

Die Tris(azoly)l-methanthiolat-Salze werden in Ausbeuten von 80–90 % isoliert. An feuchter Luft zersetzen sich die Salze.

3: Ausbeute 90 %; Schmp. 130 °C; ¹H-NMR (CD₃CN, 20 °C): δ = 6.6 (³J(AA') = 1.0, ³J(AB) = 3.2, ⁴J(AB') = 1.5 Hz; 2H), 6.3 (⁴J(BB') = 2.0 Hz; 2H).

5: Ausbeute 92 %; Schmp. 119 °C; ¹H-NMR (CD₃CN, 20 °C): δ = 3.2 (q, ³J(H,F) = 0.8 Hz), δ = 6.1 (dd, ³J(H,H) = 2.5, 1.6 Hz), 7.3 (dd, ³J(H,H) = 1.6, ⁴J(H,H) = 0.9 Hz), 8.1 (dd, ³J(H,H) = 2.5, ⁴J(H,H) = 0.9 Hz); ¹⁹F-NMR (CD₃CN, 20 °C): δ = –58.3 (tridezett, ⁵J(F,H) = 0.8 Hz).

7: Ausbeute 92 %; Schmp. 120 °C; ¹H-NMR (CD₃CN, 20 °C): δ = 3.2 (q, ³J(H,F) = 0.8 Hz), δ = 7.8 (d, ⁴J(H,H) = 0.7 Hz), 8.9 (d, ⁴J(H,H) = 0.7 Hz); ¹⁹F-NMR (CD₃CN, 20 °C): δ = –58.3 (tridezett, ⁵J(F,H) = 0.8 Hz).

9: Ausbeute 87 %; Schmp. 116 °C; ¹H-NMR (CD₃CN, 20 °C): δ = 3.0 (s), 3.3 (s), 6.1 (dd, ³J(H,H) = 2.5, 1.6 Hz), 7.3 (dd, ³J(H,H) = 1.6, ⁴J(H,H) = 0.8 Hz), 8.0 (dd, ³J(H,H) = 2.5, ⁴J(H,H) = 0.8 Hz).

11: Ausbeute 83 %; Schmp. 114 °C; ¹H-NMR (CD₃CN, 20 °C): δ = 3.0 (s), 3.3 (s), 7.1 (dd, ³J(H,H) = 1.8, ⁴J(H,H) = 0.9 Hz), 7.6 (dd, ³J(H,H) = 1.8, 1.4 Hz), 8.1 (dd, ³J(H,H) = 1.4, ⁴J(H,H) = 0.9 Hz).

Röntgenstrukturanalyse: Die Züchtung der Kristalle erfolgte durch langsame Diffusion von Diethylether in CH₃CN-Lösungen der Verbindungen bei –40 °C. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden mit Kel-F-Öl an einem Glasfaden fixiert und auf einem Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer bei –100 °C mit graphitmonochromatisierter MoK_α-Strahlung vermessen.

Eingegangen am 10. Oktober 2000 [Z15933]

- [1] W. J. Middleton (du Pont), US-A 3940402, **1976**; *Org. Synth.* **1985**, 64, 221.
- [2] D. Viets, E. Lork, M. Müller, R. Mews, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] J. Wessel, E. Lork, R. Mews, noch unveröffentlichte Ergebnisse; J. Wessel, Dissertation, Bremen, **1995**.
- [4] D. A. Dixon, W. B. Farnham, W. Heilemann, R. Mews, M. Noltemeyer, *Heteroatom Chem.* **1993**, 4, 287–295.
- [5] K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 299–300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 292–293.
- [6] R. Mews in *Inorganic Fluorine Chemistry Toward the 21st Century* (Hrsg.: J. S. Thrasher, S. H. Strauss), *ACS Symp. Ser.* **1994**, 555, 148–166.
- [7] W. B. Farnham, B. E. Smart, W. J. Middleton, J. C. Calabrese, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4565–4567.
- [8] A. Kolomeitsev, M. Médebielle, P. Kirsch, E. Lork, G.-V. Röschenthaler, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 2183–2185.
- [9] [(Me₂N)₃S]⁺[OCF₃][–] reagiert mit Me₃Si(pyr) zu [(Me₂N)₃S]⁺[pyr][–], OCF₂ und Me₃SiF: M. Müller, R. Mews, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] Z. B. T. D. Petrova, V. E. Platonov, L. N. Shchegoleva, A. M. Maksimov, A. Haas, M. Schelvis, M. Lieb, *J. Fluorine Chem.* **1996**, 79, 13–25.
- [11] D. J. Adams, J. H. Clark, P. A. Heath, L. B. Hansen, V. C. Sanders, S. J. Tavernar, *J. Fluorine Chem.* **2000**, 105, 187–191.
- [12] Das Salz entsteht aus einem Gemisch aus CF₃SiF₃, CF₃SSiF₃ und Me₂NSiMe₃, als Nebenprodukt bildet sich (Me₂N)₂CS: M. Müller, R. Mews, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] W. Ried, B. M. Beck, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1961**, 646, 96–100; wir modifizierten die Synthese und stellten die Verbindung aus Thiophosgen und Me₃Si(pyr) in Toluol bei 50 °C her.
- [14] J. Wessel, U. Behrens, E. Lork, R. Mews, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 516–519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 443–446.
- [15] W. Kläui, M. Berghahn, G. Rheinwald, H. Lang, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2590–2592; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2464–2466.
- [16] Übersicht: S. Trofimenko, *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, London, **1999**.
- [17] Röntgenstrukturanalyse von **5** (C₁₅H₂₁F₃N₈S₂), *M*_r = 434.52; Kristallgröße 0.5 × 0.4 × 0.3 mm³; orthorhombisch, Raumgruppe *P*₂₁₂₁₂, *a* = 821.70(10), *b* = 1534.2(6), *c* = 1574.4(2) pm, *V* = 1.9848(9) nm³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.454 Mg m^{–3}, μ = 0.315 mm^{–1}. Im ω/2θ-Scan wurden 5023 Intensitäten gesammelt (2.59 < θ < 27.51°). Nach Mittelung verblieben 3990 Reflexe (*R*_{int} = 0.0207). Die Struktur wurde mit Direkten

Methoden gelöst. Die Verfeinerungsrechnungen konvergierten bei *wR*₂ = 0.1013 (Verfeinerung gegen *F*²) für alle 3990 Reflexe und 260 Variablen (*R*₁ = 0.0396 für 3532 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)). Die Verfeinerung des Absolutstruktur-Parameters ergab einen Wert von –0.05(8). Die Differenz-Fourier-Synthese ergab außerhalb des Bereiches +549 und –287 e nm^{–3} keine Restelektronendichte. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit dem SHELXL-97-Programmpaket,^[18] die Zeichnungen wurden mit dem Programm DIAMOND^[19] erstellt.^[20]

- [18] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen, **1997**.
- [19] DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System, Crystal Impact, Bonn.
- [20] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-149963 (**9**), -149964 (**11**), -149965 (**7**), -149966 (**5**) und -149967 (**3**) 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).

Ein Ga₈R₆-Cluster als Idealmodell für eine Metall-Metall-Bindung?*

Andreas Schnepf, Ralf Köppe und
Hansgeorg Schnöckel*

Professor Kurt Dehnicke zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei einfachen Clusterverbindungen wie [(CO)₃CpW–WCp(CO)₃], [(CO)₅Mn–Mn(CO)₅] und ClHg–HgCl galt in den 60er Jahren das primäre Interesse der Bindung zwischen den Metallatomen, da hier die komplexen Bindungsverhältnisse in Metallen auf eine 2e2c-Bindung reduziert sind.^[1] Da die Liganden wie z. B. Halogenatome oder CO starke Wechselwirkungen mit den Metallatomen eingehen und somit auch die Bindung zwischen den beiden Metallatomen stark beeinflussen, ist eine solche Bindungssituation jedoch grundlegend verschieden von der in Metallen.

Daher kommt Verbindungen vom Typ Y₃X–XY₃ (X, Y = Metallatome, d. h. zwei verknüpfte Y₃X-Tetraeder) mit bindenden Wechselwirkungen zwischen den Y-Atomen eine besondere Bedeutung zu. Allerdings gibt es bisher nur wenige Beispiele, in denen jedoch auch z. T. Metallatome durch Nichtmetallatome ersetzt sind: X = C, Y = Co,^[2] Y = Fe;^[3] X = N, Y = Au;^[4] X = Hg, Y = Pt^[5] und X = (As, Co), Y = Co.^[6] Die einzige uns bekannte, annähernd der gewünschten Modellverbindung entsprechende Spezies ist [Ir₈(CO)₂₂]^{2–}.^[7] Hier ist eine Ir₂-Einheit beidseitig an Ir₃CO₁₁-Reste gebunden, wobei die CO-Liganden zum Teil verbrückende Funktion haben. Das bedeutet, eine einfache Modellverbindung für eine nach den oben genannten Einschränkungen typische Metall-Metall-Bindung, in der acht gleiche Metallatome in Form von zwei verknüpften M₄-Tetraedern 13 Metall-Metall-

[*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dr. A. Schnepf, Dr. R. Köppe
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-4854
E-mail: hg@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

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

Bindungen ($2 \times 6 + 1$), aber nur sechs Metall-Ligand-Bindungen bilden, gibt es bisher nicht.

Kürzlich ist uns jedoch ein erster Schritt in diese Richtung durch die Synthese eines Al_7R_6 -Clusters gelungen.^[8] Hier werden zwei Al_4 -Tetraeder über ein „nacktes“ Al-Atom verknüpft, sodass zwölf Metall-Metall-Kontakte sechs Metall-Ligand-Bindungen gegenüberstehen.

Heute möchten wir das erste molekulare Beispiel für eine nach den oben genannten Kriterien als ideal zu nennende Metall-Metall-Bindung präsentieren, wobei in einer Ga_8R_6 -Einheit zwei Ga_4 -Tetraeder über zwei gemeinsame „nackte“ Ga-Atome verknüpft sind. Als Liganden werden $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ -Reste (Trisyl) verwendet, mit denen sowohl der erste Ga_4R_4 -Cluster^[9] hergestellt als auch kürzlich eine Ga_{19} -Spezies erhalten werden konnten.^[10]

Setzt man in Toluol gelöstes Trisyllithium bei -78°C mit einer Lösung von $\text{Ga}^{\text{I}}\text{Br}$ in Toluol/THF um (erhältlich durch Cokondensation des Hochtemperaturmoleküls GaBr), resultiert eine raumtemperaturstabile Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein schwarzer Rückstand übrig, aus dem sich nach Extraktion mit Pentan und anschließend mit Toluol jeweils schwarze Filtrate erhalten lassen. Aus der Toluollösung konnte letztendlich ein Ga-zentrierter Ga_{19} -Cluster erhalten werden.^[10] Jetzt ist es uns gelungen, auch aus dem Pentanextrakt schwarze Kristalle in Form hexagonaler Plättchen zu erhalten. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle zeigt, dass es sich um das neutrale Octagallan $[\text{Ga}_8\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]$ **1** handelt (Abbildung 1).

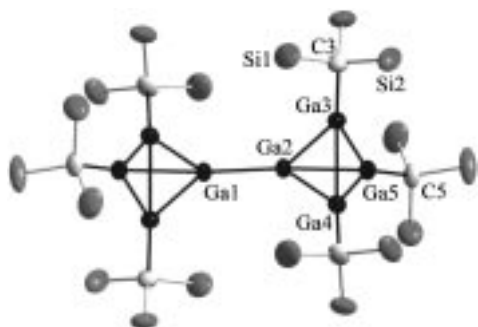


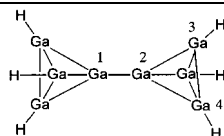
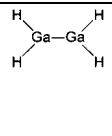
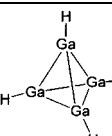
Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** (ohne Methylgruppen) mit Schwingungsellipsoiden (50%). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel $^\circ$: Ga1–Ga2 261.43(11), Ga2–Ga3 260.54(8), Ga2–Ga4 260.54(8), Ga2–Ga5 264.03(11), Ga3–Ga4 264.81(9), Ga3–Ga5 263.65(8), Ga3–C3 204.8(4), Ga5–C5 204.3(5); Ga1–Ga2–Ga3 142.97(2), Ga1–Ga2–Ga5 147.11(4), Ga3–Ga2–Ga4 61.09(3), Ga2–Ga4–Ga5: 60.49(3), Ga2–Ga4–Ga3 59.455(13), C5–Ga5–Ga2 143.61(16), C3–Ga3–Ga4 146.75.

Die Ga–Ga–Abstände in **1** variieren innerhalb enger Grenzen (260.5–264.8 pm), und folglich weichen auch die Winkel innerhalb der Tetraeder-Dreiecksflächen nur maximal 1° vom Idealwert 60° ab. Die Liganden sind mit einem mittleren Ga–C-Abstand von 204.5 pm an die Galliumatome gebunden. Sowohl die Ga–Ga- als auch die Ga–C-Bindungen sind in **1** signifikant kleiner als im tetraedrischen $[\text{Ga}_4\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_4]$ ($d(\text{Ga–Ga}) = 268.3$, $d(\text{Ga–C}) = 207.4$ pm (Mittelwerte)). Dieser Befund zeigt, dass der $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ -Ligand einen großen sterischen Anspruch aufweist und damit bei sterischer Überfrachtung wie z. B. in Ga_4R_4 -Verbindungen zu Abstands-

verlängerungen im Ga_4 -Gerüst und bei den Ga–R-Bindungen führt.

Wie einleitend ausgeführt, ist das in Abbildung 1 abgebildete Strukturelement von zwei über eine Metall-Metall-Bindung verknüpften tetraedrischen M_4R_3 -Einheiten für Cluster einer Elementsorte bisher unbekannt. Wir haben uns deshalb näher mit diesem Archetyp einer Metall-Metall-Bindung auseinandergesetzt. Dazu haben wir Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen^[11] an der Modellverbindung Ga_8H_6 **1a** durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben und den analogen Ergebnissen für Ga_2H_4 **1b** und Ga_4H_4 **1c** gegenübergestellt.

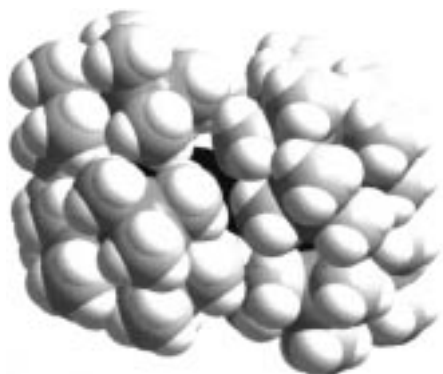
Tabelle 1. Ga–Ga–Abstände $d(\text{Ga–Ga})$, Kraftkonstanten f , Ladungen q und ^{71}Ga -NMR-Verschiebungen δ der berechneten Modellverbindungen **1a–1c**.

Verbindung			
	Ga_8H_6 1a	Ga_2H_4 1b	Ga_4H_4 1c
$d(\text{Ga–Ga})$ [pm]	253.8 (Ga1–Ga2) 259.4 (Ga2–Ga3) 255.8 (Ga3–Ga4)	246.2	256.7
f [mdyn \AA^{-1}]	0.8 (Ga1–Ga2)	1.1	0.6
q	–0.1 (Ga1) 0.0 (Ga3)	0.1	0.0
$\delta(^{71}\text{Ga})$	1028 (Ga1) 942 (Ga3)	705	986

Erwartungsgemäß unterscheiden sich die Ladungen der Ga-Atome in den aufgelisteten Verbindungen nur geringfügig. Die zentralen Ga-Atome in **1a** tragen eine leicht negative Partialladung (gegenüber positiven Partialladungen z. B. in den in der Einleitung erwähnten lokalisierten Metall-Metall-Bindungen wie in ClHg–HgCl), sodass hier tatsächlich in erster Näherung von einer metallischen Metall-Metall-Bindung gesprochen werden kann, die hier erstmals in einer molekularen Einheit als weitgehend lokalisierte Bindung den delokalisierten Bindungsverhältnissen in Metallen gegenübergestellt werden kann. Die für **1** gefundenen Abstände unterscheiden sich allerdings hinsichtlich ihrer Absolutwerte und der Abstufung von den berechneten in **1a**. Dieser Befund ist plausibel, da die sterisch sehr anspruchsvolle $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ -Gruppe wie im Fall der Ga_4R_4 -Verbindung^[9] zu sehr langen Ga–Ga-Bindungen führt. Diese Sperrigkeit des Ligandengerüsts bewirkt auch eine Vergrößerung des zentralen Ga–Ga-Abstandes in **1**, wie im Kalottenmodell (Abbildung 2) deutlich zu erkennen ist.

Ohne diese abstoßenden Wechselwirkungen sollte, wie die Rechnungen zeigen, die zentrale Ga–Ga-Bindung deutlich kürzer sein als die anderen Ga–Ga-Bindungen, da man es in der zentralen Ga_2 -Einheit im Wesentlichen mit einer $2e2c\text{-}\sigma$ -Bindung (HOMO, a_{1g}) zu tun hat, während die sechs übrigen Ga–Ga-Bindungen in den $(\text{RGa})_3\text{Ga}$ -Einheiten auf vier delokalisierten MOs (a_{1g} , t_{2u}) basieren.

Parallel zu den Ga–Ga-Abständen verändern sich auch die entsprechenden Ga–Ga-Kraftkonstanten, d. h., die Ga–Ga-

Abbildung 2. Kallottenmodell von **1**.

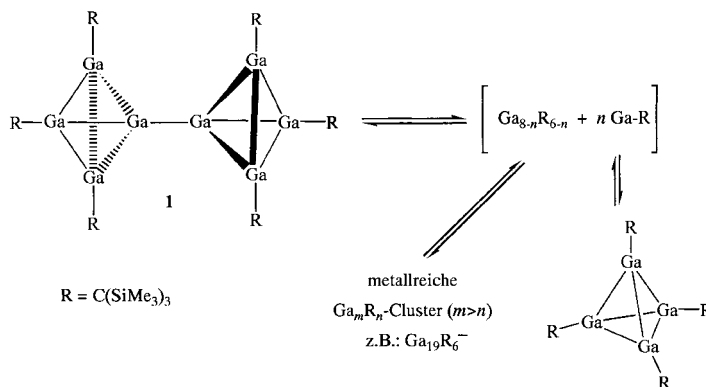
Bindung von Ga_2H_4 ist signifikant stärker ($1.1 \text{ mdyn } \text{\AA}^{-1}$)^[12] als diejenige der zentralen Ga_2 -Einheit in **1**. Letztere ist demgegenüber erwartungsgemäß etwas größer als die des Ga_4H_4 -Tetraeders **1c**. Offensichtlich führt die starke Delokalisierung der Elektronen innerhalb der beiden Ga_4 -Fragmente zu dieser Destabilisierung der verknüpfenden Ga-Ga-Bindung in **1**. Diese Bindungsaufweitung dürfte noch größer ausfallen, wenn die Koordinationszahlen an den zentralen Ga-Atomen steigen, also z.B. zwei oktaedrische oder ikosaedrische Ga_n -Polyeder über gemeinsame Ga-Ga-Bindungen verknüpft würden.

Die elektronischen Verhältnisse von **1** gegenüber einer entsprechenden Ga_4R_4 -Einheit werden bereits durch die unterschiedliche Farbe (**1** ist schwarz, Ga_4R_4 dagegen rot) deutlich. Dieser Befund steht im Einklang mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen, nach denen für **1a** und Ga_4H_4 deutlich unterschiedliche HOMO-LUMO-Abstände berechnet werden: 1.27 bzw. 2.46 eV.

Die berechneten ^{71}Ga -Verschiebungen für **1a** und **1c** müssen zusammen mit den experimentellen und theoretischen Ergebnissen für einen Ga_{19} -Cluster ($[\text{GaGa}_{12}(\text{GaR})_6]^-$; $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)^[10] betrachtet werden: Dabei zeigten Rechnungen, dass die Signale der „nackten“ Ga-Atome (GaGa_{12}) gegenüber denen der sechs ligandentragenden Ga-Atome jeweils deutlich tieffeldverschoben sind, wobei die Art der Liganden auch die Verschiebung der „nackten“ Atome stark beeinflusst. So verschiebt sich deren Resonanz beim Übergang von H über CH_3 zu $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ als Ligand zu höheren Feldern. Die am meisten hochfeldverschobenen Signale werden im ligandenfreien Ga-Cluster Ga_{13}^- gefunden. Demnach dürfte die bisher nicht beobachtete Verschiebung der zentralen Ga-Atome in **1** deutlich hochfeldverschoben gegenüber den berechneten in **1a** liegen, während diejenige der ligandentragenden Ga-Atome nur wenig beeinflusst werden dürfte. Hochfeldverschiebungen von „nackten“ Ga-Atomen, die für den Ga_{19} -Cluster erstmals experimentell bestätigt werden konnten, scheinen demnach typisch für „metallisch“ gebundene Metallatome zu sein. Die geringfügige Hochfeldverschiebung der zentralen Ga-Atome in **1a** gegenüber der Verschiebung in **1c** zeigt allerdings, dass die elektronische Umgebung der zentralen Ga_2 -Einheit in **1a** weitgehend der im tetraedrischen **1c** gleicht. Eine Änderung der Situation mit weiter hochfeldverschobenen Signalen für die zentrale Ga_2 -Einheit ist erst dann zu erwarten, wenn die Koordinations-

zahlen für diese Atome steigen, d.h. wenn z.B. zwei ikosaedrische Cluster über eine Ga-Ga-Bindung verknüpft sind. Derartige Verbindungen wären dann noch idealere Modellverbindungen für eine isolierte Metall-Metall-Bindung.

Neben den geschilderten strukturellen und bindungstheoretischen Besonderheiten gibt die Bildung von **1** auch einen Hinweis auf die in Lösung ablaufenden Reaktionen. So könnte **1** als Schlüsselverbindung beim Aufbau größerer Cluster im Gleichgewicht mit weiteren metallreichen Spezies und GaR-Oligomeren stehen (Schema 1).

Schema 1. Postulierter Mechanismus der Bildung des metalloiden Ga_{19} -Clusters aus **1**.

1 ist die erste Modellverbindung für einen Metallatom-Kontakt^[13] in Form eines Nano-Metalldrahtes. In diesem Sinne sollten die hier präsentierten Ergebnisse den Anstoß geben oder Maßstab sein für theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Reaktion zwischen Metallatom-Clustern von deren primärem Kontakt bis hin zur Cluster-Verschmelzung.

Experimentelles

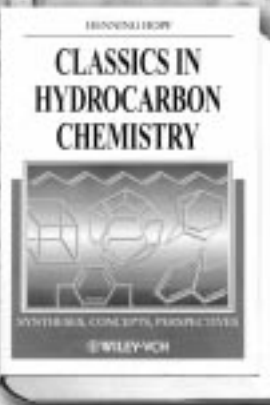
In einem 250-mL-Rundkolben werden 1.5 g $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3$ (6.3 mmol) in 25 mL Toluol vorgelegt. Nach Kühlen auf -78°C werden 15 mL einer 0.3 molaren GaBr-Lösung (5 mmol GaBr) in Toluol/THF (3/1) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei die Lösung dunkelrot bis schwarz wird. Das Lösungsmittel lässt sich anschließend im Vakuum entfernen. Der schwarze Rückstand wird mit Pentan extrahiert. Aus dem dunkelbraunen Pentanextrakt fallen wenige schwarze Kristalle von **1** in Form hexagonaler Plättchen aus.

Kristallstrukturdaten von **1**: $\text{Ga}_8(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_6$, $M_r = 1891.3$, Kristallabmessungen $0.3 \times 0.6 \times 0.6 \text{ mm}$, monoklin c , Raumgruppe $C2/m$, $a = 13.203(3)$, $b = 24.704(5)$, $c = 17.382(4) \text{ \AA}$, $\beta = 103.86(3)^\circ$, $V = 5504.3(19) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.175 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu_{\text{Mo}} = 2.150 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 51.74^\circ$, 16186 gemessene Reflexe, 5446 unabhängige Reflexe ($R(\text{int.}) = 0.0841$), Absorptionskorrektur: numerisch (min./max. Transmission 0.1630/0.4012), $R_1 = 0.0466$, $wR_2 = 0.1388$. Stoe-IPDS-Diffraktometer (MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, 200 K). Die Struktur von **1** wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 für alle beobachteten Reflexe verfeinert. Verwendete Programme: SHELXS und SHELXTL (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-151247“ 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 8. November 2000 [Z16062]

- [1] Die erste mit Beugungsmethoden charakterisierte Verbindung dieser Art war $[(\text{CO})_5\text{CpW}-\text{WCp}(\text{CO})_3]$: F. C. Wilson, D. P. Shoemaker, *Naturwissenschaften* **1956**, 43, 57.
- [2] U. Geiser, A. M. Kini, *Acta Cryst. Sect. C* **1993**, 49, 1322.
- [3] D. M. Norton, C. L. Stern, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2701.
- [4] H. Shan, Y. Yang, A. J. Jones, R. P. Sharp, *Science* **1997**, 275, 1460.
- [5] A. Albianti, A. Moor, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7672.
- [6] H. Lang, B. Sigwarth, I. Jibrill, L. Zsolnai, O. Orama, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 304, 137.
- [7] F. Demartin, M. Manassero, M. Sansoni, L. Garlaschelli, C. Raimondi, S. Martinengo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 528.
- [8] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3114; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2926.
- [9] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1364.
- [10] A. Schnepf, G. Stöber, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9178.
- [11] Alle quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem RIDFT-Modul (BP86-Funktional) des Programmpakets TURBOMOLE mit SV(P)-Basissätzen durchgeführt; a) TURBOMOLE: O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346; b) Funktional BP86: A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1998**, 38, 3098; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1996**, 33, 8822; c) RIDFT: K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652; K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119.
- [12] a) R. Köppe, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1095; b) J. Grunenberg, N. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6045; c) G. Linti, H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206–207, 285.
- [13] E. Scheer, N. Agrait, J. Cuevas, L. A. Yeyati, B. Ludoph, A. Martin-Rodero, G. R. Bollinger, J. M. van Ruitenbeek, C. Urbina, *Nature* **1998**, 394, 154.

CLASSICS FROM WILEY-VCH



CLASSICS IN HYDROCARBON CHEMISTRY
Syntheses, Concepts, Perspectives
1999. IX, Approx 530 pages with approx 300 figures.
Softcover.
Approx DM 98.- / £ 34.95
ISBN 3-527-29606-9
Publication date: December 1999


Carbon and Hydrogen: the two basic building blocks can be combined in a million different ways to create a plethora of fascinating organic compounds. H. Hopf presents not only the most remarkable structures and properties of hydrocarbon compounds but also illustrates how molecules such as Pagodane or Dehydrobenzene challenge the synthetic skills of every organic chemist. Graduate students and researchers alike will find this book a gold mine of useful information essential for their daily work.

CLASSICS IN TOTAL SYNTHESIS
Targets, Strategies, Methods
1996. XXIII, 798 pages with 444 figures. Softcover.
DM 98.- / £ 34.95
ISBN 3-527-29231-4

This book is a must for every synthetic chemist. With didactic skill and clarity, K. C. Nicolaou and E. Sorensen present the most remarkable and ingenious total syntheses from outstanding synthetic organic chemists.

John Wiley & Sons, Ltd. • Baffins Lane
Chichester, West Sussex
PO 19 1UD, UK
Fax: +44 (0)1243-775878

WILEY-VCH • P.O. Box 10 11 61
69451 Weinheim, Germany
Fax: +49 (0) 62 01 - 60 61 84
e-mail: sales-books@wiley-vch.de

 **WILEY-VCH**