

- [2] Für eine HMO-Argumentation, nach der das π -System von I mehr delokalisiert sein sollte als das von unsubstituiertem s-Indacen, siehe auch E. Heilbronner, Z.-z. Yang, *Angew. Chem.* 99 (1987) 369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 360.
- [3] Struktur von I im Kristall: Monoklin, $P2_1/n$, $Z=2$, $a=970.0(3)$, $b=1174.6(3)$, $c=1085.8(2)$ pm, $\beta=107.67^\circ$, $T=100$ K, $\rho_{ter}=1.06$ g cm $^{-3}$, MoK α -Strahlung ($\lambda=71.069$ pm), $\mu=0.52$ cm $^{-1}$ (keine Absorptionskorrektur), 22565 gemessene Reflexe, 5636 unabhängige Reflexe ($R_{\text{sym}}=0.022$), davon 4383 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 207 Parameter verfeinert, $R=0.043$, $R_w=0.039$, $R_{\text{HO}}=0.030$ ($\sin\theta/\lambda > 0.0065$ pm $^{-1}$; HO=high order). Gemessene Reflexe: $\pm h+k+l | 0 < \theta < 42^\circ$, $\psi=0^\circ$; $\pm h \pm k | 0 < \theta < 42^\circ$, $\psi=15^\circ$; $\pm h \pm k | 0 < \theta < 16^\circ$, $\psi=-45/45^\circ$. Normaler Datensatz: 45 kV/32 mA; Datensatz zur abgeschwächten Reflexion: 50 kV/8 mA, 40 kV/8 mA. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSID-52900, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] Wir danken Professor Dr. K. Hafner für die Überlassung geeigneter Substanzproben und Professor Dr. H. J. Lindner für die Raumtemperatur-Kristallstrukturdaten und weitere Informationen.
- [5] U^a sind die Komponenten eines symmetrischen Tensors U zweiter Ordnung, der für jedes Atom die Matrix der zweiten Momente der Wahrscheinlichkeitsverteilung definiert. Sie werden zusammen mit den Lagekoordinaten der Atome durch Analyse der Strukturamplituden aus Röntgen- oder Neutronenbeugungsexperimenten nach der Methode der kleinsten Quadrate erhalten. Die Deutung der ADPs wurde kürzlich eingehend behandelt [6].
- [6] J. D. Dunitz, V. Schomaker, K. N. Trueblood, *J. Phys. Chem.*, im Druck.
- [7] W. R. Busing, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 340.
- [8] K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. Sect. A* 34 (1978) 950; mehrere Versionen dieses Programms sind im Umlauf. Die neueste Version ist THMAl1.
- [9] Die MSDA in Richtung eines Einheitsvektors π ist durch $\pi^T U \pi$ gegeben, wobei die Komponenten von U auf Einheitsvektoren entlang den reziproken Achsen bezogen sind.
- [10] F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (1976) 239.
- [11] Bei der hier beschriebenen Analyse von I entfällt der Schraubentensor S aufgrund der gegebenen Molekülsymmetrie. Wir haben die Parameter der Verfeinerung mit dem vollständigen Datensatz für die T- und L-Analyse benutzt, aber auch mit den HO-Parametern [3] wurden praktisch die gleichen Ergebnisse erhalten.
- [12] Wie von V. Schomaker und K. N. Trueblood (*Acta Crystallogr. Sect. A* 40 Suppl. (1984) C-339, siehe auch [6]) diskutiert, entsprechen diese Werte nicht exakt $\langle \phi^2 \rangle$, sondern $\langle \phi^2 \rangle + \langle \phi \lambda' \rangle$, wobei $\langle \phi \lambda' \rangle$ die parallele Komponente der Gesamtlibration des Moleküls bezeichnet. Da jedoch die Gesamtlibration in diesem Fall klein gegenüber der internen Libration ist, muß ihre quadratische Mittelung ebenfalls klein sein.
- [13] Werte der mittleren quadratischen Auslenkungsamplituden $\langle \phi^2 \rangle$ wurden auch durch numerische Integration von
- $$(\int \phi^2 \exp(-V(\phi)/RT) d\phi) / \int \exp(-V(\phi)/RT) d\phi$$
- berechnet, wobei $V(\phi)$ aus berechneten Potentialflächen [14] für die schrittweise Rotation der tert-Butylgruppen ohne Relaxation der umgebenden Kristallstruktur abgeleitet wurde. Die so erhaltenen Werte $\langle \phi^2 \rangle$ sind ca. 50% zu klein, sie sind aber größer für die Rotation um C6-C8 als für die um C4-C7, in Einklang mit dem Ergebnis der ADP-Analyse.
- [14] U. Shmueli, P. A. Kroon, *Acta Crystallogr. Sect. A* 30 (1974) 768.
- [15] C. P. Brock, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* 38 (1982) 2218.
- [16] Die von einer solchen Fehlordnung stammenden Komponenten U würden durch ein Modell mit größerer Libration nicht vollständig aufgefangen werden.
- [17] H. Irngartinger, M. Nixdorf, *Angew. Chem.* 95 (1983) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 403.
- [18] H. Irngartinger, N. Riegler, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, G. Maier, *Angew. Chem.* 92 (1980) 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 211.
- [19] a) H. Irngartinger, H. Rodewald, *Angew. Chem.* 86 (1974) 783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 740; b) L. R. J. Delbaere, M. N. G. James, N. Nakamura, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1973.
- [20] W. T. Borden, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7958.
- [21] O. Ermer, E. Heilbronner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 402.
- [22] Diese Werte wurden in Übereinstimmung mit den gemessenen Bindungslängen anderer Cyclobutadienlderivate festgelegt [18, 19a, 23].
- [23] H. Irngartinger, M. Nixdorf, N. H. Riegler, A. Krebs, H. Kinling, J. Pocklington, G. Maier, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [24] R. E. Rosenfield, K. N. Trueblood, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. A* 34 (1978) 828.
- [25] Die Rechnungen [13] geben den Unterschied in den internen Bewegungen zwischen diesen Gruppen wieder, die Werte von $\langle \phi^2 \rangle$ sind jedoch zu klein. In einem realistischeren Modell muß auf jeden Fall die Kopplung beider Rotationen berücksichtigt werden, da die intramolekulare sterische Abstoßung zwischen den tert-Butylgruppen stark ist.
- [26] Aus den gemessenen Bindungslängen von 144.1 und 152.7 pm würde bei Annahme des gleichen rechteckigen Rings $p=0.7$ resultieren. Für eine ausführlichere Diskussion über die Auswirkungen von Fehlordnung auf die MSDAs siehe K. Chandrasekhar, H. B. Bürgi, *Acta Crystallogr. Sect. B* 40 (1984) 387.
- [27] C. K. Johnson: ORTEP-II: A FORTRAN Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations (Report ORNL-5138), Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, USA 1976.

Zur Struktur von molekularem PNO, Matrixisolation und ab-initio-Rechnungen**

Von Reinhart Ahlrichs, Stephan Schunck und Hansgeorg Schnöckel*

Professor Harald Schäfer zum 75. Geburtstag gewidmet

Durch Reaktionen in Edelgas-Matrizes konnten wir bereits zahlreiche bindungstheoretisch interessante Moleküle herstellen und charakterisieren, z. B. SiO₂^[1], SiOCl₂^[2] und PO₂Cl^[3] [Gl. (a)-(c)].



PO₂Cl gehört zu einem Verbindungstyp, der zunehmend Interesse gefunden hat: Moleküle, in denen P^V nur dreifach koordiniert ist^[4]. Wir wollten nun klären, ob P^V in Verbindungen auch mit der Koordinationszahl zwei auftreten kann. Unter Matrixbedingungen sollte durch eine Reaktion zwischen PN^[5] und O₃^[6] das zu N₂O analoge N≡P⁰—O⁰^[6] hergestellt werden, das isoelektronisch zu SiO₂ ist. In Abbildung 1 sind ausschnittweise die IR-Spek-

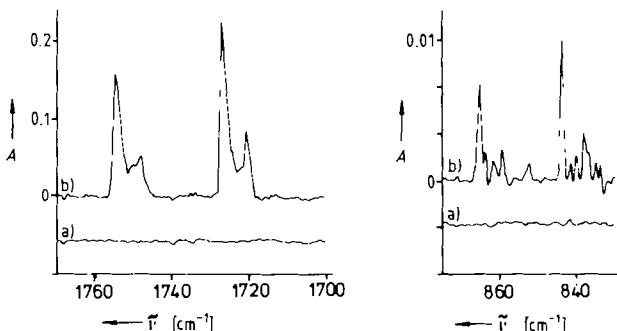


Abb. 1. Ausschnitte der IR-Spektren von PN + ¹⁸O₂/¹⁸O₃ (1:1) in einer Ar-Matrix a) vor, b) nach der Photolyse (310 nm, 20 min). A = Absorption.

tren wiedergegeben, die nach gemeinsamer Kondensation von PN und O₃^[3] mit Ar im Überschuß sowie nach anschließender Photolyse^[7] registriert wurden^[8]. Nach der

[*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dr. S. Schunck
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-4400 Münster
Prof. Dr. R. Ahlrichs
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität
Kaiserstraße 12, D-7500 Karlsruhe

[**] Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Photolyse wird neben einer Reihe von Absorptionen geringer Intensität eine mittelstarke Bande bei 1755 cm^{-1} (1727 cm^{-1})^[9] beobachtet. Diese ist nicht einer PN-Schwingung (z. B. in NPO)^[10], sondern einer NO-Schwingung zuzuordnen. Zahlreiche Versuche bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen ergaben, daß sich nur noch die Bande bei 865 cm^{-1} (844 cm^{-1})^[9] parallel zu derjenigen bei 1755 cm^{-1} verändert. Aufgrund von Frequenzberechnungen (GF-Methode^[13]) können diese Banden nur einem Molekül P≡N⁺—O⁰ zugeordnet werden (Tabelle 1). Die bei diesen Rechnungen ermittelten Kraftkonstanten entsprechen der Erwartung (Schema 1).

	P≡N ⁺ —O ⁰	P≡N	N≡N ⁺ —O ⁰	N≡N
f(XY)	7.95	11.5	9.9 [11]	17.7
f(XY/YZ)	0.8			1.2

Schema 1. Vergleich von Kraftkonstanten [$\text{mdyn}\text{ \AA}^{-1}$] aus experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen. f(XY) = Valenzkraftkonstante; f(XY/YZ) = Wechselwirkungskraftkonstante.

Im Anschluß an diese experimentellen Untersuchungen haben wir für einige Moleküle XYZ (X, Y = P, N; Z = O, S) ab-initio-SCF-Rechnungen durchgeführt^[14]. Auch hierbei erwies sich das Isomer PNO als stabiler ($\Delta E = 28\text{ kJ mol}^{-1}$). Den gleichen Trend beobachtet man für das Isomerenpaar PNS/NPS. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Für die Moleküle PNO und NPO wurden außerdem

ihr sollte in einem dreiatomigen Molekül das elektropositivste Atom die zentrale Position einnehmen (z. B. O=N—F, N≡S—F)^[19], da das Molekül auf diese Weise eine zusätzliche ionische Stabilisierung erfährt (vgl. die aus der Populationsanalyse erhaltenen Ladungen q in Tabelle 2 für PNO und NPO). Aufwendige quantenchemische Rechnungen dagegen sind in Einklang mit den experimentellen Befunden^[20]. Offensichtlich wird in PNO die fehlende Möglichkeit zur ionischen Stabilisierung durch andere Effekte, z. B. die Bildung einer starken NO-Bindung statt einer schwachen PO-Bindung (in NPO), überkompeniert^[21].

Eingegangen am 24. September 1987 [Z 2440]

- [1] Die Sauerstoffatome wurden in einer Mikrowellenentladung erzeugt: H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **90** (1978) 638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 616.
- [2] H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **460** (1980) 37.
- [3] R. Ahlrichs, C. Ehrhardt, M. Lakenbrink, S. Schunck, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3596; die Sauerstoffatome wurden durch Photolyse von O₃ erzeugt.
- [4] H. Germa, J. Navech, *Phosphorus Sulfur* **26** (1986) 327; E. Nieke, W. Flick, *Angew. Chem.* **86** (1974) 128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 134; T. A. Van der Knaap, F. Bickelhaupt, *Phosphorus Sulfur* **18** (1983) 47; E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, W. W. Schöller, *ibid.* **18** (1983) 35; R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **94** (1982) 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 80; R. Appel, E. Gaitzsch, F. Knoch, *ibid.* **97** (1985) 574 bzw. **24** (1985) 589.
- [5] R. M. Atkins, P. L. Timms, *Spectrochim. Acta Part A* **33** (1977) 853; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **14** (1978) 113.
- [6] Diese Formulierung gleicht der üblichen Beschreibung für N₂O (N≡N⁺—O⁰) und wurde daher gewählt. Die in diesem Beitrag beschriebenen Ergebnisse zeigen allerdings, daß weder mit dieser Formel noch mit der Formel $\text{P}=\text{N}^{\text{c}}=\text{O}$ die wahren Verhältnisse wiedergegeben werden.
- [7] O₃ wurde als Isotopomerengemisch, das aus einer 1:1-Mischung von ¹⁶O₂ und ¹⁸O₂ in einer Hochfrequenzentladung entsteht, eingesetzt. Zur Photolyse von O₃ wurde mit einer Hg-Hochdrucklampe unter Verwendung eines 310nm-Filters etwa 20 min bestrahlt (störende Wärmestrahlung wurde durch ein H₂O-Filter ferngehalten).
- [8] Die Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer (Bruker IFS 113v) aufgenommen.

Tabelle 2. Ergebnisse von ab-initio-SCF-Rechnungen [a] und Populationsanalysen [b].

Molekül XYZ [c]	d(XY) [pm]	d(YZ) [pm]	E [a.u.]	SEN(XY)	SEN(YZ)	q(X)	q(Y)	q(Z)
PNO	149.16	116.71	-469.942633	2.31	1.69	-0.06	0.46	-0.40
NPO	146.14	144.76	-469.932036	2.43	1.61	-0.63	1.30	-0.67
PNS	148.44	158.86	-792.594898	2.41	1.44	0.17	0.00	-0.17
NPS	146.13	189.15	-792.567277	2.48	1.53	-0.58	0.98	-0.40
NNO				2.50	1.55	-0.26	0.74	-0.48 [d]
PN				2.86		0.30	-0.30	[e]
NN				2.94 [b, f]				

[a] [14]: es wurden folgende Basissätze verwendet: P(11,7,1) [6,4,1], $\eta(d)=0.4$; N(9,5) [5,3,1], $\eta(d)=0.8$; O(9,5,1) [5,3,1], $\eta(d)=1.0$. [b] [16]. [c] Die Reihenfolge, in der die Elemente geschrieben werden, soll die Struktur der Moleküle widerspiegeln. [d] [17]. [e] Berechnete Energie = 395.121777 a.u.; d(PN) (ber.) = 146.2 pm; d(PN) (exp.) = 149 pm. [f] d(NN) = 109 pm.

CI-Rechnungen mit der CPF-Methode unter Verwendung ausgedehnter Basissätze durchgeführt^[15]. Auch hiernach ist PNO stabiler als NPO ($\Delta E = 22\text{ kJ mol}^{-1}$). Damit bestätigen sämtliche quantenchemischen Rechnungen das experimentelle Resultat: P weicht in seiner höchsten Oxidationsstufe einer Zweifachkoordination aus. Die berechneten Strukturdaten (Bindungslänge, Ladung und SEN^[16], Tabelle 2) bestätigen die aus den Kraftkonstanten gewonnenen Aussagen: In PNO ist die PN-Bindung schwächer als in PN^[18], die NO-Bindung ist derjenigen in N₂O vergleichbar.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Struktur von PNO der „chemischen Intuition“ widerspricht. Nach

- [9] Die in Klammern angegebene Frequenz bezieht sich auf das Isotopomer mit ¹⁸O.
- [10] Im Molekül PN ist $\bar{v}_e = 1337\text{ cm}^{-1}$. Wie Modellrechnungen zeigen, sollte in NPO die Frequenz der PN-Schwingung durch Kopplung mit der PO-Schwingung bis maximal 1500 cm^{-1} verschoben sein.
- [11] H. J. Becher: *Fortschr. Chem. Forsch.* **10** (1968) 155. Für die Anharmonizitätskorrektur wurden die Konstanten der zweiatomigen Moleküle PN und NO zugrunde gelegt: K. P. Huber, G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. IV*, Van Nostrand Reinhold, New York 1979.
- [12] Die für die PN-Schwingung berechnete Isotopenverschiebung ist etwa 4% größer als die gemessene. Wir führen dies auf eine Wechselwirkung zwischen der Grundschwingung der Streck- und der Oberschwingung der nichtbeobachteten Deformationsbewegung zurück (Fermi-Resonanz). Da die Deformationsschwingung aufgrund von Vergleichen entsprechender Frequenzen von COS, CO₂ und N₂O (vgl. [21]) bei etwa 450

cm^{-1} absorbieren sollte, ist eine Wechselwirkung ihrer Oberschwingung mit der PN-Streckschwingung denkbar. Eine solche Beeinflussung, die häufig beobachtet wird (siehe z. B. [2, 21]), müßte dazu führen, daß die Isotopenverschiebung, die für die PN-Schwingung experimentell ermittelt wird, kleiner ist als die berechnete. Dies wird beobachtet.

- [13] H. Siebert: *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*. Springer, Berlin 1966; E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross: *Molecular Vibrations*. McGraw-Hill, New York 1955.
- [14] Hierbei wurde die „Karlsruhe-Version“ des Columbus-Programmsystems verwendet: R. Ahlrichs, H. J. Böhm, C. Ehrhardt, P. Scharf, H. Schiffer, H. Lischka, M. Schindler, *J. Comput. Chem.* 6 (1985) 200.
- [15] R. Ahlrichs, P. Scharf, C. Ehrhardt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 890; mit einer größeren Basis [$P(11,7,2,1)$ [6,4,2,1], N und O (9,5,2,1) [5,3,2,1] sowie $\eta(d,d,f)$ 0.7, 0.23, 0.5 (P): 1.78, 0.49, 1.085 (N): 2.47, 0.68, 1.5 (O) wurden die in Tabelle 3 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten. Für die

Tabelle 3. Ergebnisse von CI-Rechnungen für NPO und PNO.

XYZ	$d(XY)$	$d(YZ)$	$E(\text{CPF})$	$f(XY)$	$f(YZ)$	$f(XY/YZ)$
[pm]	[pm]	[a.u.]		[mdyn Å $^{-1}$]	[mdyn Å $^{-1}$]	[mdyn Å $^{-1}$]
NPO	149.8	147.3	-470.565219	12.1	11.1	0.2
PNO	152.3	119.4	-470.573433	10.4	13.7	1.2

- XY- und die YZ-Schwingung ergeben sich daraus folgende Frequenzen: NPO 1604/1150 cm^{-1} ; PNO 1922/945 cm^{-1} . Die gegenüber den experimentellen Werten ca. 10% höheren Frequenzen entsprechen der Erwartung. Sie bestätigen ebenfalls die größere Stabilität des Isomers PNO.
- [16] Die elektronische Struktur wird hier durch eine Populationsanalyse auf der Grundlage von Besetzungszahlen verdeutlicht: Zahl der gemeinsamen Elektronen (Shared Electron Number, SEN) und Ladung am betreffenden Atom (q). Für Hinweise auf weiterführende Literatur siehe z. B. [3], für eine Einführung in die Problematik siehe R. Ahlrichs, C. Ehrhardt, *Chem. Unserer Zeit* 19 (1985) 120. Danach ist die SEN ein zuverlässiges Maß für die Stärke einer kovalenten Bindung. Zur Verdeutlichung seien einige typische Werte angegeben: starke σ -Bindungen (CC, CH) 1.4; Doppelbindungen (CC) 2.2; Dreifachbindungen (CC, NN) ca. 3; niedrigere SEN-Werte werden für polare (NaF 0.3) und schwache Bindungen (F₂ 0.6) gefunden.
 - [17] Den Rechnungen für N₂O liegt die experimentell ermittelte Struktur zugrunde: $d(\text{NN})=112.6$, $d(\text{NO})=118.6$ pm; A. E. Douglas, C. K. Moller, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 275.
 - [18] a) Die für PN auf dem SCF-Niveau berechnete Energie beträgt -395.121777 a.u.; $d(\text{PN})$ (ber.) = 146.2, $d(\text{PN})$ (exp.) = 149 pm. b) Für NPF₂ und NPCl₂ werden auf dem SCF-Niveau (Singulett-Zustand, C_{2v} -Symmetrie) folgende PN-Abstände erhalten: in NPF₂ 146.2, in NPCl₂ 147.6 pm; H. Plitt, S. Schunk, H. Schnöckel, unveröffentlicht.
 - [19] Siehe beispielsweise R. Ahlrichs, R. Becherer, M. Binnewies, H. Bornmann, M. Lakenbrink, S. Schunk, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7905.
 - [20] Bei kritischer Beurteilung der heute zur Verfügung stehenden Rechenverfahren würden auch Berechnungen, die für PNO und NPO vergleichbare Energien liefern, unsere experimentellen Befunde stützen.
 - [21] Ähnlich ungewöhnliche Bindungsverhältnisse liegen in SNO vor, das in einer Ar-Matrix hergestellt werden konnte: M. Hawkins, A. J. Downs, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 3042.

Methylrhodiumoxide: Synthese aus Re_2O_7 und Katalyseaktivität in der Olefin-Metathese**

Von Wolfgang A. Herrmann*, Josef G. Kuchler, Josef K. Felixberger, Eberhardt Herdtweck und Werner Wagner

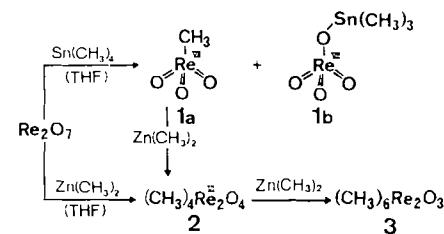
Das System $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ ist ein unter milden Bedingungen wirksamer Heterogenkatalysator für die Olefin-Metathese. Seine Aktivität kann durch Zusatz von Alkylzinnverbindungen SnR_4 noch gesteigert werden, und für die industriell besonders interessante Metathese funktionalisierter

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, J. K. Felixberger, Dr. E. Herdtweck, W. Wagner
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 50. Mitteilung. - 49. Mitteilung: W. A. Herrmann, R. A. Fischer, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* 329 (1987) C1.

Olefine (z. B. ungesättigter Carbonsäureester und Nitrile) sind die zinnhaltigen Cokatalysatoren eine notwendige Voraussetzung^[1]. Obwohl seit der Synthese von Hexamethylrhodium(vi) und einigen Alkylrhodiumoxiden durch Wilkinson et al.^[2] unstrittig ist, daß grundsätzlich Alkylkomplexe von Rhodium in höheren Oxidationsstufen zugänglich sind, hat man diese Substanzklasse in der Folgezeit vergleichsweise wenig bearbeitet und weiß daher auch praktisch nichts über die Chemie rhodiumhaltiger Metathesekatalysatoren^[1a]. Wir fanden nun in der Methylierung von Dirheniumheptoxid einen besseren Zugang zu diesen Metathesekatalysatoren.

Die Katalysatorkomponenten Dirheniumheptoxid und Tetramethylzinn reagieren in siedendem THF zügig und quantitativ zu den einkernigen Verbindungen Trioxomethylrhodium(vii) **1a** und Trioxo(trimethylstannoxy)rhodium(vii) **1b** (Schema 1). Das luft- und feuchtigkeitsbestän-



Schema 1.

dige Organorhodiumoxid **1a** kann – wie auch sein CD₃-Derivat **1a'** – aus dem Rohprodukt durch Vakuumsublimation (50–70 °C/10⁻² Torr) isoliert werden und fällt dabei in farblosen, stark lichtbrechenden Nadeln an (Tabelle 1). Der Perrheniumsäureester **1b** läßt sich aus dem Subli-

Tabelle 1. Daten der Rhodiumoxide **1**, **2** und **3** [a].

1a: Farblose, luftbeständige Nadeln oder Würfel, $F_p=106^\circ\text{C}$. - IR (cm $^{-1}$, KBr): $\tilde{\nu}=2984$ (m), 2899 (m, $\nu(\text{CH})$), 953 (vs, br), 1002 (s, Schulter, $\nu(\text{Re}=\text{O})$). - $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3)=2.61$ (s). - $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3)=19.03$ [$J(\text{C}, \text{H})=138$ Hz]. - EI-MS: m/z 250 (M^{+})

1a': Aus Re_2O_7 und $\text{Sn}(\text{CD}_3)_4$; Eigenschaften wie **1a**. - IR (cm $^{-1}$): $\tilde{\nu}=2238$ (m), 2100 (m, $\nu(\text{CD})$), $\nu(\text{ReO})$ vgl. **1a**. - EI-MS: m/z 253 (M^{+})

1b: Farbloses, an Luft lagerfähiges Pulver, $F_p=213^\circ\text{C}$ (Zers.). - IR (cm $^{-1}$, KBr): $\tilde{\nu}=946$ (vs), 909 (vs, $\nu(\text{ReO})$). - $^1\text{H-NMR}$ ([D₈]THF): $\delta(\text{CH}_3)=0.69$ (s, $^2J(\text{H}, {}^{113}\text{Sn})=64.0$, $^3J(\text{H}, {}^{113}\text{Sn})=66.9$, $^1J(\text{H}, \text{C})=132.0$ Hz). - $^{13}\text{C-NMR}$ ([D₈]THF): $\delta(\text{CH}_3)=-0.86$ ($^1J({}^{13}\text{C}, {}^{113}\text{Sn})=459.3$, $^1J({}^{13}\text{C}, {}^{117}\text{Sn})=480.7$ Hz). - $^{119}\text{Sn-NMR}$ ([D₈]THF, Standard SnMe_4): $\delta(\text{Sn})=91.8$. - EI-MS: m/z 399 ([M - CH_3] $^{+}$, Basispeak; schwacher Molekülpakt m/z 414 bei 12 eV)

2: Gelbe, luftbeständige Nadeln, $F_p=120^\circ\text{C}$. - IR (cm $^{-1}$, KBr): $\tilde{\nu}=1017/1007$ (vs, $\nu(\text{Re}=\text{O})$). - $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3)=2.81$ (s). - $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3)=30.36$. - EI-MS: m/z 498 (M^{+}), 249 (Basispeak, 1/2 M^{+})

3: Rote, luftbeständige Nadeln, $F_p=88^\circ\text{C}$. - IR (cm $^{-1}$, KBr): $\tilde{\nu}=1005$ (vs, $\nu(\text{Re}=\text{O})$), 850 (m, $\nu(\text{ReO})$). - $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3)=2.45$, 2.52 (2 s; rel. Int. 2 : 1). - $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3)=30.70$, 40.46 ($^1J(\text{H}, \text{C})=131$ Hz). - EI-MS (12 eV): m/z 512 (M^{+}), 248 ($(\text{ReMe}_3)^{+}$)

[a] Korrekte C, H, O, Re-Analysen liegen vor. Falls nicht anders vermerkt: NMR-Spektren bei 28 °C in CDCl₃, JEOL JNM GX-270 und JNM GX-400 (die NMR-Spektren verändern sich bei Temperaturniedrigung (–80 °C) nicht); Massenspektren bei 70 eV, $T_0=30$ –70 °C, Varian MAT 311-A.

mationsrückstand mit THF extrahieren. Die Stufe der (redoxneutralen) Monomethylierung wird auch bei der Verwendung von Tetramethylzinn im Überschuß nicht überschritten. Re_2O_7 reagiert auch mit anderen Alkylzinnverbindungen. Enthalten deren Alkylgruppen β -Wasserstoffatome, so entstehen wie im Falle von Tetra(*n*-butyl)zinn niedrigwertige Rhodiumoxide unter Alkan/Alken-Freisetzung (hier: C₄H₁₀/cis- und trans-C₄H₈). Eine analoge Reaktion war bei der Einwirkung von Sn(*n*-C₄H₉)₄ auf $[\langle\eta\rangle^5$