

Synthese und Molekülstruktur der ersten zweifach koordinierten zweikernigen Quecksilber(II)-Verbindung des Typs RHgHgR^{**}

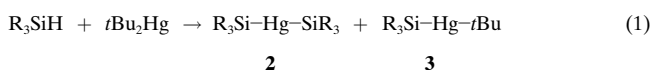
Dmitry Bravo-Zhivotovskii,* Michael Yuzefovich, Michael Bendikov, Karl Klinkhammer und Yitzhak Apeloig*

In memoriam Nicolai S. Vyazankin

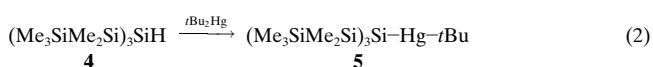
Die meisten der bekannten Quecksilberverbindungen liegen in der formalen Oxidationsstufe +2 vor.^[1–5] σ -Gebundene Quecksilber(II)-Organyle mit Quecksilber in der Oxidationsstufe +1, RHgHgR ($\text{R} = \text{Organyl}$), wurden häufig als kurzlebige Zwischenstufen diskutiert, jedoch konnte keine derartige Verbindung sicher nachgewiesen und charakterisiert werden.^[2–5] Inzwischen sind ca. 50 Verbindungen kristallographisch charakterisiert worden, die ein Hg_2 -Fragment enthalten und somit die Existenz einer $\text{Hg}^{\text{I}}\text{-Hg}^{\text{I}}$ -Bindung belegen.^[2] Allerdings sind diese Substanzen meist ionisch aufgebaut und weisen komplexe oligomere Strukturen auf. So ist jedes Quecksilberatom in kristallinem Hg_2Cl_2 durch insgesamt sechs Chloratome koordiniert, hierbei weisen je zwei einen sehr kurzen Hg-Cl -Abstand auf, die vier anderen Halogenatome sind deutlich weiter entfernt.^[5] Die beiden Verbindungen, die einer molekular aufgebauten Substanz mit einer $\text{Hg}^{\text{I}}\text{-Hg}^{\text{I}}$ -Bindung am nächsten kommen, sind das zweikernige $[\text{Hg}_2(\text{Me}_6\text{C}_6)_2][\text{AlCl}_4]_2$ ^[6a] und das vierkernige $[(\text{np}_3)\text{CoHgHgCo}(\text{np}_3)]$ ($\text{np}_3 = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$),^[6b] die beide Hg_2^{2+} -Einheiten mit Hg-Hg -Bindungslängen von 251.5 bzw. 265.1 pm aufweisen. Allerdings besteht die erste Verbindung aus getrennten Ionen, und die zweite ist bestenfalls als entfernt verwandt zu den lange gesuchten Diorganylderivaten RHgHgR einzustufen. Wir berichten hier über die Synthese und die strukturelle Charakterisierung von $[(\text{Me}_3\text{-SiSiMe}_2)_3\text{Si}]_2\text{Hg}_2$ **1**, der ersten bekannten nichtionischen zweifach koordinierten, zweikernigen σ -gebundenen Quecksilber(II)-Verbindung.

Für unsere Untersuchungen^[7] zur Synthese neuartiger Polysilan-Dendrimere^[8] benötigten wir Quecksilbersilylverbindungen mit einem hochverzweigten Polysilan-Skelett. Eine gängige Methode zur Herstellung von Triorganylsilyl-

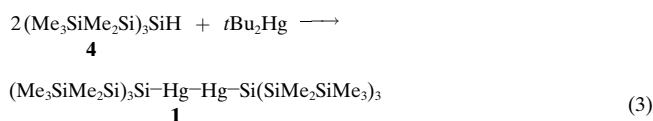
(alkyl)quecksilber-Derivaten besteht in der Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Hg}$ mit dem entsprechenden Triorganylsilan. Hierbei werden Mischungen aus Bis(triorganylsilyl)quecksilber(II) **2** und Triorganosilyl(*tert*-butyl)quecksilber(II) **3** erhalten [Gl. (1)].^[9–11]



So führt die Reaktion von $t\text{Bu}_2\text{Hg}$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ oder $t\text{Bu}_3\text{SiH}$ ausschließlich zur Bildung der bekannten Verbindungen $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Hg}$ ^[12] bzw. $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Hg}$.^[13] Auch die Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{Si})_3\text{SiH}$ **4** (aus der Reaktion von $\text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{SiLi}$ ^[14] mit HSiCl_3 im Verhältnis 3:1 in Hexan) mit $t\text{Bu}_2\text{Hg}$ im Verhältnis 1:1 liefert die erwartete Quecksilber(II)-Verbindung **5** [Gl. (2)].



Setzt man jedoch $t\text{Bu}_2\text{Hg}$ mit mindestens zwei Äquivalenten Silan **4** um, so entsteht überraschenderweise ausschließlich **1** mit einer $\text{Hg}^{\text{I}}\text{-Hg}^{\text{I}}$ -Bindung [Gl. (3)]. Zum gleichen Produkt gelangt man auch durch Umsetzung des Silyl(alkyl)quecksilber(II)-Derivates **5** mit einem Äquivalent **4**. Die Verbindung **5** ist somit aller Wahrscheinlichkeit nach ein Intermediat bei der Bildung von **1** nach Gleichung (3).



Die Kristallstrukturanalyse von **1**^[15] bestätigt die Zusammensetzung und zeigt, daß das Si-Hg-Hg-Si -Fragment linear aufgebaut ist (Abbildung 1). Die Hg-Hg -Bindungslänge in **1**

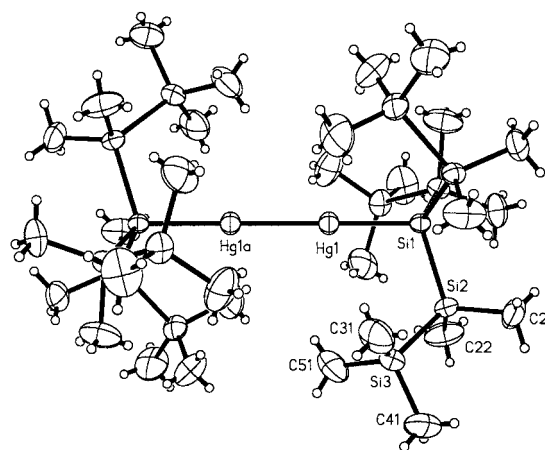


Abbildung 1. ORTEP-Diagramm von **1**. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Hg1-Hg1a 265.69(8), Hg1-Si1 248.5(2), Si1-Si2 234.9(3), Si2-Si3 234.5(2), Si2-C22 187.3(6), Si2-C21 187.7(5); Si1-Hg1-Hg1a 180.0, Si2-Si1-Si2 111.65(4), Si2-Si1-Hg1 107.19(5), Si3-Si2-Si1 111.65(7), C22-Si2-C21 107.0(3), C22-Si2-Si3 104.4(2), C21-Si2-Si1 111.65(7), C31-Si3-C41 108.8(3), C51-Si3-C41 108.1(3), C31-Si3-Si2 114.1(2), C41-Si3-Si2 108.1(2).

[*] Prof. Y. Apeloig, Dr. D. Bravo-Zhivotovskii, M. Yuzefovich, M. Bendikov
Department of Chemistry and The Lise Meitner-Minerva Center for Computational Quantum Chemistry
Technion – Israel Institute of Technology
32000 Haifa (Israel)
Fax: (+972) 48233735
E-mail: chrappel@tx.technion.ac.il
Priv.-Doz. Dr. K. W. Klinkhammer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-70550 Stuttgart

[**] Diese Arbeit wurde von der Israel Science Foundation, verwaltet von der Israel Academy of Sciences and Humanities, durch einen Fund for the Promotion of Research at the Technion, vom Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung, Technologie und Erziehung (BMBF) und von der Minerva-Stiftung, München, gefördert. D.B.-Z. dankt dem israelischen Einwanderungsministerium für ein Gilhadi-Stipendium.

von 265.69(1) pm ähnelt derjenigen in $[(\text{np}_3)\text{CoHgHg-Co}(\text{np}_3)]$ (265.1 pm),^[6b] ist aber deutlich länger als im ionisch aufgebauten $[\text{Hg}_2(\text{Me}_6\text{C}_6)_2][\text{AlCl}_4]_2$ (251.5 pm)^[6a] oder in den oligomeren Halogeniden Hg_2F_2 (250.8(1) pm),^[16, 17] Hg_2Cl_2 (252.6(6) pm)^[17] und Hg_2Br_2 (249.0(10) pm)^[5] und etwas kürzer als in Hg_2I_2 (267 pm).^[17]

In den $(\text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{Si})_3\text{SiHg}$ -Fragmenten von **1** treten keine ungewöhnlichen Abstände oder Winkel auf. Der Hg-Si-Abstand von 248.5(1) pm ähnelt dem in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ (250 pm)^[18] und schließt somit signifikante sterische Wechselwirkungen zwischen den sechs $\text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{Si}$ -Gruppen sowie starke elektronische Wechselwirkungen mit der Hg^I-Hg^I-Bindung aus.

Informationen zur Natur der neuartigen Hg^I-Hg^I-Bindung lassen sich aus spektroskopischen Daten erhalten. Während Dialkylquecksilberverbindungen R_2Hg in der Regel farblos sind, sind Disilylquecksilberverbindungen $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ farbig. Die grünen bis gelben Substanzen zeigen zwei Absorptionsbanden im Bereich von 300–400 nm.^[19] Das Silyl(alkyl)-quecksilber(II)-Derivat **5** ist gelb und weist die erwarteten Banden bei 348 und 398 nm auf. Die Kristalle von **1** sind hingegen rot, und die UV/Vis-Spektren der roten Lösungen in Hexan weisen drei Banden auf, bei 334, 434 und 530 nm. Aus der durch Vergleich mit dem Spektrum von **5** getroffenen Zuordnung der langwelligsten Bande bei 530 nm zum Hg-Hg-Fragment läßt sich ableiten, daß das HOMO und das LUMO von **1** dem σ - bzw. dem σ^* -Orbital der Hg-Hg-Bindung entsprechen.

Die chemischen Verschiebungen in den ^{199}Hg -NMR-Spektren für Verbindungen des Typs $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ liegen bei wesentlich tieferem Feld als für andere Quecksilberderivate; die stärkste Entschirmung von $\delta = 987$ wurde bislang für $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}_2\text{Hg}$ gefunden.^[20, 21] In **1** sind die Hg-Atome mit einer Verschiebung von $\delta = 1142.3$ noch stärker entschirmt. Dieser Befund ist im Einklang mit der von Oliver et al. gefundenen linearen Korrelation zwischen der chemischen Verschiebung im ^{199}Hg -NMR-Spektrum von Silylquecksilber(II)-Derivaten und deren langwelligster UV-Absorption;^[20] die entsprechenden Werte von **1** passen sich gut in die Korrelationsgerade von Oliver et al. ein.^[20] Die chemische Verschiebung an Quecksilber gebundener Siliciumatome ($\delta = -48.7$) ist der der α -Siliciumatome in $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}_2\text{Hg}$ ($\delta = -54.0$) sehr ähnlich,^[22] was den Schluß nahelegt, daß sich auch die elektronischen Umgebungen der α -Siliciumatome in beiden Molekülen sehr ähneln.

Die roten Kristalle von **1** sind erstaunlich stabil. Sie lassen sich im Tageslicht – sogar an der Luft – ohne erkennbare Veränderung mehrere Tage handhaben! In Lösung – sowohl in Ethern als auch in Kohlenwasserstoffen – zersetzen sie sich im Licht hingegen rasch. Die Bestrahlung einer Lösung von **1** in Hexan mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 330$ nm liefert selektiv das Kupplungsprodukt $(\text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{Si})_3\text{Si}_2$ **6**.

Experimentelles

Alle Synthesen und Untersuchungen wurden unter Verwendung von Schlenk-Apparaturen durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden mit den Geräten Bruker-EM-200 oder Bruker-400 bei Raumtemperatur an CDCl_3 - oder C_6D_6 -Lösungen aufgenommen. Die Massenspektren (MS) wurden mit einem Finnigan-MAT-TSQ-45-Quadrupol-Massenspektrometer erhal-

ten. Die Elementaranalysen wurden am Mikroanalytischen Labor der Universität Essen durchgeführt.

(Me₃SiMe₂Si)₃SiH 4: Eine Lösung von Cl_3SiH (1.35 mmol) in Toluol (10 mL) wurde langsam im Vakuum (Schlenk-Technik) zu einer Lösung von $\text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{SiLi}^{[14]}$ (4.1 mmol) im gleichen Solvens (10 mL) gegeben. Nach Abtrennung unlöslicher Produkte durch Filtration wurde die Lösung im Vakuum eingeeengt und das Produkt durch Säulenchromatographie gereinigt. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.18$ (27 H, s, SiMe_3), 0.34 (18 H, s, SiMe_2), 2.81 (1 H, s, SiH); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -1.61$ (Me_3Si), -1.27 (Me_2Si); $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -116.21$ (HSi), -39.93 (SiMe_2), -15.69 (SiMe_3); MS (EI): m/z : 349 [$\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$].

1 (5): 3.15 mmol $t\text{Bu}_2\text{Hg}$ wurden mit 6.50 mmol (3.40 mmol) **4** in einer Argonatmosphäre auf 120°C erhitzt. Der Reaktionsansatz wurde 4 h gerührt, hierbei wurden 5.25 mmol (2.83 mmol zur Synthese von **5**) Isobutan gebildet. Verbindung **1 (5)** wurde aus der resultierenden Mischung nach Abtrennen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum in 67% (85%) Ausbeute erhalten. **1** konnte durch Umkristallisieren aus Pentan in reiner Form erhalten werden. $[(\text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{Si})_3\text{Si}_2\text{Hg}_2]$ **1:** $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.28$ (27 H, s, SiMe_3), 0.48 (18, s, SiMe_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -0.68$ (SiMe_3), 1.37 (SiMe_2); $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 25°C): $\delta = -49.64$ und -46.02 (SiHg), -30.72 und -30.35 (SiMe_2), -14.67 und -13.02 (SiMe_3); $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 60°C): $\delta = -48.67$ (SiHg), -30.54 (SiMe_2), -14.82 (SiMe_3); $^{199}\text{Hg-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1142.3$; Elementaranalyse (%): ber.: C 28.93, H 7.28; gef.: C 29.34, H 7.47; MS (CI): m/z : 1043 [$\text{M}^+ - \text{Hg}$]. **(Me₃SiMe₂Si)₃SiHgrBu 5:** $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.23$ (27 H, s, SiMe_3), 0.39 (18 H, s, SiMe_2), 1.65 (9 H, s, CMe_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -0.83$ (SiMe_3), 0.73 (SiMe_2), 30.78 (CMe_3), 79.85 (CMe_3); $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -91.4$ (SiHg), -30.5 (SiMe_2), -16.3 (SiMe_3); $^{199}\text{Hg-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -104.5$.

6: Eine Lösung von **1** (oder von **5**) in Hexan wird mit einer 80-W-Hanau-Quecksilberdampflampe (Q-81) unter Einsatz eines Uranglasfilters ($\lambda > 330$ nm) bestrahlt. Nach Abtrennen des entstandenen Quecksilbers wurde **6** durch Kristallisation aus Hexan in reiner Form erhalten (Ausbeute 72–78%). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.28$ (54 H, s, SiMe_3), 0.48 (36 H, s, SiMe_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.02$ (SiMe_3), 3.40 (SiMe_2); $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -87.38$ (Si), -34.83 (SiMe_2), -10.97 (SiMe_3); MS (CI): m/z : 842 [M^+].

Eingegangen am 17. November 1998 [Z12674]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1100–1102

Stichwörter: Quecksilber • Silicium

- [1] B. J. Aylett in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: A. F. Trotman-Dickenson), Pergamon, Oxford, **1973**, Kap. 30, S. 288.
- [2] C. E. Holloway, M. Melnic, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 495, 1.
- [3] J. L. Wardell in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, Kap. 17, S. 864.
- [4] L. H. Gade, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 25; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 24.
- [5] K. Brodersen, H.-U. Hummel in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, Kap. 56.2, S. 1050.
- [6] a) W. Frank, B. Dincher, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 828; b) C. A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 865.
- [7] a) D. Bravo-Zhivotovskii, M. Yuzefovich, M. Bendikov, K. Klinkhammer, Y. Apeloig, *11th Int. Sym. on Organosilicon Chemistry* (Montpellier, Frankreich) **1996**, PA 54; b) D. Bravo-Zhivotovskii, M. Yuzefovich, G. Korogodsky, Y. Apeloig, *11th Int. Sym. on Organosilicon Chemistry* (Montpellier, Frankreich) **1996**, PA 55.
- [8] a) A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4195; b) J. B. Lambert, J. L. Pflug, J. M. Denari, *Organometallics* **1996**, 15, 615; c) J. B. Lambert, H. Wu, *Organometallics* **1998**, 17, 4904.
- [9] G. A. Razuvaev, N. S. Vyazankin, *Pure Appl. Chem.* **1969**, 19, 353.
- [10] N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, O. A. Kruglaya, *Organomet. Chem. Synth.* **1971**, 1, 205.
- [11] W. P. Neumann, K. Reuter, *J. Organomet. Chem. Libr.* **1979**, 7, 229.
- [12] A. K. Hovland, T. F. Schaaf, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 120, 171.

- [13] H. Müller, L. Rösch, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 133, 1.
- [14] A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *Organometallics* **1995**, 14, 2630.
- [15] Ein Einkristall mit den Abmessungen $0.4 \times 0.4 \times 0.3$ mm wurde unter Nujol in ein Lindemann-Röhrchen überführt und auf ein Siemens-P4-Diffraktometer montiert. Die Daten wurden bei 173 K gesammelt ($\text{MoK}\alpha$, 0.71069 Å, ω -Scan): 8588 gemessene Reflexe, 2421 symmetrieunabhängig, 2418 beobachtet; 81 Parameter. $\text{C}_{30}\text{H}_{90}\text{Hg}_2\text{N}_2\text{Si}_{14}$, $M_r = 1245.46$ g mol $^{-1}$, rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148), $a = 18.247(3)$, $c = 15.574(4)$ Å, $V = 4491(2)$ Å 3 , $Z = 3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.382$ g cm $^{-3}$, $\mu = 5.421$ mm $^{-1}$, $wR2 = 0.0837$ ($R1 = 0.0355$ für 1838 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$). Max./min. Differenzelektronendichte $+3.014/-1.940$ e Å $^{-3}$ (an Hg). Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst (SHELXTL-PLUS Programmpaket: G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS, An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Structures from Diffraction Data, Rel.5.03, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., 1989). Die Verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXL93 nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren gegen F_o^2 . Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf idealen Positionen eingeführt und nach einem Reitermodell verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-103313“ 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).
- [16] E. Dorm, *Chem. Commun.* **1971**, 466.
- [17] H. Stammreich, T. Teixeira Sans, *J. Mol. Struct.* **1967**, 1, 55.
- [18] P. Bleckmann, M. Solimann, K. Reuter, W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 108, C18.
- [19] T. F. Schaaf, A. K. Hovland, W. H. Ilsley, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 197, 169.
- [20] M. J. Albright, T. F. Schaaf, A. K. Hovland, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 259, 37.
- [21] B. Wrackmeyer, R. Contreras, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1992**, 24, 271.
- [22] J. Arnold, T. D. Tilley, A. Rheingold, S. J. Geib, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2106.

Synthese und Koordinationseigenschaften von Molybdocenalkoxiden – das erste Heterodimetallalkoxid mit Molybdän und Bismut**

Marc Hunger, Christian Limberg* und Peter Kircher

Es wird immer noch intensiv diskutiert, welche speziellen Eigenschaften $[\text{Bi}_2\text{MoO}_6]$ zu einem Heterogenkatalysator für technische Propenoxidationen machen.^[1a, b] Neuesten Untersuchungen zufolge, findet die Oxygenierung an Bi- μ O-Mo-Einheiten statt,^[1c] was Untersuchungen zu molekularen Spezies stimuliert, in denen Zentren beider Metalle in

sauerstoffreichen Umgebungen vorliegen. In diesem Zusammenhang sind Bismut-Molybdän-Heterometallalkoxide von besonderem Interesse, denn systematische Studien haben das Potential von Metallalkoxiden bei der Simulierung der Eigenschaften und Strukturen von Metalloxiden klar belegt.^[2] Allerdings mangelt es bereits an Informationen über Bismut-Homometallalkoxide.^[3] Auch wenn mehrere Arbeitsgruppen das Auftreten von Bismut-Übergangsmetall-Vorstufen in Sol-Gel-Prozessen postuliert haben,^[4] konnten bisher erst zwei Heterodimetallalkoxidkomplexe mit Bismut und einem Übergangsmetall ($\text{V}^{[3]}$ und $\text{Ti}^{[5]}$) isoliert und strukturell charakterisiert werden. Dies ist besonders deshalb überraschend, weil viele Oxidmaterialien auf Bismutbasis interessante Eigenschaften aufweisen^[5] und Mischmetallalkoxide als Einkomponentenvorstufen für derartige Oxide dienen könnten. Wir haben unsere Untersuchungen zur Synthese neuer Molybdänalkoxide^[6] ausgeweitet und berichten hier über das erste gemischte Bi-Mo-Alkoxid, das unseres Wissens auch die erste molekulare Verbindung mit einer diskreten sauerstoffhaltigen Brücke zwischen Bi- und Mo-Zentren ist.

Für die Synthese von Heterodimetallalkoxiden haben sich mehrere Methoden etabliert^[7] – z. B. Lewis-Säure-Base-Reaktionen ausgewählter Alkoxide sowie Umsetzungen, bei denen die Prinzipien des nichthydrolytischen Gelbildungsprozesses genutzt werden^[8] –, doch diese führten, wie auch von anderen berichtet wurde,^[4] angewendet auf das Bi/Mo-System zu unlöslichen Feststoffen unbekannter Zusammensetzung. Da dies auch das Resultat einer starken Aggregations- und Kondensationstendenz ist, haben wir Reaktanten verwendet, in denen ein Teil der Koordinationssphäre am Mo-Zentrum von fest gebundenen organischen Liganden geschützt wird. Aus mehreren Gründen schienen $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{OR})_2]$ -Verbindungen ideal geeignet zu sein, doch ist in der umfangreichen Literatur^[9] über Molybdocene kein einziges Dialkoxid beschrieben. Dies liegt vermutlich an der Cp_2Mo -Einheit, die elektronenreich ist, so daß starke π -Donor-Liganden nicht an das Metallzentrum binden können (die entsprechenden Thiolate hingegen können problemlos hergestellt werden!^[9]). Als alternatives Reagens zur Umsetzung mit Bismutalkoxiden wurde daher $[\text{Cp}_2\text{Mo}=\text{O}]$ gewählt, dessen Oxofunktion wegen des nucleophilen Charakters^[10] in der Lage sein sollte, schwach gebundene Liganden an Bi-Zentren zu verdrängen. Die Auswahl an verwendbaren Bismutalkoxiden war klein, und die Entscheidung zu Gunsten von $[\{\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3(\text{thf})\}_2]$ fiel wegen des der Kristallstruktur^[11] zufolge geringen Aggregationsgrades dieses Komplexes, der labil koordinierte THF-Moleküle als Liganden aufweist. Die Reaktion mit $[\text{Cp}_2\text{Mo}=\text{O}]$ in THF lieferte nach der Aufarbeitung ein unlösliches, amorphes Material sowie einen rotbraunen Feststoff, der aus Toluol umkristallisiert wurde. Die spektroskopische Untersuchung der rotbraunen Kristalle und die Strukturanalyse eines Einkristalls^[12] ergaben, daß bei der Umsetzung nicht etwa ein Bi-haltiges Alkoxid, sondern die Verbindung $[\text{Cp}_2\text{Mo}\{\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ **1** entsteht, die zur Gruppe der bisher unbekannten Molybdocenalkoxide gehört (Abbildung 1).^[13] Dies ist vermutlich den vergleichsweise schlechten π -Donor-Eigenschaften der $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ -Liganden zu verdanken (siehe oben). Die Mo-O-Bindungen sind wie erwartet recht lang ($2.065(5)$ und $2.101(5)$ Å, verglichen mit

[*] Dr. C. Limberg, M. Hunger, Dr. P. Kircher
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Fax: (+49) 6221-545707
E-mail: Limberg@sun0.urz.uni-heidelberg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Professor G. Huttner für seine großzügige Unterstützung.