum flüchtige, kristalline Substanz, die bis etwa 10°C stabil ist. Die Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff ist ausgeprägt. Existenz- und Strukturbebeweis gelangen hauptsächlich mit der Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen (Abbildung 1). Diese wurden durch Umkristallisieren aus Aceton bei -80°C hergestellt. Das Besondere an der Kristallstruktur ist das Auftreten von drei kristallographisch verschiedenen, aber ansonsten strukturell nahezu gleichen $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_6]$ -Molekülen. Wie auch bei $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ und $[\text{Re}(\text{CH}_3)_6]$ sind die intermolekulare Wech-

selwirkungen als schwach einzustufen, der kürzeste Mo-Mo-Abstand beträgt 580 pm.^[9] Aus der Tatsache, dass die drei kristallographisch verschiedenen $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_6]$ -Moleküle nahezu die gleiche Molekülgestalt haben, schließen wir, dass letztere nicht durch Packungseffekte beeinflusst wird und damit der Struktur des freien Moleküls entspricht (Tabelle 1). Kristallographisch ist von Interesse, dass Molekül I und III

Tabelle 1. Struktur von $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_6]$ im Kristall, gemittelte (Winkel nur zwischen C_{3v} -symmetriegleichen Bindungen) und berechnete Werte.^[4]

	$[\text{Mo}(\text{CH}_3)_6]$ -I	$[\text{Mo}(\text{CH}_3)_6]$ -II	$[\text{Mo}(\text{CH}_3)_6]$ -III	ber.
Mo-C [pm]	211.2	210.1	211.5	213.6
	219.0	219.7	219.0	220.6
C-Mo-C $^\circ$	94.9	97.3	96.9	97.3
	75.7	75.4	74.5	74.7

durch ein Pseudosymmetriezentrum ineinander überführt werden können, nicht jedoch Molekül II in sich selber. So kommt es zur Wahl einer azentrischen Raumgruppe. Von den 54 unterschiedlichen Wasserstoffatomen konnten alle bis auf eines durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und unabhängig voneinander verfeinert werden. Keine dieser Wasserstoffpositionen gibt einen Hinweis auf agostische Wechselwirkungen.

In Abbildung 1 ist die C_{3v} -Verzerrung der näherungsweise trigonal-prismatischen Moleküle gut zu erkennen, und die gemittelten Abstände und Winkel stimmen mit der theoretischen Vorhersage gut überein (Tabelle 1). Wie auch vorhergesagt, sind die Differenzen von Bindungslängen und -winkeln zwischen den unterschiedlich gebundenen Methylgruppen etwas größer als in $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$. Dieser Unterschied zwischen der $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_6]$ - und der $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ -Struktur kann auf den relativistischen Effekt zurückgeführt werden, der im Fall von $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ besonders stark zur Geltung kommt.^[4]

Im Raman-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_6]$ findet man unter anderem vier weit voneinander getrennte C-H-Valenzschwingungsbanden. Unter der Annahme einer lokalen C_{3v} -Symmetrie für jede Methylgruppe ergeben sich daraus zwei Arten von Methylgruppen, wenn man die Kopplung zwischen den Methylgruppen vernachlässigt. Im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum findet man dagegen nur je eine Linie, was auf Nichtstarrheit des Moleküls schließen lässt, die zur Äquilibrierung der Methylgruppen führt. Nach Rechnungen hat eine regulär trigonal-prismatische Struktur mit sechs äquivalenten Methylgruppen eine um 39 kJ mol^{-1} höhere Energie.^[4]

Ausgehend von $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_6]$ gelang auch die Herstellung des Anions $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_7]^-$ mit siebenfach koordiniertem Mo-Zentrum durch Umsetzung mit LiCH_3 im Überschuss. $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]^+[\text{Mo}(\text{CH}_3)_7]^-$ ist isostrukturell mit $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]^+[\text{W}(\text{CH}_3)_7]^-$,^[12] und das Anion hat demgemäß eine überdacht oktaedrische Struktur (Abbildung 2). Dieser Geometrie wird für die Koordinationszahl 7 die geringste Abstoßung zwischen den Liganden zugeschrieben und sollte bei Vorherrschen dieses Prinzips eigentlich strukturbestimmend sein. Im Fall von Hauptgruppenverbindungen wird dagegen stets die pentagonale Bipyramide bevorzugt.

Während die Ab-initio- und Dichtfunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen die gefundenen Strukturen außerordentlich gut

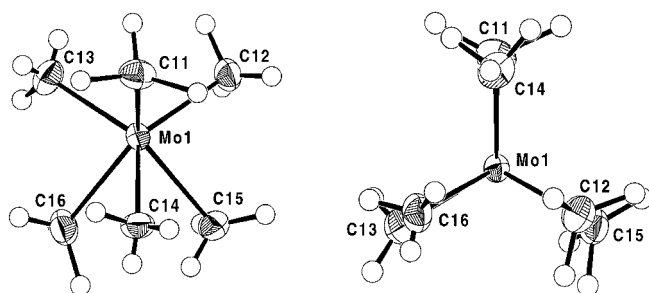


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_6]$, Molekül I, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Sicht senkrecht zur und entlang der dreizähligen Molekülachse. Wegen des kleineren Winkels zur Molekülachse der länger gebundenen Methylgruppen erscheinen diese in der rechten Projektion näher am Molybdänatom. Abstände [pm] und Winkel $^\circ$ (in Klammern die entsprechenden Werte von $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_6]$ -II und $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_6]$ -III): Mo1-C11 212.6(8) (208.8(6), 213.8(8)), Mo1-C12 210.3(7) (209.6(7), 211.3(5)), Mo1-C13 210.7(6) (211.8(6), 209.5(5)), Mo1-C14 220.0(7) (220.0(6), 216.7(8)), Mo1-C15 217.5(9) (218.8(6), 220.7(5)), Mo1-C16 219.5(6) (220.5(7), 219.7(6)); C11-Mo1-C12 93.6(3) (97.0(3), 96.1(3)), C11-Mo1-C13 93.8(4) (98.9(3), 96.6(3)), C12-Mo1-C13 97.5(3) (96.0(3), 98.2(2)), C14-Mo1-C15 75.2(3) (75.8(2), 75.7(2)), C14-Mo1-C16 76.9(3) (74.7(3), 74.7(3)), C15-Mo1-C16 75.1(3) (75.7(3), 74.2(2)).

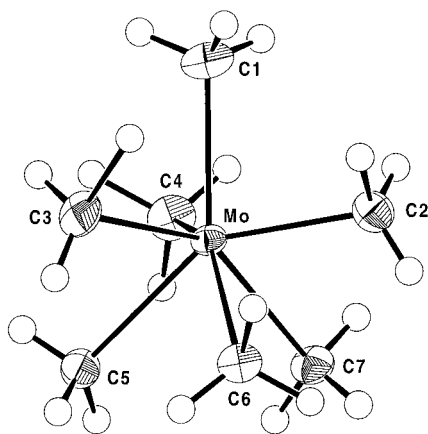


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung des $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_7]^-$ -Ions in $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]^+[\text{Mo}(\text{CH}_3)_7]^-$, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Sicht senkrecht zur und entlang der dreizähligen Molekülachse. Abstände [pm] und Winkel [°]: Mo-C1 220.8(3), Mo-C2 216.9(3), Mo-C3 216.8(2), Mo-C4 217.1(3), Mo-C5 229.9(3), Mo-C6 230.1(3), Mo-C7 229.9(2); C1-Mo-C2 81.48(13), C1-Mo-C3 81.70(14), C1-Mo-C4 81.68(14), C1-Mo-C5 132.68(13), C1-Mo-C6 132.28(13), C1-Mo-C7 131.83(13).

vorhersagen, fehlt eine anschauliche Erklärung für die abnormal erscheinenden Strukturen von $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_6]$ und $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$, speziell also für d^0 -Komplexe mit ausschließlich σ -bindenden Liganden insbesondere im Fall der Koordinationszahl 6. Landis et al. haben unter Rückgriff auf die Valence-Bond-Theorie Paulings festgestellt, dass unter der Annahme einer reinen sd^n -Hybridisierung 180° -Bindungswinkel zwischen den resultierenden Hybridorbitalen nicht vorkommen sollten.^[7] Speziell im Fall sd^5 sind Winkel zwischen den Hybridorbitalen von 63° und 117° besonders günstig. Daraus können vier Strukturen konstruiert werden. Eine von diesen mit C_{3v} -Symmetrie kommt der gefundenen Struktur von $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_6]$ sehr nahe, sieht man davon ab, dass die Methylgruppen aufgrund ihres Platzbedarfs den kleinen Winkel von 63° auf etwa 75° aufweiten. Somit ist das in der Komplexchemie sonst so häufige Oktaeder hier das ungeeignetste Bauprinzip. Die Vermeidung der 180° -Ligandenanordnung gilt allgemein: Für die Koordinationszahl 5 ($[\text{Mo}(\text{CH}_3)_5]$,^[13] $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_5]$ ^[12b,c,13]) wird die quadratische Pyramide bevorzugt, sie hat ebenfalls keine 180° -Ligandenanordnungen, im Unterschied zur trigonalen Bipyramide $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_5]$.^[12b,c] Auch das überdachte Oktaeder mit der Koordinationszahl 7 hat, im Unterschied zur pentagonalen Bipyramide, keine solche Ligandenanordnung. Auch wenn in Einzelfällen wie bei $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_7]^-$ die Struktur zugleich die mit der geringsten Abstoßung zwischen den Liganden ist, scheint dieses Modell für die hier diskutierten Verbindungen eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Experimentelles

Alle Experimente werden unter Argon oder im Vakuum durchgeführt. Diethylether und *n*-Pentan werden mit Natrium, Aceton mit Kaliumcarbonat getrocknet und im Vakuum entgast. $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ (1M Lösung in *n*-Heptan) der Firma Aldrich wird durch Vakuumdestillation vom *n*-Heptan abgetrennt.

$[\text{Mo}(\text{CH}_3)_6]$: 1.88 g (8.96 mmol) MoF_6 werden in 30 mL Et_2O gelöst. Die bordeauxfarbene Lösung wird auf -130°C abgekühlt und mit 1.34 g (14.04 mmol) $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ versetzt. Die Lösung wird gelb, farbloses ZnF_2 fällt aus. Das Gemisch wird bis auf -78°C erwärmt und 12 h gerührt. Von der

nun orangefarbenen Lösung wird das Lösungsmittel im Vakuum abgepumpt und der Reaktionsrückstand mit wenig *n*-Pentan und Aceton extrahiert. Das Gemisch wird bis auf Raumtemperatur erwärmt und in eine mit Stickstoff gekühlte 8-mL-Glasampulle sublimiert. Die Lösungsmittel werden nahezu bis zur Trockene im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Aceton versetzt. Aus der tief dunkelroten Lösung kristallisieren beim Abkühlen von -55°C auf -80°C orangebraune Nadeln aus, die bis 10°C stabil sind, oberhalb dieser Temperatur setzt grünliche Verfärbung ein, bei Raumtemperatur erfolgt schlagartige Zersetzung unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung. Die Ausbeute beträgt ca. 40%, Verluste treten vorwiegend bei der Sublimation auf. Raman-Spektrum (fest, -70°C): $\tilde{\nu} = 3034$ (1), 2996 (10), 2942 (12), 2856 (3), 1401 (8), 1205 (10), 1152 (20), 1129 (25), 999 (1), 810 (10), 737 (5), 667 (3), 631 (2), 583 (4), 521 (100), 496 (80), 439 (6), 413 (50), 353 (12), 301 (12), 258 (75), 232 (70), 140 cm^{-1} (100); $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton, -40°C): $\delta = 1.99$; $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton, -40°C): $\delta = 68.07$ (breit), $J_{\text{CH}} = 126.9$ Hz. Kristallstrukturanalyse: Ein Kristall ($0.4 \times 0.4 \times 0.2$ mm) wird unter Stickstoff und Kühlung auf ein Bruker-SMART-CCD-1000-M-Diffraktometer montiert. $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Scan-Breite $\omega = 0-3^\circ$, Messzeit 10 s pro Frame. Eine volle Kugel bis $2\theta = 66^\circ$ wurde mit 1800 Frames gemessen. Die Daten wurden zu Intensitäten reduziert, und eine empirische Absorptionskorrektur durch Annäherung symmetrieäquivalenter Reflexe (Sad abs) vorgenommen. Lösung und Verfeinerung der Struktur erfolgten mit den Shelx-Programmen.^[14,15] $a = 3123.67(8)$, $b = 628.75(1)$, $c = 1302.97(3)$ pm, $\beta = 92.623(2)^\circ$, $V = 2.55636(10)\text{ nm}^3$, $Z = 12$, Raumgruppe Cc , 14294 gemessene, 5450 unabhängige Reflexe, 352 Parameter, $R_1 = 0.0311$, $wR_2 = 0.0814$.

$[\text{LiO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+[\text{Mo}(\text{CH}_3)_7]^-$: 1.09 g (5.19 mmol) MoF_6 werden in 30 mL Et_2O gelöst. Die bordeauxfarbene Lösung wird auf -130°C abgekühlt und mit 1.04 g (10.89 mmol) $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ versetzt. Die Lösung wird gelb, farbloses ZnF_2 fällt aus. Nach 12 h Rühren des Gemisches bei -78°C wird der ZnF_2 -Niederschlag abfiltriert. Zum Filtrat werden langsam 10 mL (16 mmol) LiCH_3 (1.6M Lösung in Et_2O) getropft, wobei die Lösung hellrot wird. Das Reaktionsgemisch wird auf -15°C erwärmt und 1.5 h gerührt. Anschließend wird bei dieser Temperatur das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit wenig *n*-Pentan aufgenommen. Mit Hilfe eines Teflonschlauches wird die Lösung in eine 8-mL-Glasampulle überführt. Beim Abkühlen der zugeschmolzenen Ampulle von -20°C auf -35°C kristallisieren rubinrote Plättchen aus. Ausbeute etwa 30%, Verluste treten bei der Filtration und Umkristallisation auf. $^1\text{H-NMR}$ (*n*-Pentan, -20°C): $\delta = 1.91$; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 60.20$ (breit), $J_{\text{CH}} = 123.4$ Hz. Kristallstrukturanalyse: Ein Kristall ($0.5 \times 0.4 \times 0.1$ mm³) wird unter Stickstoff und Kühlung auf das CCD-Diffraktometer montiert und wie oben beschrieben vermessen. Lösung und Verfeinerung der Struktur erfolgten mit den Shelx-Programmen.^[14,15] $a = 694.6(3)$, $b = 1278.50(14)$, $c = 1733.6(4)$ pm, $V = 1.5395(7)\text{ nm}^3$, $Z = 4$, Raumgruppe $Pbc2_1$, 17322 gemessene, 4603 unabhängige Reflexe, 222 Parameter, $R_1 = 0.0323$, $wR_2 = 0.0778$.

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-135548 ($[\text{Mo}(\text{CH}_3)_6]$) und -135549 ($[\text{LiO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+[\text{Mo}(\text{CH}_3)_7]^-$) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 18. Oktober 1999 [Z14155]

- [1] A. J. Shortland, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 8, 872–876.
- [2] K. Mertis, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton* **1976**, 1488–1492.

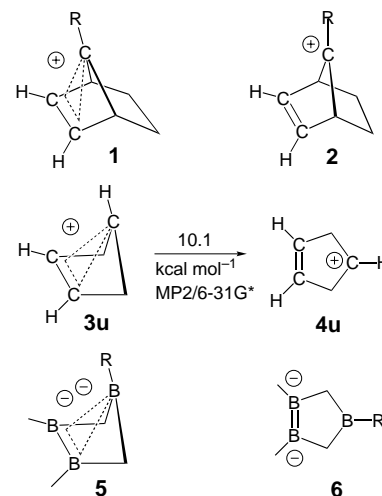
- [13] M. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3018–3024.
 [14] M. Kaupp, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1678–1686.
 [15] S. K. Kang, T. A. Albright, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1611–1613.
 [6] S. K. Kang, H. Tang, T. A. Albright, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1971–1981.
 [7] C. R. Landis, T. Cleveland, T. K. Firman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1859–1860.
 [8] P. M. Morse, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4114–4116.
 [9] V. Pfennig, K. Seppelt, *Science* **1996**, *271*, 626.
 [10] S. Kleinhenz, V. Pfennig, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1687–1691.
 [11] S. Kleinhenz, M. Schubert, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 903–906.
 [12] a) V. Pfennig, N. Robertson, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1410–1412; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1350–1352; b) T. A. Albright, H. Tang, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1532–1534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1462–1464; c) C. Pulham, A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, H. P. Verne, H. V. Volden, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1534–1537; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1464–1466.
 [13] B. Roessler, S. Kleinhenz, K. Seppelt, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [14] G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1997**.
 [15] G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1986**.

Bishomoaromatische Dianionen von 1,2,4-Triboracyclopentanen: starke Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen zwischen drei Boratomen**

David Scheschkewitz, Abolfazl Ghaffari, Peter Amseis, Markus Unverzagt, Govindan Subramanian, Matthias Hofmann, Paul von Ragué Schleyer, Henry F. Schaefer III, Gertraud Geiseler, Werner Massa und Armin Berndt*

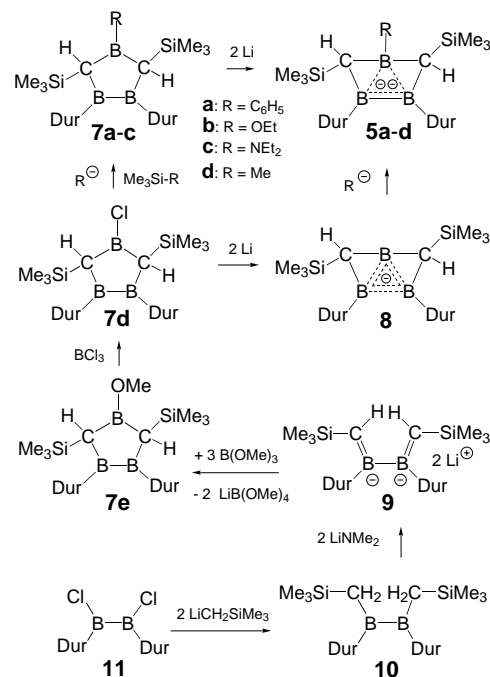
Die Dreizentren-Zweielektronen(3c,2e)-Bindung bishomoaromatischer Kationen des Typs **1**^[1–4] lässt sich durch den Donor-Substituenten $R = C_6H_5$ schwächen,^[2b, 3a] durch $R = p\text{-MeOC}_6H_4$ und $R = OH$ sogar aufheben.^[4] Offensichtlich liegt die Stabilisierung der Kationen **1** durch 3c,2e-Bindungen in der gleichen Größenordnung wie die der Kationen **2** durch Donor-Substituenten R. Nach Rechnungen beträgt der Ener-

gieunterschied zwischen **1u** und **2u** ($R = H$) 15 kcal mol^{-1} ,^[2a] der zwischen den experimentell unbekannten monocyclischen Prototypen **3u** und **4u** sogar nur $10.1 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[5]



Wir stellen hier bishomoaromatische Dianionen **5** von 1,2,4-Triboracyclopentanen vor, deren Gerüst isoelektronisch zu dem von **3u** ist.^[6, 7] Die 3c,2e-Bindungen von Dianionen des Typs **5** bleiben selbst in Gegenwart stärkster Donor-Substituenten wie $R = NR_2$ erhalten. Der Energieunterschied zwischen **5** und **6** muss also größer sein als die Energie für die Wechselwirkung eines dreifach koordinierten Boratoms mit einem Dialkylaminosubstituenten, die ca. 26 kcal mol^{-1} ^[8] beträgt. Rechnungen auf dem MP2/6-31+G*-Niveau^[9] bestätigen diese Argumentation.

Die Dianionen **5a–c** (Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl) erhält man durch Reduktion von **7a–c** mit Lithium in Diethylether, **5a** und **5d** durch Reaktion von **8** mit Phenyl- bzw. Methyllithium. **7a–c** und **8** haben wir aus **7d** hergestellt,



- [*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. D. Scheschkewitz, A. Ghaffari, P. Amseis, Dr. M. Unverzagt, G. Geiseler, Prof. Dr. W. Massa
 Fachbereich Chemie der Universität Marburg
 35032 Marburg (Deutschland)
 Fax: (+49) 6421-2828917
 E-mail: berndt@chemie.uni-marburg.de
 Dr. G. Subramanian, Dr. M. Hofmann, Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Prof. Dr. H. F. Schaefer III
 Center for Computational Chemistry
 University of Georgia
 1004 Cedar Street, Athens, GA, 30602-2525 (USA)
 [**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm „Polyeder“), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der U.S. National Science Foundation gefördert.