

- [9] a) M. Schröder, *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 187–213; b) K. B. Wiberg, *Oxidation in Organic Chemistry*, Vol. 5-A, Academic Press, New York, **1965**, S. 1–68; c) T. K. M. Shing, E. K. W. Tam, V. W.-F. Tai, I. H. F. Chung, Q. Jiang, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 50–57.
- [10] W. Nam, R. Y. N. Ho, J. S. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7052–7054.
- [11] T. G. Traylor, S. Tsuchiya, Y.-S. Byun, C. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2775–2781.
- [12] M. Lubben, A. Meetsma, E. C. Wilkinson, B. Feringa, L. Que, Jr., *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1610–1612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1512–1514.
- [13] a) A. Suga, T. Sugiyama, M. Otsuka, M. Ohno, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 1191–1204; b) R. J. Guajardo, S. E. Hudson, S. J. Brown, P. K. Mascharak, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7971–7977; c) E. H. Ha, R. Y. N. Ho, J. F. Kisiel, J. S. Valentine, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2265–2266.
- [14] C. Kim, K. Chen, J. Kim, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5964–5965.
- [15] Y. Zang, J. Kim, Y. Dong, E. C. Wilkinson, E. H. Appelman, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4197–4205.
- [16] Die chemische Verschiebung für CHOH im ^1H -NMR-Spektrum beträgt für *cis*-Cyclooctan-1,2-diol $\delta = 3.88$, für das *trans*-Isomer hingegen $\delta = 3.57$.
- [17] C. Walling, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 125–131.
- [18] R. Y. N. Ho, G. Roelfes, B. L. Feringa, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 264–265.
- [19] Die Bildung des *cis*-Diols wurde bei den früheren Untersuchungen zur Olefinoxidation mit $2\text{H}_2\text{O}_2$ übersehen, da es am Kieselgel adsorbiert wurde, das bei der ursprünglichen Aufarbeitungsmethode zur Abtrennung des Eisenkatalysators vom Produkt verwendet wurde.^[14]
- [20] Im Unterschied dazu ist für eine Epoxidierung von Alkenen kein Eisenkatalysator mit zwei zueinander *cis*-ständigen, „labilen“ Positionen nötig (Tabelle 1). Ausführliche Untersuchungen zum Mechanismus der Epoxidierung von Alkenen sind im Gange.
- [21] F. Neese, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12829–12848.
- [22] M. Selke, M. F. Sisemore, J. S. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2008–2012.
- [23] D. L. Harris, G. H. Loew, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8941–8948.
- [24] L. E. Elvebak II, T. Schmitt, G. R. Gray, *Carbohydr. Res.* **1993**, *246*, 1–11.

Ein neuer Typ von Umlagerung bei Oxicarbinkomplexen: Synthese und Struktur neuartiger Diboran(4)ylkomplexe**

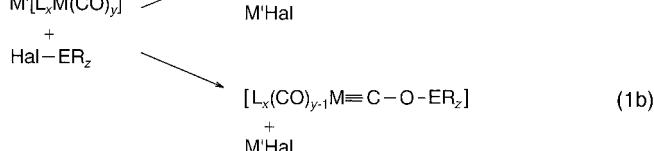
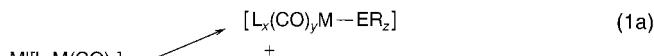
Holger Braunschweig,* Margot Koster und Karl W. Klinkhammer

Salzeliminierungen zwischen einkernigen anionischen Carbonylkomplexen $\text{M}'[\text{L}_x\text{M}(\text{CO})_y]$ und Hauptgruppen-element-halogeniden $\text{Hal}-\text{ER}_z$ bilden eine grundlegende Reaktion in der Übergangsmetallchemie und haben bei der Erforschung

[*] Dr. H. Braunschweig, M. Koster
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
D-52056 Aachen
Fax: (+49) 241-8888288
E-mail: holger.braunschweig@ac.rwth-aachen.de
Dr. K. W. Klinkhammer
Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart

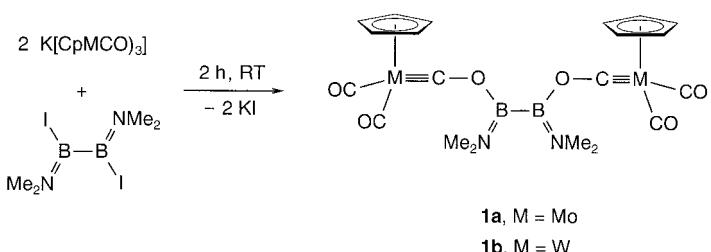
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

von Komplexen des Typs $[\text{L}_x(\text{CO})_y\text{M}-\text{ER}_z]$ mit Übergangsmetall-Element-Bindungen eine Schlüsselrolle [Gl. (1a)].^[1a,b] Die im allgemeinen beobachtete Bildung von M-E-Bindungen spricht dafür, daß das Übergangsmetall als nucleophiles Zentrum in diesen Reaktionen auftritt.^[1b] Es gibt jedoch sowohl spektroskopische als auch experimentelle Befunde dafür, daß das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe in anionischen Komplexen $\text{M}'[\text{L}_x\text{M}(\text{CO})_y]$ ebenfalls einen gewissen nucleophilen Charakter aufweist, besonders gegenüber harten und sterisch anspruchsvollen Lewis-Säuren.^[2a–d] Im Falle einer Addition des Carbonylsauerstoffatoms an ein Element E unter Salzeliminierung [Gl. (1b)] sollte es zur Bildung von Übergangsmetall-Oxicarbinkomplexen des Typs $[\text{L}_x(\text{CO})_{y-1}\text{M}\equiv\text{C}-\text{O}-\text{ER}_z]$ kommen; diese Alternative zur üblichen Bildung von $[\text{L}_x(\text{CO})_y\text{M}-\text{ER}_z]$ [Gl. (1a)], wurde jedoch erst in einem Fall beobachtet.^[3]



Im Laufe der letzten sechs Jahre sind Salzeliminierungen auch sehr erfolgreich zur Synthese von Übergangsmetallkomplexen des Bors, und hier speziell für Boryl- und Borylenkomplexe, angewendet worden.^[4a,b] Vor kurzer Zeit haben wir die Synthese und die Charakterisierung der ersten Diboran(4)ylkomplexe vom Typ $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_n\text{M}-\{\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Hal}\}]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$, $n = 2$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$, $n = 3$; $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) beschrieben, die auf diese Weise über die Reaktion entsprechender anionischer Übergangsmetallkomplexe mit $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Hal}_2$ erhalten wurden.^[5a,b]

Im Unterschied zu dieser bekannten Reaktivität von $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) gegenüber 1,2-Dibrom- und 1,2-Dichlordiboranen(4) kommt es bei entsprechenden Umsetzungen mit $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{I}_2$ zur Bildung der zweikernigen Oxicarbinkomplexe **1a, b** (Schema 1). Diese Produkte wer-

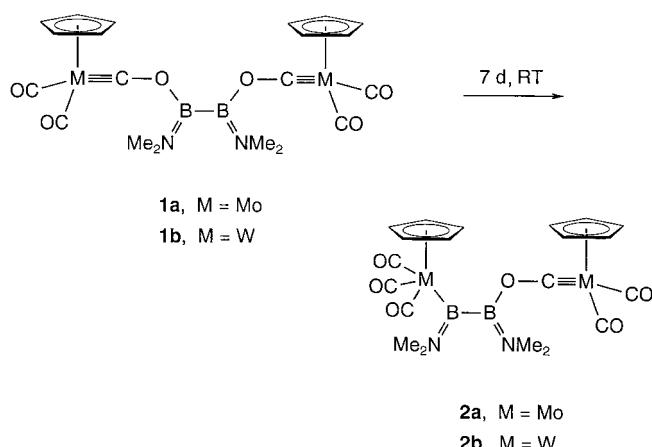


Schema 1. Synthese von **1a, b**.

den unter nucleophilem Angriff eines Carbonylsauerstoffatoms auf jedes Boratom und Eliminierung von zwei Äquivalenten KI gebildet. Beide Verbindungen konnten in Form gelber Kristalle in ungefähr 32 % Ausbeute isoliert werden und erwiesen sich als extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die Struktur der Moleküle in Lösung ergibt sich aus den NMR-Untersuchungen. In den ^{11}B -NMR-Spektren zeigen die beiden äquivalenten Boratome nur ein Signal;

charakteristisch für die Bildung von Bor-Sauerstoff- anstelle von Bor-Übergangsmetall-Bindungen ist die Hochfeldverschiebung dieser ^{11}B -NMR-Signale, die bei $\delta = 31.1$ (**1a**) und 30.8 (**1b**) liegen und sich damit deutlich von den entschirmten Signalen ($\delta \approx 63$) metallgebundener Boratome in entsprechenden Diboran(4)ylkomplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3\{\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Hal}\}]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$; $\text{Hal} = \text{Cl, Br}$) unterscheiden.^[5a,b] Die beiden äquivalenten Me_2N -Gruppen weisen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren jeweils doppelte Signalsätze auf, was auf eine gehinderte Rotation um die Bor-Stickstoff-Doppelbindung zurückzuführen ist. Die Carbinkohlenstoffatome geben in den ^{13}C -NMR-Spektren Signale bei $\delta = 245.18$ (**1a**) und 242.72 (**1b**), welche im erwarteten Bereich für Oxicarbinkomplexe liegen.^[3]

Besonders interessant ist, daß die Komplexe **1a, b** nur nach kurzen Reaktionszeiten von ungefähr 2 h erhalten werden können, da sie sich bei Raumtemperatur in Lösung quantitativ in die thermodynamisch stabileren Diboran(4)ylkomplexe **2a, b** umlagern (Schema 2). Diese Umlagerung verläuft im



Schema 2. Bildung von **2a, b** durch quantitative Umlagerung von **1a, b**.

Sinne einer 1,3-Verschiebung einer Borylgruppe vom Carbinkohlenstoffatom zum Metallzentrum unter Rückbildung des Carbonylliganden. Eine analoge Umlagerung der zweiten $\text{M}\equiv\text{C}-\text{O}-\text{B}$ -Einheit tritt offensichtlich aus sterischen Gründen nicht auf.^[5a,b] Obwohl entsprechende 1,3-silatropische Verschiebungen vom Metall zu benachbarten Acylsauerstoffatomen wohlbekannt sind,^[6] wurde die umgekehrte intramolekulare Wanderung eines Hauptgruppenelements vom Sauerstoff zum Metallzentrum noch nicht beschrieben.

Die Verbindungen **2a, b** konnten quantitativ nach sieben Tagen bei Raumtemperatur aus Lösungen von **1a, b** in Form gelber, kristalliner Feststoffe erhalten werden, die im Unterschied zu diesen nur noch mäßig luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind. In Lösung geben sie zwei ^{11}B -NMR-Signale: ein nahezu unverändertes bei höherem Feld für das sauerstoffgebundene Boratom ($\delta = 31.5$ (**2a**), 32.6 (**2b**)) und ein zweites, entschirmtes für das metallgebundene Boratom ($\delta = 65.2$ (**2a**), 62.7 (**2b**)). Aufgrund der C_1 -Symmetrie der Moleküle in Lösung findet man zwei Cp- und zwei NMe_2 -Signale, wovon letztere aufgrund der gehinderten Rotation um die Bor-Stickstoff-Bindung wiederum doppelt auftreten.

Die Anwesenheit des Carbinkohlenstoffatoms wird durch ^{13}C -NMR-Signale bei $\delta = 241.20$ (**2a**) und 239.02 (**2b**) belegt.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **2a** (Abbildung 1) zeigen, daß das Molekül auch im Kristall C_1 -Symmetrie annimmt.^[7] Die Geometrie der zentralen

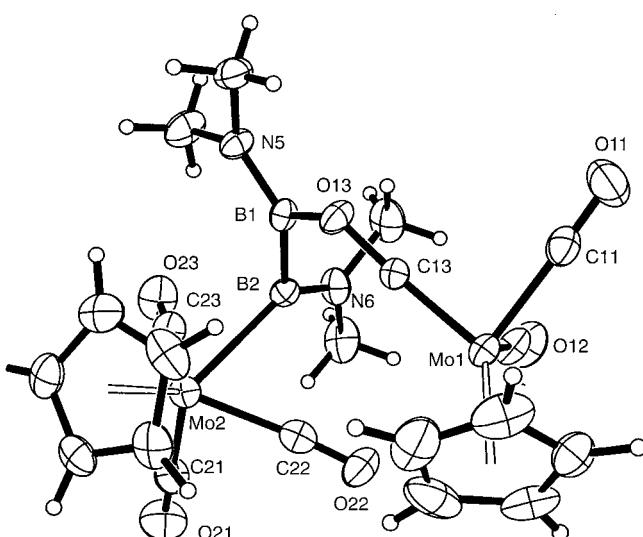


Abbildung 1. Struktur von **2a** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Mo2-B2 234.8(4), B2-N6 139.8(5), B1-N5 137.4(5), B1-B2 170.4(6), Mo1-C13 182.5(4); O13-C13-Mo1 174.9(3).

$\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$ -Einheit entspricht der ähnlichen Diboran(4)ylkomplexe^[5a,b] und weist einen Bor-Bor-Abstand von 170.4(6) pm sowie Bor-Stickstoff-Abstände von 137.4(5) (B1-N5) und 139.8(5) pm (B2-N6) auf. Letztere fallen in den erwarteten Bereich für Bor-Stickstoff-Doppelbindungen. Der Bor-Metall-Abstand von 234.8(4) pm entspricht dem Wert von 237.0(8) pm für den Bor-Wolfram-Abstand in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\{\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Cl}\}]$.^[5a] Bei **2a** handelt es sich um den ersten strukturell charakterisierten Borylkomplex mit einer Molybdän-Bor-Bindung. Die $\text{Mo}\equiv\text{C}-\text{O}$ -Einheit weist mit einem Mo1-C1-O1-Winkel von 174.9(3) $^\circ$ die erwartete lineare Anordnung auf, und der Molybdän-Kohlenstoff-Abstand von 182.5(4) pm ist charakteristisch für eine entsprechende Dreifachbindung.^[8] Der B1-O1-Abstand beträgt 146.0(5) pm, und der C1-O1-B1-Winkel 127.4(3) $^\circ$. Zusammen mit den oben genannten Strukturdaten für die Bor-Stickstoff-Bindung deuten diese Befunde darauf hin, daß die Bindungsverhältnisse am Borzentrum am zutreffendsten in der Weise beschrieben werden, daß es sich hier um eine B-O-Einfachbindung einerseits und eine B-N-Doppelbindung andererseits handelt.^[9]

Experimentelles

1a: Eine Lösung von $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{I}_2$ ^[10] (0.98 g, 2.70 mmol) in Benzol (10 mL) wird tropfenweise zu einer Suspension von $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$ ^[11] (1.53 g, 5.30 mmol) in Benzol gegeben (10 mL). Das Gemisch wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt, und danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt (0.001 Torr). Der Rückstand wird in Hexan suspendiert (30 mL), die Suspension filtriert und der verbliebene Feststoff mit Hexan gewaschen (10 mL). Das Filtrat wird im Vakuum auf 20 mL eingeengt und auf -30°C gekühlt. Nach 48 h erhält man **1a** (0.53 g, 32.7%) in Form gelber, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle. Alle

NMR-Spektren wurden in $[D_6]$ Benzol bei 25 °C aufgenommen. 1 H-NMR (500 MHz, TMS): δ = 2.31, 2.37 (s, 6 H, $N(CH_3)_2$), 5.22 (s, 10 H, C_5H_5); 11 B-NMR (160 MHz, $Et_2O \cdot BF_3$): δ = 31.1 (BO); 13 C-NMR (126 MHz, TMS): δ = 35.28, 39.33 ($N(CH_3)_2$), 91.31 (C_5H_5), 229.49 (CO), 245.18 (Carbin-C); Elementaranalyse (%): ber. für $C_{20}H_{22}B_2Mo_2N_2O_6$ (599.90): C 40.04, H 3.70, N 4.67; gef.: C 39.52, H 3.83, N 4.66.

1b: Wie für **1a** beschrieben wird eine Suspension von $K[(\eta^5-C_5H_5)W(CO)_3]$ ^[11] (1.19 g, 3.20 mmol) in Benzol mit einer Lösung von $B_2(NMe_2)_2I_2$ (0.58 g, 1.60 mmol) in Benzol umgesetzt. **1b** (0.40 g, 32.2%) wird in Form gelber, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle erhalten. Alle NMR-Spektren wurden in $[D_6]$ Benzol bei 25 °C aufgenommen. 1 H-NMR (500 MHz, TMS): δ = 2.39, 2.41 (s, 6 H, $N(CH_3)_2$), 5.15 (s, 10 H, C_5H_5); 11 B-NMR (160 MHz, $Et_2O \cdot BF_3$): δ = 30.8 (BO); 13 C-NMR (126 MHz, TMS): δ = 35.31, 39.44 ($N(CH_3)_2$), 89.80 (C_5H_5), 220.11 (CO), 242.72 (Carbin-C); Elementaranalyse (%): ber. für $C_{20}H_{22}B_2N_2O_6W_2$ (775.72): C 30.97, H 2.86, N 3.61; gef.: C 30.17, H 2.84, N 3.37.

2a: Eine Lösung von **1a** (0.20 g, 0.33 mmol) in Benzol (10 mL) wird 7 d bei Raumtemperatur gerührt, und anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt (0.001 Torr). Der Rückstand wird in Hexan (20 mL) gelöst, die so erhaltene gelbe Lösung wird auf 10 mL im Hochvakuum eingeengt und anschließend auf -30 °C gekühlt. Nach 48 h erhält man **2a** quantitativ in Form gelber Kristalle, die kurzzeitig an Luft gehandhabt werden können. Alle NMR-Spektren wurden in $[D_6]$ Benzol bei 25 °C aufgenommen. 1 H-NMR (500 MHz, TMS): δ = 2.16, 2.24, 2.79, 2.84 (s, 3 H, $N(CH_3)_2$), 5.03, 5.20 (s, 5 H, C_5H_5); 11 B-NMR (160 MHz, $Et_2O \cdot BF_3$): δ = 31.5 (BO), 65.2 (BMO); 13 C-NMR (126 MHz, TMS): δ = 34.78, 38.32, 42.84, 48.95 ($N(CH_3)_2$), 91.50, 93.68 (C_5H_5), 224.11, 226.58, 229.75, 229.97, 233.78, (CO), 241.20 (Carbin-C); Elementaranalyse (%): ber. für $C_{20}H_{22}B_2Mo_2N_2O_6$ (599.90): C 40.04, H 3.70, N 4.67; gef.: C 39.59, H 3.65, N 4.66.

2b: Wie für **2a** beschrieben wird eine Lösung von **1b** (0.20 g, 0.26 mmol) in Benzol (10 mL) 7 d gerührt. **2b** wurde quantitativ in Form gelber Kristalle erhalten. Alle NMR-Spektren wurden in $[D_6]$ Benzol bei 25 °C aufgenommen. 1 H-NMR (500 MHz, TMS): δ = 2.21, 2.26, 2.80, 2.87 (s, 3 H, $N(CH_3)_2$), 5.04, 5.12 (s, 5 H, C_5H_5); 11 B-NMR (160 MHz, $Et_2O \cdot BF_3$): δ = 32.6 (BO), 62.7 (BW); 13 C-NMR (126 MHz, TMS): δ = 34.74, 38.46, 43.46, 49.29 ($N(CH_3)_2$), 89.92, 92.51 (C_5H_5), 215.47, 218.04, 220.38, 220.68, 223.42 (CO), 239.02 (Carbin-C); Elementaranalyse (%): ber. für $C_{20}H_{22}B_2N_2O_6W_2$ (775.72): C 30.97, H 2.86, N 3.61; gef.: C 30.39, H 3.07, N 3.50.

Eingegangen am 12. März 1998 [Z 13155]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2229–2231

Stichwörter: Bor • Borane • Carbinkomplexe • Molybdän • Wolfram

- [1] a) D. A. Robertus, G. L. Geoffrey in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 763–879; b) R. B. King, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 417–427.
- [2] a) M. J. Bennet, W. A. G. Graham, R. A. Smith, R. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1684–1686; b) D. F. Shriver, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *94*, 259–271; c) A. A. Pasinskii, I. L. Eremenko, G. Z. Suleimanov, Y. A. Nuriev, I. P. Beletskaya, V. E. Shklover, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *266*, 45–52; d) U. Schubert, E. Kunz, M. Knorr, J. Müller, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1079–1085.
- [3] R. N. Vrtis, C. P. Rao, S. Warner, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2669–2670.
- [4] a) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882–1898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786–1801; b) G. I. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685–2722.
- [5] a) H. Braunschweig, B. Ganter, M. Koster, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1099–1101; b) H. Braunschweig, M. Koster, R. Wang, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 415–416.
- [6] K. C. Brinkman, A. J. Blakeny, W. Krone-Schmidt, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1984**, *3*, 1325–1332.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von **2a**: Geeignete Kristalle wurden aus dem Schlenk-Rohr entfernt und sofort in viskoses Paraffinöl (Paratone N,

Exxon) gebracht. Ein Kristall wurde ausgewählt, auf einem Glasfaden montiert und sofort in den gekühlten N_2 -Strom eines P4-Vierkreisdiffraktometers (Siemens) gebracht. M_r = 599.90, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, a = 1760.7(4), b = 845.6(2), c = 1824.2(4) pm, β = 117.55(3)°, V = 2.4080(9) mm³, Z = 4, ρ_{ber} = 1.655 Mg m⁻³, $F(000)$ = 1192, λ = 71.073 pm, T = 173 K, $\mu(Mo_K)$ = 1.078 mm⁻¹, Kristalldimensionen: $0.4 \times 0.5 \times 0.2$ mm³, $4.48^\circ < 2\theta < 58^\circ$; 7899 Reflexe wurden beobachtet; empirische Absorptionskorrektur mit empirischen ψ -Scans; 6412 von 6415 unabhängigen Reflexen wurden zur Verfeinerung von 293 Parametern herangezogen; max./min. Differenz der Elektronendichte: $-786/715$ e nm⁻³. R_1 = 0.045 ($F > 4\sigma(F)$) und wR_2 = 0.101 (alle Werte) mit $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ und $wR_2 = \{\sum (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum F_o^2\}^{1/2}$. Berechnungen wurden mit dem SHELXTL-PC-5.03.^[12] und dem SHELXL-97-Programm^[13] durchgeführt. Das Phasenproblem wurde mit Direkten Methoden gelöst, und die Struktur wurde mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) gegen F_o^2 verfeinert. Anisotrope Temperaturparameter wurden für alle Nichtwasserstoffatome verwendet. Die H-Atome wurde geometrisch plaziert und reitend unter Berücksichtigung der freien Drehbarkeit der Methylgruppen verfeinert. Ihre isotropen Temperaturparameter wurden auf 1.2 und 1.5 U_{eq} (Cp-H bzw. Methyl-H) des gebundenen Kohlenstoffatoms festgelegt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-116236“ 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).

- [8] G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, S1–S83.
- [9] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1989**, S1–S19.
- [10] H. Schick, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **1966**.
- [11] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch. B* **1955**, *10*, 140–143.
- [12] SHELXTL PC5.03, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, **1994**.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Solution and Refinement, Universität Göttingen, **1997**.

Isolierung und Struktur des $OCNCO^+$ -Ions**

Ingrid Bernhardi, Thomas Drews und Konrad Seppelt*

Kohlenstoffdioxid, C_3O_2 , ist ein lineares Molekül. Pyykkö und Runeberg haben in einer umfangreichen theoretischen Arbeit für die Atomanordnung A=B=C=D=E berechnet, daß fast immer eine am Zentralatom gewinkelte Struktur das Energieminimum ist und daß die Linearität von C_3O_2 die fast alleinige Ausnahme ist.^[1] Wir haben uns zum Ziel gesetzt, das Ion $O=C=N=C=O^+$ als das dem C_3O_2 nächsten Verwandten in Substanz zu erhalten und seine Struktur experimentell zu klären. Die oben zitierte theoretische Arbeit sagt am Stick-

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, I. Bernhardi, T. Drews
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabrikstraße 34–36, D-14195 Berlin
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.