

Bismutverbindungen

Intramolekulare C-H-Aktivierung in Komplexen mit Mo-Bi-Metallbindungen**

Stefan Roggan, Christian Limberg,* Burkhard Ziemer und Marcus Brandt

Professor Helmut Werner zum 70. Geburtstag gewidmet

Die bemerkenswerte katalytische Aktivität von $n\text{MoO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Phasen bei der allylischen Propenoxidation^[1] hat zur intensiven Untersuchung der Elementkombination Mo/Bi auch auf molekularer Ebene geführt.^[2-5] Unter den Verbindungen, die beide Metalle enthalten, ist eine Klasse dadurch charakterisiert, dass beide Metalle durch eine Mo-Bi-Metallbindung miteinander verbunden sind. Die oxygenierenden

[*] S. Roggan, Prof. Dr. C. Limberg, Dr. B. Ziemer, M. Brandt
Humboldt-Universität zu Berlin
Institut für Chemie
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 302-093-6966
E-mail: christian.limberg@chemie.hu-berlin.de

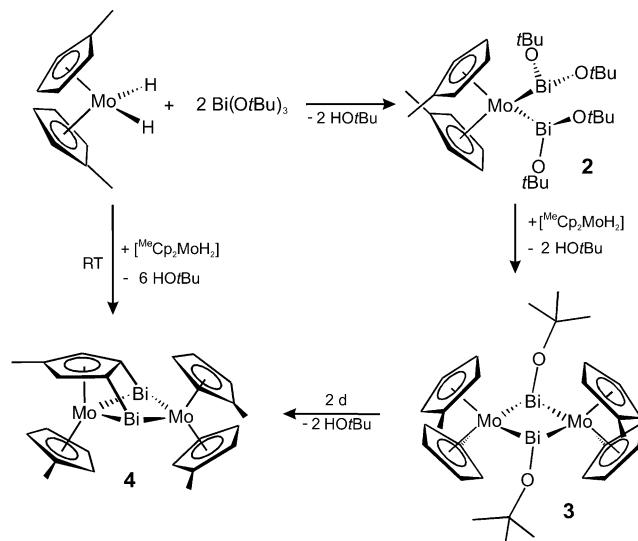
[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem BMBF und der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung für finanzielle Unterstützung. Außerdem danken wir P. Neubauer für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Eigenschaften der Bismut-Molybdat-Phasen regen dazu an, das Verhalten solcher Mo-Bi-Einheiten in Gegenwart von Oxidantien zu untersuchen. Dafür ist es jedoch erforderlich, dass sich die jeweiligen Komplexe im übrigen inert gegenüber den einzusetzenden Oxidationsmitteln verhalten. Diese Bedingung wurde bisher von keiner der bekannten Verbindungen mit Mo-Bi-Bindungen ($[\text{ClBi}(\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp})_2]$,^[3] $[\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{MeCp})_2(\mu-\eta^2\text{-Bi}_2)]$ ^[4] etc.^[5]) erfüllt, da ihre Liganden oxidationsempfindlich sind. Kürzlich gelang uns die Synthese von Verbindungen, bei denen Mo- und Bi-Atome über Metallbindungen miteinander verknüpft sind, deren Liganden jedoch nicht oxidationsempfindlich sind: Die Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$ mit $[\{\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3(\text{thf})\}_2]$ führte zur Verbindung $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_2)_2]$ (**1**), die sich als effektiver Prækatalysator für Epoxidierungsreaktionen erwies.^[6] Hier berichten wir über die eingehende Untersuchung des Systems $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]/\text{Bi}(\text{OtBu})_3$, bei der ein bemerkenswerter C-H-Aktivierungsprozess beobachtet wurde.

Die Reaktion zwischen $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]$ und $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$ im Molverhältnis 1:2 (Schema 1) ergibt $[\text{MeCp}_2\text{Mo}(\text{Bi}(\text{OtBu})_2)_2]$



Schema 1. Reaktionen im System $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]/\text{Bi}(\text{OtBu})_3$.

(2). Der Ersatz des bei der Synthese von **1** verwendeten elektronenarmen Hexafluorisopropylrestes durch den elektronenreicherem *tert*-Butylrest scheint also keinen signifikanten Einfluss auf den prinzipiellen Verlauf der Reaktion zu haben. Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur^[7] von **2**. Der in **2** gefundene Bi-Bi-Abstand von 3.487 Å ist für eine Bindung zu groß, der Bi-Mo-Bi-Winkel beträgt jedoch lediglich 75.27° und ist damit sogar etwas kleiner als der H-Mo-H-Bindungswinkel in $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$ (75.5°).^[8] Damit scheint auch keine repulsive Wechselwirkung zwischen den an das Mo-Atom gebundenen $\text{Bi}(\text{OR})_2$ -Einheiten zu bestehen. Gegenüber der Synthese von **1** hängen sowohl der Reaktionsverlauf bei der Synthese von **2** (nach rein optischem Ermessen) als auch die Ausbeute stark von den gewählten Reaktionsbedingungen ab. Diese Beobachtungen führten zu folgenden Überlegungen: Den Bindungslängen und -winkeln nach zu urteilen ist **2** eine

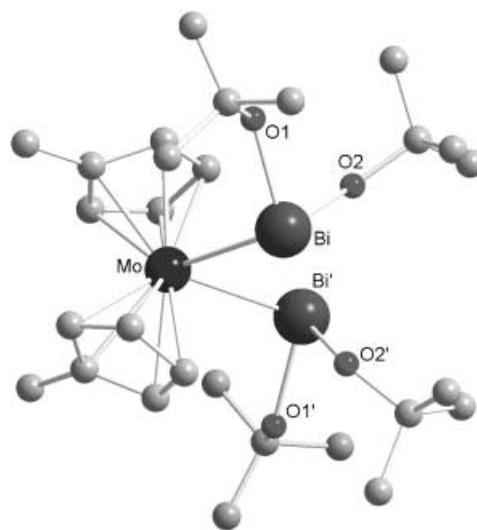


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2**, zur besseren Übersichtlichkeit ohne H-Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo 2.8551(9), Bi-O1 2.159(5), Bi-O2 2.117(4), Bi-Bi' 3.487(2); Bi-Mo-Bi' 75.27(3), O(1)-Bi-O2 89.5(2), Mo-Bi-O1 102.9(2), Mo-Bi-O2 94.0(2).

spannungsfreie Verbindung, die mit überschüssigem Molybdocendihydrid unter Abspaltung zweier weiterer Äquivalente von *tert*-Butylalkohol unter Bildung von **3** weiter kondensieren sollte (Schema 1). Dies sollte zu Mo-Bi-Mo-Winkeln von ca. 105° führen, wie sie für ungespannte Bismutane charakteristisch sind.

Daher wurden Versuche zur Synthese von **3** durchgeführt, in denen das stöchiometrische Verhältnis von $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]$ und $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$ von 1:2 (bei der Synthese von **2**, Schema 1) auf 1:1 angepasst wurde. Diese Versuche verliefen nur mit Petrolether (PE) als Lösungsmittel erfolgreich, aus dem **3** direkt nach seiner Bildung in Form schwarzer Kristalle ausfiel. Diese waren für die Röntgenstrukturanalyse^[7] geeignet (Abbildung 2). Kürzlich wurde über einen Dibismutenkomplex berichtet, in dem ein $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Bi}=\text{BiCH}_2\text{SiMe}_3$ -Ligand $\mu_2\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-verbrückend}$ an zwei $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Einheiten koordiniert ist.^[9] In **3** ist der Bi-Bi-Abstand mit 3.633 Å allerdings zu lang, als dass **3** analog als Bismuthenkomplex aufgefasst werden könnte. Die Mo-Bi-Bindungen (2.960 und 2.924 Å) sind etwas länger als in **2** (2.8551 Å), ebenso die Bi-O-Bindungen. Bi-Mo-Bi- und Mo-Bi-Mo-Bindungswinkel von 76.3° bzw. 103.74° weisen auf eine spannungsfreie Struktur hin. Im Zuge der NMR-spektroskopischen Charakterisierung von **3** in C_6D_6 zeigte sich, warum die Isolierung dieser Verbindung nur nach ihrer Synthese in PE geglückt war, nicht aber aus Benzol/Toluol: **3** ist in Lösung instabil und zerersetzt sich innerhalb weniger Stunden zu den diamagnetischen Verbindungen **4** und **4'** (im Verhältnis 1:0.8), die ein sehr komplexes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen.

Folgeuntersuchungen zeigten, dass **4** und **4'** auch im präparativen Maßstab hergestellt werden können, wenn man eine äquimolare Lösung von $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]$ und $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$ in Toluol zwei Tage bei Raumtemperatur reagieren lässt. Nach Abkühlen einer solchen Lösung wurde reines **4** in Form von schwarzen Kristallen isoliert. Eine Röntgenstrukturanalyse^[7] enthüllte den Aufbau von **4** und die formale Ableitung von **3**:

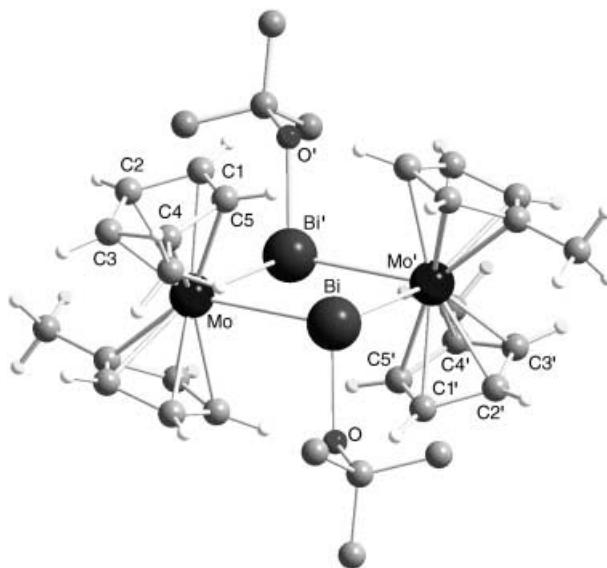


Abbildung 2. Molekülstruktur von 3; die H-Atome der *tert*-Butylgruppe sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo'-Bi 2.960(2), Mo'-Bi' 2.924(1), Bi-Bi' 3.6333(9), Bi-O 2.215(5); Bi-Mo-Bi' 76.3(1), Mo'-Bi-Mo 103.74(2), Mo'-Bi-O 106.6(2), Mo-Bi-O 101.9(2).

Zwei intramolekulare Eliminierungen von *tert*-Butylalkohol aus der $\eta^5\text{-}{}^{\text{Me}}\text{CpMo-(Bi(OtBu))}_2$ -Einheit in 3 führen zu einer nach unserem Wissen bis dato einzigartigen Bindungssituation, in der ein fast planarer $\mu_3\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-Cp-Ligand}$ drei Metallzentren verbrückt, die ihrerseits durch Metallbindungen miteinander verknüpft sind (Schema 1, Abbildung 3). Ein Merkmal dieses Arrangements sind die Bi-C-Bindungen, die um 40° aus der Cp-Ringebene geneigt sind. Diese große Abwinkelung in Kombination mit einer nur marginalen Verzerrung des Cp-Rings, der seinen aromatischen Charakter behält, deuten auf eine nichtlineare Überlappung zwischen den Bi- und C-Orbitalen hin.

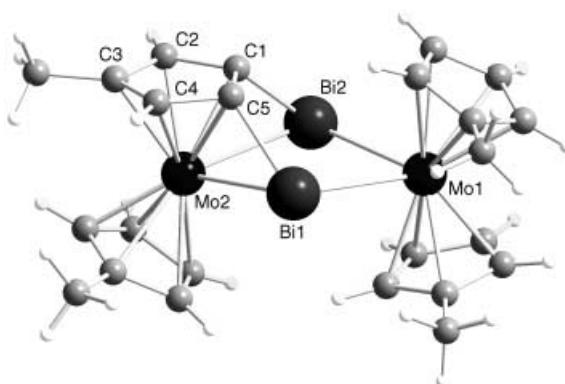


Abbildung 3. Molekülstruktur von 4. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo1-Bi1 2.927(2), Mo1-Bi2 2.942(2), Mo2-Bi1 2.880(2), Mo2-Bi2 2.895(2), Bi1-Bi2 3.558(1), Bi1-C5 2.24(2), Bi2-C1 2.26(2), C4-C5 1.44(2), C5-C1 1.42(3), C1-C2 1.48(2), C2-C3 1.43(3), C3-C4 1.45(2); Bi1-Mo1-Bi2 74.65(3), Bi1-Mo2-Bi2 75.90(3), Mo1-Bi1-Mo2 103.57(3), Mo1-Bi2-Mo2 103.06(3), Mo2-Bi1-C5 50.3(3), Mo2-C5-Bi1 80.1(4), Bi1-C5-C1 118.4(7), C2-C1-C5-C4 0.7(12), C3-C4-C5-C1 0.5(13).

Vergleichbare „gebogene“ Bindungen wurden in der Vergangenheit bereits für einige zweikernige Übergangsmetallkomplexe vorgeschlagen (erstmals für $[\text{Cp}(\text{CO})\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_4]$ ^[10]), und die Ergebnisse von DFT/Bader-Rechnungen^[11] sind mit derartigen Bindungen in 4 im Einklang: Bindungskritische Punkte zwischen Bi und C (Abbildung 4) untermauern die Existenz entsprechender

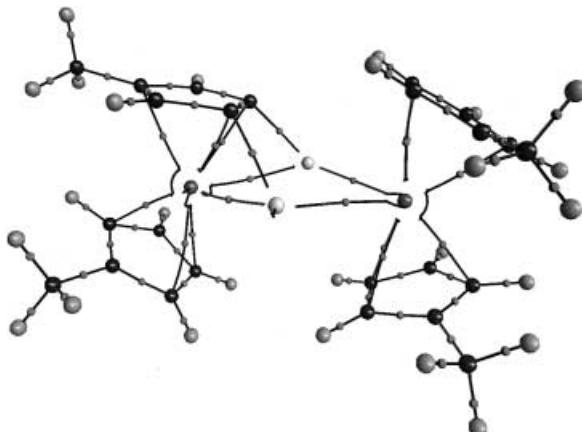
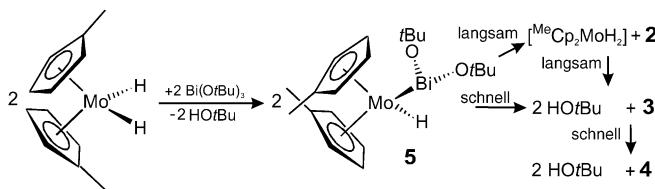


Abbildung 4. Darstellung von 4 mit bindungskritischen Punkten und Bindungspfaden, wie sie aus DFT/Bader-Rechnungen hervorgingen.

Bindungen zwischen diesen Atomen. Die hohe Elliptizität an diesen Punkten weist auf nichtlineare Orbital-Überlappung hin (trotz nahezu linearer Bindungspfade, siehe Abbildung 4). Auch zeigt sich, dass die mit jeder der Bi-C-Bindungen verbundene Elektronendichte merklich in Richtung des C-Atoms verschoben ist, sodass jedes der Bi-C-Strukturelemente auch als Carbanion aufgefasst werden kann, das durch eine Lewis-Säure (Mo_2Bi^+) stabilisiert wird. ^1H -, TOCSY- und NOESY-NMR-Messungen zufolge bleibt die Struktur von 4 wie sie in Abbildung 3 gezeigt ist auch in Lösung erhalten. Durch Kombination dieser Methoden konnten alle NMR-Signale den jeweiligen Protonen von 4 zugeordnet werden. Auch 4' wurde identifiziert: Es handelt sich um eine zu 4 isomere Verbindung, die sich von 4 dadurch unterscheidet, dass sich die Methylgruppe des verbrückenden MeC_5H_2 -Liganden nicht am C3- (Abbildung 3), sondern am C2-Atom befindet. Die beiden Isomeren lassen sich unter moderaten Bedingungen nicht ineinander umwandeln: Erwärmen einer Lösung von 4 in Benzol auf 60° hat keinen Einfluss auf die Spektren.

Um weitere Einblicke in die Bildungsmechanismen von 4 und 3 zu erhalten, wurde die Reaktion zwischen $[{}^{\text{Me}}\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$ und $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$ im Molverhältnis 1:1 bei Raumtemperatur ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach dem Zusammengießen der Reaktanten wird das gesamte $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$ sofort verbraucht, und es resultiert eine Mischung aus $[{}^{\text{Me}}\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$, 2 und überraschenderweise dem Monohydridkomplex $[{}^{\text{Me}}\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{Bi}(\text{OtBu})_2\text{H})]$ (5) im Verhältnis 1:1:5. 5 ist die reaktivste Spezies der Mischung; sie zersetzt sich mit einer Halbwertszeit von ca. 15 min über zwei Reaktionswege (Schema 2): Zum einen kondensieren zwei Moleküle von 5 unter Abspaltung von *tert*-Butylalkohol zu 3, zum anderen werden in



Schema 2. Bildung und Reaktionen des Intermediats 5.

einem sehr viel langsameren Prozess aus zwei Molekülen **5** die Metatheseprodukte $[^{Me}Cp_2MoH_2]$ und **2** gebildet. Ist **5** nur noch in geringen Mengen vorhanden, nimmt auch die Konzentration von **3** schnell ab, da seine Zersetzung zu **4** und *tert*-Butylalkohol viel schneller erfolgt als seine Bildung aus $[^{Me}Cp_2MoH_2]$ und **2**. Liegt auch **3** nur noch in vernachlässigbaren Konzentrationen vor, ändert sich die Zusammensetzung der Mischung nur noch langsam, und es vergehen mehrere Tage bis die Umwandlung von $[^{Me}Cp_2MoH_2]$ und **2** zu den Endprodukten **4** und **4'** nahezu vollständig ist (dieser Prozess kann durch Erwärmen beschleunigt werden). Es verbleibt die Frage, wie die intramolekulare Alkoholeliminierung aus **3**, die zu **4** führt, überhaupt erfolgen kann. Dazu ist der Bruch nichtaktivierter C-H-Bindungen erforderlich, die unter normalen Umständen nicht acide genug sind, um von einem Alkoxid angegriffen werden zu können. Betrachtet man die Kristallstruktur von **3** jedoch genauer, so fällt auf, dass sich in sehr geringem Abstand von jedem der alkoxidierten O-Atome ein Cyclopentadienyl-H-Atom befindet (H_{Cl} für O' und $H_{Cl'}$ für O; berechnet 2.161 Å; die entsprechenden O...C-Abstände betragen 3.014 Å). Dies sollte auch für gelöstes **3** bedeuten, dass die C-H-Bindungen der ^{Me}Cp -Ringe durch so genannte „complex induced proximity effects“ aktiviert sind, die die Abspaltung der Alkoholmoleküle erleichtern. Für die Bildung von **4** macht dies einen stufenweisen Prozess erforderlich:^[12] Nachdem die erste Bi-C-Bindungsbildung erfolgt ist, muss das resultierende Molekül seine Konfiguration am zweiten Bi-Atom invertieren, sodass beide Bi-Atome an denselben Cp-Ring gebunden werden.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss in einer gereinigten Ar-Atmosphäre unter Verwendung von wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

2: Zu einer Suspension von 0.669 g (1.56 mmol) $Bi(OBu)_3$ in 10 mL PE wurde unter Röhren eine Lösung von 0.200 g (0.78 mmol) $[^{Me}Cp_2MoH_2]$ in 10 mL PE gegeben. Dabei bildete sich eine klare rote Lösung, die 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt wurde und aus der während des Röhrens das Produkt auszufallen begann. Nach Einengen und Kühlen des Reaktionsgemisches auf -30°C wurden 0.651 g (0.68 mmol; 86 %) **2** in Form von orangefarbenen Kristallen erhalten. 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.85$ (m, 4 H, Cp), 4.57 (m, 4 H, Cp), 1.56 (s, 6 H, Me_{Cp}), 1.38 ppm (s, 36 H, $OC(CH_3)_3$). ^{13}C -NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 97.66/88.99/82.69$ (Cp), 70.74 ($OC(CH_3)_3$), 35.48 ($OC(CH_3)_3$), 14.57 ppm (Me_{Cp}).

3: Zu einer Lösung von 0.334 g (0.78 mmol) $Bi(OBu)_3$ in 10 mL PE wurde unter Röhren eine Lösung von 0.200 g (0.78 mmol) $[^{Me}Cp_2MoH_2]$ in PE zugegeben. Es bildete sich eine rote Lösung, die innerhalb weniger Minuten schwarz wurde. Das Reaktionsge-

misch wurde filtriert und ohne weiteres Rühren bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach 1 h begann bereits die Bildung schwarzer, nadelförmiger Kristalle von **3**. Diese wurden nach 12 h isoliert und wiederholt mit PE gewaschen. So wurden 184 mg (0.17 mmol; 43 %) reines **3** erhalten. 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.03$ (m, 4 H, Cp), 4.12 (m, 4 H, Cp), 3.98 (m, 4 H, Cp), 3.64 (m, 4 H, Cp), 1.74 (s, 12 H, Me_{Cp}), 1.37 ppm (s, 18 H, $OC(CH_3)_3$).

4: Eine Mischung aus 0.100 g (0.39 mmol) $[^{Me}Cp_2MoH_2]$ und 0.167 g (0.39 mmol) $Bi(OBu)_3$ wurde in 4 mL Toluol gelöst. Es bildete sich eine rote Lösung, die innerhalb von 5 Minuten schwarz wurde. Man ließ die Reaktionsmischung zwei Tage bei Raumtemperatur stehen und versetzte sie dann mit 2 mL PE. Durch Kühlen auf -30°C wurden innerhalb von 3 Tagen 0.059 g (0.064 mmol; 33 %) schwarze Kristalle von **4** erhalten. 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.21$ (s, 2 H, H_{2,4}), 4.89 (m, 2 H, H_{14,15}), 4.84 (m, 2 H, H_{9,10}), 4.32 (m, 2 H, H_{8,11}), 4.25 (m, 2 H, H_{13,16}), 3.76 (m, 2 H, H_{20,21}), 3.24 (m, 2 H, H_{19,22}), 2.00 (s, 3 H, H₆), 1.68 (s, 6 H, H_{12,18}), 1.62 ppm (s, 3 H, H₂₄). MS (EI, 70 eV): m/z (%): 924(30) [M^+], 715(12) [M^+-Bi], 670(50) [$M^+-(MeCp)_2Mo$] oder $[(CH_3)_5C_5H_4]\{CH_3\}_2C_2H_2MoBi_2^+$], 506(10) [M^+-2Bi], 418(20) [Bi_2^+], 254(80) $[(CH_3)_5C_5H_4]\{CH_3\}_2C_2H_2Mo^+$, 79(100) [$MeCp^+$]; HR-MS für $^{12}C_{24}^{1}H_{26}^{92}Mo_2^{209}Bi_2$ berechnet: 915.97784, gefunden: 915.97679 u.

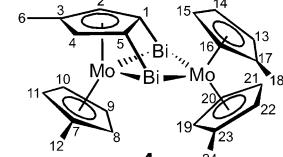
Für alle drei Komplexe wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.

5: 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.56$ (m, Überlappung von Cp-Signalen für **2** und **5**), 4.53 (m, 2 H, Cp), 4.43 (m, Überlappung von Cp-Signalen von **5** und $[^{Me}Cp_2MoH_2]$), 4.17 (m, 2 H, Cp), 1.73 (s, 6 H, Me_{Cp}), 1.48 (s, 18 H, $OC(CH_3)_3$), -11.17 ppm (s, 1 H, Mo-H).

Eingegangen am 18. Dezember 2003 [Z53576]

Stichwörter: Alkoxide · Bismut · C-H-Aktivierung · Heterodimetallkomplexe · Molybdän

- [1] Übersicht: C. Limberg, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6112; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5932.
- [2] M. Hunger, C. Limberg, P. Kircher, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1171–1174; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1105; M. Hunger, C. Limberg, P. Kircher, *Organometallics* **2000**, *19*, 1044; C. Limberg, M. Hunger, W. Habicht, E. Kaifer, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3359; W. G. Klemperer, R.-S. Liu, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3863; R. Villanneau, A. Proust, F. Robert, P. Gouzerh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 421.
- [3] W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington, N. C. Norman, A. J. Tucker, M. J. Winter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2941.
- [4] W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington, N. C. Norman, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2239.
- [5] Zitat [10] in Lit. [6]
- [6] M. Hunger, C. Limberg, E. Kaifer, P. Rutsch, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 9.
- [7] Kristallstrukturanalysen: **2:** $C_{28}H_{50}Bi_2MoO_4$, $M_r = 964.58$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 13.038(4)$, $b = 16.364(6)$, $c = 16.435(5)$ Å, $\beta = 112.67(3)^\circ$, $V = 3235.4(18)$ Å³, $Z = 4$, $T = 180(2)$ K, $F_{000} = 1832$, $\mu = 11.261$ mm⁻¹, $\Theta = 2.10-22.33^\circ$, gemessene Reflexe 7318, unabhängige Reflexe 2013 [$R_{int} = 0.0528$], $GOF = 1.018$, $R = 0.0265$, $wR_2 = 0.0580$, max./min. Restelektronendichte 0.653/-1.316 e Å⁻³. **3:** $C_{32}H_{46}Bi_2Mo_2O_2$, $M_r = 1072.53$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.7096(16)$, $b = 9.3332(16)$, $c = 14.852(2)$ Å, $\beta = 90.023$ (17)°, $V = 1623.1(4)$ Å³, $Z = 2$, $T = 180(2)$ K, $F_{000} = 1008$, $\mu = 11.590$ mm⁻¹, $\Theta = 2.21-25.25^\circ$, gemes-



sene Reflexe 9139, unabhängige Reflexe 2791 [$R_{\text{int}} = 0.0855$], $GoF = 0.969$, $R = 0.0355$, $wR_2 = 0.0716$, max./min. Restelektro-nendichte $1.711/-1.440 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$. **4:** $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Bi}_2\text{Mo}_2$, $M_r = 924.29$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 7.4941(12)$, $b = 21.093(5)$, $c = 14.192(2) \text{ \AA}$, $\beta = 91.56^\circ$, $V = 2242.6(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $T = 180(2) \text{ K}$, $F_{000} = 1680$, $\mu = 16.747 \text{ mm}^{-1}$, $\Theta = 2.41-25.25^\circ$, gemes-sene Reflexe 14593, unabhängige Reflexe 3990 [$R_{\text{int}} = 0.0910$], $GoF = 1.056$, $R = 0.0514$, $wR_2 = 0.1333$, max./min. Restelektro-nendichte $4.311/-2.580 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$. Alle Daten wurden auf einem Stoe-IPDS-I-System unter Verwendung von $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, gemessen. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (Programm: SHELXS-97) und gegen F^2 verfeinert (Programm: SHELXL-97) mit anisotropen Tempera-turfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome. Alle Wasserstoff-atome wurden geometrisch hinzugefügt und in Korrelation mit dem gebundenen C-Atom verfeinert. CCDC 225730-225732 (**2-4**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [8] A. J. Schultz, K. L. Stearley, J. M. Williams, R. Mink, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3303.
- [9] L. Balázs, H.-J. Breunig, E. Lork, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2411; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2309.
- [10] R. Hoxmeier, B. Deubzer, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 536.
- [11] Auf dem B3LYP[Lanl2dz; pseudo = Lanl2 für C,H] (Stuttgart RSC 1997, ECP (Mo) cc-pVDZ-PP (Bi)) Niveau (G98) konnte die Kristallstruktur von **4** adäquat reproduziert werden. Dieses Ergebnis wurde als Basis für eine Rechnung mit dem Programm AIM 2000 verwendet. Aktuelle Untersuchungen zur Stamm-verbindung von **4** (ohne Methylgruppen) zeigen, dass die Verwendung von ECPs nicht zu signifikanten Änderungen gegenüber einer All-Elektronen-Betrachtung führt. Eine detaili-liertere theoretische Diskussion erfolgt an anderer Stelle.
- [12] Im oben erwähnten NMR-Experiment konnten Signale beob-achtet werden, die das Auftreten von Intermediaten bei der Umwandlung von **3** zu **4/4'** belegen.