

schriebenen sechskernigen Spezies $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{piv})_{10}(\text{pivH})_4]$ ($\text{pivH} = \text{Pivalinsäure}$)^[12] um eine gemischtvalente Verbindung mit Mn^{II} und Mn^{III} . Es ist interessant, daß diese benachbarten 3d-Metalle sich gegenüber derartigen Liganden zwar ähnlich, jedoch nicht gleich verhalten; die Reaktion von Salicylsäure mit einem $[\text{Fe}_3\text{O}]$ -haltigen Komplex müssen wir allerdings noch untersuchen. Weitere Arbeiten an mehrkernigen Mn/Carboxylat-Komplexen sind noch im Gange^[13].

Eingegangen am 21. Mai,
veränderte Fassung am 25. Juni 1987 [Z 2253]

- [1] K. Wieghardt, K. Pohl, I. Jibril, G. Huttner, *Angew. Chem.* 96 (1984) 66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 77.
- [2] S. M. Gorun, S. J. Lippard, *Nature (London)* 319 (1986) 666.
- [3] C. Christmas, J. B. Vincent, J. C. Huffman, G. Christou, H.-R. Chang, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
- [4] J. B. Vincent, C. Christmas, J. C. Huffman, G. Christou, H.-R. Chang, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 236.
- [5] J. B. Vincent, H.-R. Chang, K. Folting, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [6] Korrekte Elementaranalyse (C, H, N, Mn).
- [7] Röntgenstrukturdaten: monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 17.625(13)$, $b = 38.314(35)$, $c = 19.886(16)$ Å, $\beta = 99.17(4)^\circ$, $V = 13256.64$ Å³, $Z = 2$, $6^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$, 6164 unabhängige Reflexe mit $F > 2.33\sigma(F)$, $R = 0.0970$, $R_w = 0.0992$. Wegen der großen Anzahl unabhängiger Atome wurden nur die Mn-Atome anisotrop verfeinert; die H-Atome wurden nicht verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] J. Drummond, J. S. Wood, *J. Chem. Soc. A* 1970, 226.
- [9] D. P. Bancroft, F. A. Cotton, S. Han, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2408.
- [10] F. A. Cotton, G. N. Mott, *Inorg. Chim. Acta* 70 (1983) 159.
- [11] C. Christmas, J. B. Vincent, G. Christou, H.-R. Chang, D. N. Hendrickson, unveröffentlicht.
- [12] A. R. E. Baikie, A. J. Howes, M. B. Hursthouse, A. B. Quick, P. Thornton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1587.
- [13] Wir haben mittlerweile auch $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]$ strukturell charakterisiert. Die Verbindung hat eine ähnliche, aber nicht die gleiche Struktur wie das AcO^- -Analogon, das T. Lis hergestellt hatte (*Acta Crystallogr. Sect. B* 36 (1980) 2042).

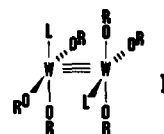
Koordination von Ethylen an einen Komplex mit M-M-Dreifachbindung: Bis(η^2 -ethylen)hexakis(neopentyloxy)diwolfram**

Von Malcolm H. Chisholm* und Mark Hampden-Smith

Mehrfachbindungen zwischen Metallatomen sind reaktive anorganische funktionelle Gruppen^[1,2]. So reagieren die M-M-Dreifachbindungen in $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4]$ ^[3] und $[\text{M}_2(\text{OR})_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)^[4] beispielsweise mit CO, Alkinen, Allenen, Carbodiimiden, Diazoalkanen und einer Reihe anderer ungesättigter Substrate. Darüber hinaus gehen sie leicht oxidative Additionen und Clusterbildungsreaktionen ein. In dieser Aufzählung von Substraten fehlen bemerkenswerterweise N_2 und einfache Olefine sowie H_2 . Im folgenden beschreiben wir die Koordination von Ethylen an $[\text{W}_2(\text{ONp})_6]$ ($\text{Np} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$).

$[\text{W}_2(\text{ONp})_6]$ kann als gelber, kristalliner Feststoff durch Reaktion von $[\text{W}_2(\text{O}i\text{Bu})_6]$ mit NpOH (> 6 Äquivalente) in Hexan bei 0°C gewonnen werden. Die Struktur der Verbindung ist analog der von $[\text{W}_2(\text{O}i\text{Pr})_6]$ ^[5]. $[\text{W}_2(\text{ONp})_6]$ ist in Kohlenwasserstoffen bei Raumtemperatur in Bezug auf Clusterbildung tagelang stabil^[6]. Bei Zugabe von C_2H_4 (2

Äquivalente) zu einer Lösung von $[\text{W}_2(\text{ONp})_6]$ in $[\text{D}_8]\text{To}$ luol oder $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ verfärbt sich die Lösung augenblicklich von blaßgelb nach tiefgelb bis braun. Das ^1H -NMR-Spektrum enthält neben den Signalen von unumgesetztem Ethylen und $[\text{W}_2(\text{ONp})_6]$ die eines 1:2-Addukts $[\text{W}_2(\text{ONp})_6(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$. Den ^1H -NMR-Daten zufolge hat das Molekül eine relativ starre Struktur mit einer C_2 -Achse. Es liegen drei Sorten von ONp-Liganden im Verhältnis 1:1:1 mit diastereotopen Methylenprotonen^[7] sowie ein Ethylen-Ligand pro $\text{W}(\text{ONp})_3$ -Einheit vor. Diese Befunde sind in Einklang mit einem typischen Lewis-Säure-Base-Addukt^[8], schematisch dargestellt als I, wenn die Rotation um die $\text{M}\equiv\text{M}$ -Bindung eingefroren ist. Bei Alkoxid-Liganden ist die Barriere der Rotation um die $\text{M}\equiv\text{M}$ -Bindung niedrig (z. B. $\Delta G^\ddagger = 9.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ in $[\text{W}_2(\text{ONp})_6(\text{HNMe}_2)_2]$), und ein „eingefrorenes Spektrum“ wird normalerweise nur bei sehr tiefen Temperaturen erhalten.



Besonders interessant sind die ^1H -NMR-Signale des Ethylen-Liganden (vier Multipletts, siehe Abb. 1). Auch dies deutet auf eine ziemlich starre Struktur hin, in der die Ethylen-Rotation um die Metall-Ethylen-Achse auf der NMR-Zeitskala eingefroren ist. Die Koordination von C_2H_4 führt daher zu einem – bei Einkernkomplexen relativ seltenen^[9] – ABCD-Spinsystem.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (22°C , 75 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$) sind die Signale bei $\delta = 60.8$ und 63.8 den Ethylen-C-Atomen zuzuordnen. Beide Signale zeigen eine Kopplung mit ^{183}W ($I = 1/2$, 14.5% natürliche Häufigkeit): $J(^{183}\text{W}, ^{13}\text{C}) = 36 \text{ Hz}$ ^[10]. An der ^{13}C -angereicherten Verbindung

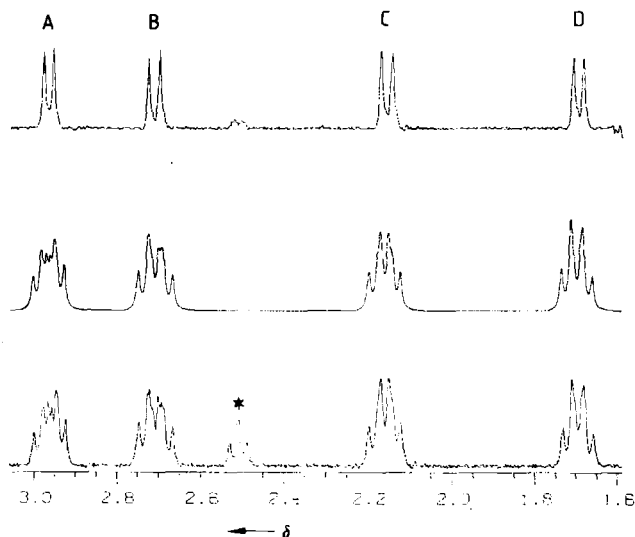


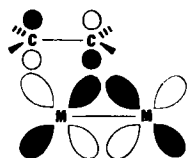
Abb. 1. Unten: Ausschnitt aus einem 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (Ethylen-Region) von $[\text{W}_2(\text{ONp})_6(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ bei 10°C in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$. Die mit einem Sternchen gekennzeichnete Resonanz wird durch ein $[\text{W}_2(\text{ONp})_6(\text{C}_2\text{H}_4)]$ -Derivat verursacht. Oben: Die Ethylen-Region im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{W}_2(\text{ONp})_6(\text{trans-CHD=CHD})_2]$ zeigt, daß eine statistische Verteilung der drei möglichen Enantiomere dieses Komplexes vorliegt; H/D-Scrambling wurde nicht beobachtet. Die Resonanzen A und D sowie B und C rühren von jeweils *trans*-ständigen Protonen her, A und C sowie B und D von jeweils geminalen, wie Messungen an dem Komplex $[\text{W}_2(\text{ONp})_6(\text{CH}_2=\text{CD}_2)_2]$ ergaben. Zur Bestimmung der restlichen Kopplungskonstanten ($^1J_{\text{AH}} = 12.0$, $^{\text{gem}}J_{\text{AC}} = 6.8$, $^{\text{trans}}J_{\text{AD}} = 8.5$, $^{\text{trans}}J_{\text{BC}} = 9.5$, $^{\text{gem}}J_{\text{BD}} = 7.9$, $^1J_{\text{CD}} = 10.4 \text{ Hz}$) und zur Spektrensimulation (Mitte) wurden Entkopplungsexperimente am unmarkierten Komplex durchgeführt.

[*] Prof. Dr. M. H. Chisholm, M. Hampden-Smith
Department of Chemistry and Molecular Structure Center
Indiana University
Bloomington, IN 47405 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) und der Indiana University Foundation gefördert.

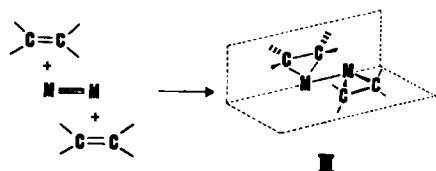
$[\text{W}_2(\text{ONp})_6(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (*C entspricht 99 Mol-% ^{13}C) konnte die Kopplungskonstante $^1J_{\text{C-C}} = 28$ Hz bestimmt werden, und aus dem ^1H -NMR-Spektrum ergeben sich $^1J_{\text{H-C}} = 150$, $^1J_{\text{H-W}} = 163.4$, $^1J_{\text{H-C-C}} = 146$ und $^1J_{\text{H-W-C}} = 154$ Hz.

Die Bildung des Bisethylen-Addukts ist reversibel, und es reagiert innerhalb einiger Tage weiter, so daß bisher keine Röntgenstrukturanalyse gelang. Anhand der spektroskopischen Befunde – 1. das Molekül hat die Zusammensetzung $[\text{W}(\text{ONp})_3(\text{C}_2\text{H}_4)]_n$ und ist C_2 -symmetrisch; 2. es herrscht keine freie Drehbarkeit um die Ethylen-Wolfram-Bindung – können jedoch plausible Strukturvorschläge gemacht werden: Eine mögliche Struktur, **III**, ergibt sich direkt aus **I**; die gehinderte Ethylen-Rotation kann verstanden werden, indem man eine Rückbindung vom Metall zum Ethylen in Betracht zieht, die mit der Metall-Metall-Dreifachbindung konkurriert. Eine derartige Ethylen- W_2 -Wechselwirkung ist schematisch in **II** dargestellt.



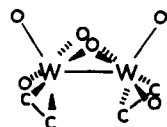
I

Handelt es sich in **II** um ein durch Metall- d_{xz} - d_{xz} -Wechselwirkungen entstandenes M-M- π -Orbital, so muß der zweite Ethylen-Ligand rechtwinklig zum ersten an das andere Metallatom gebunden sein, um mit der Metall- d_{yz} - d_{yz} - π -Bindung wechselwirken zu können. Gleichung (a) zeigt, wie zwei C-C-Doppelbindungen und eine M-M-Dreifachbindung ($\sigma^2\pi^4$) reagieren können, wenn man bedenkt, daß die M_2C_4 -Einheit gewinkelt ist, wobei die beiden M_2C_2 -Ebenen einen Winkel von ca. 90° bilden.



(a)

Es ist auch eine Struktur mit zwei fünffach koordinierten Wolframatomen denkbar – schematisch als **IV** gezeigt – in der die Ebene der Ethylen-Koordination senkrecht zur Metall-Metall-Bindung steht, wie dies in $[\text{W}_2\text{R}_2(\eta^2\text{-C}_2\text{R}_2)_2(\text{O}i\text{Pr})_4]$ -Verbindungen der Fall ist^[11].



IV

Anhand der NMR-Spektren kann zwischen den Strukturen **III** und **IV** nicht zuverlässig unterschieden werden, doch spricht unserer Ansicht nach mehr für Struktur **III**: 1. $[\text{W}_2(\text{ONp})_6(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ ist mit $[\text{W}_2(\text{ONp})_6]$ und freiem Ethylen im Gleichgewicht; 2. in Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{W}_2\text{R}_2(\eta^2\text{-C}_2\text{R}_2)_2(\text{O}i\text{Pr})_4]$ findet eine schnelle Rotation um die W-Alkin- C_2 -Achse statt. Bei **III** und **IV** kann von einem Metallacyclopropan gesprochen werden, während Ethylen in **I** nur als Lewis-Base fungiert. **I**, **III** und **IV** sind Grenzstrukturen, wobei der niedrige $^1J_{\text{C-C}}$ -Wert von 28 Hz auf einen deutlichen Metallacyclopropan-Beitrag in $[\text{W}_2(\text{ONp})_6(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ hindeutet. In Ethylen^[12] und Cyclopropan^[13] beträgt dieser Wert 67.6 bzw. ca. 10 Hz. Mit dem analogen Komplex mit $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ statt

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ können dem ^1H -NMR-Spektrum darüber hinaus die beiden geminalen H-H-Kopplungskonstanten (7.9 und 6.8 Hz) entnommen werden. Sie sind deutlich größer als der entsprechende Wert von freiem Ethylen (+2.5 Hz; $^{cis}J_{\text{HH}} = +11.7$ Hz, $^{trans}J_{\text{HH}} = 19.1$ Hz^[12]) und in schwach koordinierten Ethylen-Liganden, wie sie in $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ und $[\text{CpCr}(\text{CO})(\text{NO})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ vorliegen. Die $^{gem}J_{\text{HH}}$ -Werte betragen bei diesen Verbindungen 0.5 bis 1.0 Hz^[14]. Bemerkenswerterweise sind die J_{HH} -Werte in Phosphirane^[15] den an $[\text{W}_2(\text{ONp})_6(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ gemessenen Werten sehr ähnlich.

Eingegangen am 10. April,
ergänzte Fassung am 29. Mai 1987 [Z 2191]

- [1] F. A. Cotton, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 713.
- [2] F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982.
- [3] M. D. Curtis, *Polyhedron* 6 (1987) 759.
- [4] M. H. Chisholm, *Angew. Chem.* 98 (1986) 21; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 21.
- [5] M. H. Chisholm, D. L. Clark, K. Folting, J. C. Huffman, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1021; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1014.
- [6] M. H. Chisholm, M. Hampden-Smith, unveröffentlicht.
- [7] 25°C in C_6D_6 , Methylenprotonen: $\delta = 4.73, 4.42$, $^2J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz; 4.18, 4.07, $^2J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz; 3.95, 3.352, $^2J_{\text{HH}} = 9.7$ Hz; Methylenprotonen: $\delta = 1.20, 1.97, 1.34$.
- [8] M. H. Chisholm, *Polyhedron* 2 (1983) 681.
- [9] R. Benn, *Org. Magn. Reson.* 21 (1983) 723.
- [10] Dieser Wert ist bedeutend kleiner als für $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ eines $\sigma\text{-W-C}_{sp^1}$ -Alkylkomplexes erwartet. Die typischen Werte liegen hier zwischen 60 und 105 Hz. M. H. Chisholm, B. W. Eichhorn, K. Folting, J. C. Huffman, unveröffentlicht.
- [11] M. H. Chisholm, B. W. Eichhorn, J. C. Huffman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 861 und unveröffentlicht.
- [12] J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe: *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. 2, Pergamon Press, New York 1966, S. 713 und 1029.
- [13] F. J. Weigert, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6021.
- [14] H. Alt, M. Herberhold, C. Kreiter, H. Strack, *J. Organomet. Chem.* 77 (1974) 353.
- [15] In Phosphirane: $^{gem}J_{\text{HH}} = 5.90$ Hz, $^{trans}J_{\text{HH}} = 7.80$ Hz, ^{13}C - ^1H $J_{\text{HH}} = 9.26$ und 10.05 Hz. H. Goldwhite, D. Rowsell, L. Vertal, M. T. Bowers, M. A. Cooper, S. L. Maratt, *Org. Magn. Reson.* 21 (1983) 494.

Darstellung und Struktur von $[\text{Mo}_4(\text{OMe})_2(\text{O}i\text{Pr})_{10}]$; warum dimerisiert $[\text{W}_2(\text{O}i\text{Pr})_6]$, nicht aber $[\text{Mo}_2(\text{O}i\text{Pr})_6]$?

Von Malcolm H. Chisholm*, Charles E. Hammond, Mark Hampden-Smith, John C. Huffman und William G. Van Der Sluys

Nachdem wir kürzlich $[\text{W}_2(\text{O}i\text{Pr})_6](\text{M}=\text{M})$ und dessen Dimer $[\text{W}_4(\text{O}i\text{Pr})_{12}]$ synthetisieren konnten^[1], fragten wir uns, warum eine derartige Dimerisierung nicht auch bei $[\text{Mo}_2(\text{O}i\text{Pr})_6]$ abläuft^[2]. Wir haben das Gleichgewicht (a) zwischen $[\text{W}_4(\text{O}i\text{Pr})_{12}]$ und $2[\text{W}_2(\text{O}i\text{Pr})_6]$ zwischen $+20^\circ\text{C}$ und $+38^\circ\text{C}$ bei sechs Temperaturen und zwei Konzentrationen für die Hin- sowie einer für die Rückreaktion in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht^[3].

Der vierkernige Cluster ist enthalpisch (ΔH°) 22 kcal mol $^{-1}$ günstiger, entropisch (ΔS°) aber 61 cal mol $^{-1}$ K $^{-1}$ ungünstiger als der W_2 -Komplex. Die Aktivierungspara-

[*] Prof. Dr. M. H. Chisholm, C. E. Hammond, M. Hampden-Smith, Dr. J. C. Huffman, W. G. Van Der Sluys
Department of Chemistry and Molecular Structure Center
Indiana University
Bloomington, IN 47405 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA), dem Wrubel Computing Center und der Indiana University Foundation gefördert.