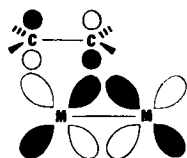


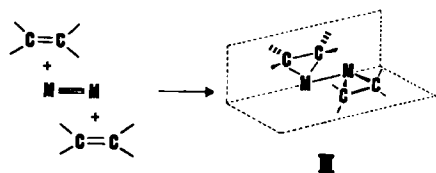
$[\text{W}_2(\text{ONp})_6(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (*C entspricht 99 Mol-% ^{13}C) konnte die Kopplungskonstante $^1J_{\text{C-C}} = 28$ Hz bestimmt werden, und aus dem ^1H -NMR-Spektrum ergeben sich $^1J_{\text{H-C}} = 150$, $^1J_{\text{H-W}} = 163.4$, $^1J_{\text{H-C-C}} = 146$ und $^1J_{\text{H-W-C}}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



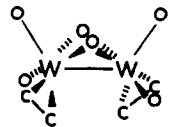
I

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 $[\text{W}_2\text{R}_2(\eta^2\text{-C}_2\text{R}_2)_2(\text{OiPr})_4]$ -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 $[\text{W}_2\text{R}_2(\eta^2\text{-C}_2\text{R}_2)_2(\text{OiPr})_4]$ 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 $[\text{Mo}_4(\text{OMe})_2(\text{OiPr})_{10}]$; warum dimerisiert $[\text{W}_2(\text{OiPr})_6]$, nicht aber $[\text{Mo}_2(\text{OiPr})_6]$?

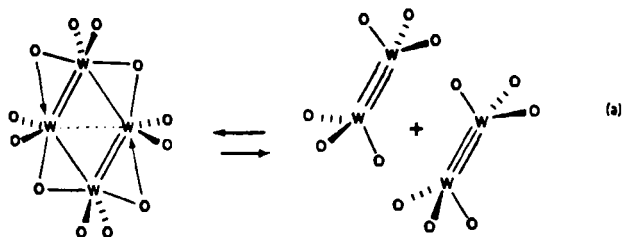
Von Malcolm H. Chisholm*, Charles E. Hammond, Mark Hampden-Smith, John C. Huffman und William G. Van Der Sluys

Nachdem wir kürzlich $[\text{W}_2(\text{OiPr})_6](\text{M}=\text{M})$ und dessen Dimer $[\text{W}_4(\text{OiPr})_{12}]$ synthetisieren konnten^[1], fragten wir uns, warum eine derartige Dimerisierung nicht auch bei $[\text{Mo}_2(\text{OiPr})_6]$ abläuft^[2]. Wir haben das Gleichgewicht (a) zwischen $[\text{W}_4(\text{OiPr})_{12}]$ und $2[\text{W}_2(\text{OiPr})_6]$ 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].

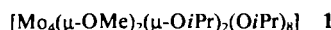
Der vierkernige Cluster ist enthalpisch (ΔH°) 22 kcal mol⁻¹ günstiger, entropisch (ΔS°) aber 61 cal mol⁻¹ K⁻¹ ungünstiger als der W_2 -Komplex. Die Aktivierungspara-

[*] 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.

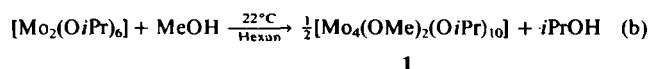


meter für die Hinreaktion (Spaltung) betragen $\Delta H^\ddagger = +30$ kcal mol⁻¹ und $\Delta S^\ddagger = +17$ cal mol⁻¹ K⁻¹, während die Rückreaktion (Dimerisierung) eine geringe Aktivierungsenthalpie, $\Delta H^\ddagger = +8$ kcal mol⁻¹, aber eine hohe Aktivierungsentropie, $\Delta S^\ddagger = -44$ cal mol⁻¹ K⁻¹ aufweist. Die Aktivierungsparameter für die Dimerisierung ließen uns vermuten, daß die Bildung von Alkoxidbrücken, wie sie in



vorliegen, ein wesentlicher Schritt bei der Clustersynthese ist. Da im Komplex $[\text{W}_4(\text{OiPr})_{12}]$ nur zwei reguläre Alkoxidbrücken – zwei weitere OiPr-Gruppen sind semiverbrückend^[11,41] (lange W...O-Abstände 2.59 Å) – vorhanden sind, muß die W-W-Bindung einen entscheidenden Beitrag zum ΔH^\ddagger -Wert von +22 kcal mol⁻¹ und damit zur Begünstigung des Clusters leisten. Der große ΔS^\ddagger -Wert setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen. Der durch die Kombination zweier Partikel mit der Molekülmasse von ca. 722 Da zu einem mit einer Masse von ca. 1444 Da hervorgerufene Verlust an Translationsentropie beträgt nach der Sackur-Tetrode-Gleichung^[51] -44 cal mol⁻¹ K⁻¹ bei 22°C. Zusätzlich resultieren bei der Bildung von $[\text{W}_4(\text{OiPr})_{12}]$ negative Entropiebeiträge aus dem Verlust von Rotationsentropie. Möglicherweise ist aber das koordinativ ungesättigte $[\text{W}_2(\text{OiPr})_6]$ -Molekül selbst in $[\text{D}_8]$ -Toluol stärker solvatisiert als der resultierende Cluster, was zu einem positiven Entropiebeitrag bei der Bildung von $[\text{W}_4(\text{OiPr})_{12}]$ führt. Da $[\text{W}_2(\text{OR})_6]$ -Verbindungen Lewis-Basen etwas stärker binden als die entsprechenden $[\text{Mo}_2(\text{OR})_6]$ -Verbindungen^[6], kann man schließen, daß der Mo_4 -Cluster $[\text{Mo}_4(\text{OiPr})_{12}]$ bei tiefen Temperaturen thermodynamisch begünstigt sein sollte; bei diesen Temperaturen verläuft die Clusterbildung jedoch so langsam, daß $[\text{Mo}_2(\text{OiPr})_6]$ kinetisch inert ist.

Um diese Hypothese zu beweisen, haben wir einen OiPr-Liganden in $[\text{Mo}_2(\text{OiPr})_6]$ durch einen OMe-Liganden ersetzt. Die Substitution wurde durch kontrollierte Methanolyse erreicht [Gl. (b)]; dabei entstand direkt ein Dimer:



Die rote kristalline Verbindung 1 hat eine zentrosymmetrische Molekülstruktur (Abb. 1). Die rechteckige Mo_4 -Einheit hat zwei kurze (2.238(1) Å) und zwei lange (3.344(1) Å) Mo-Mo-Abstände (Mo≡Mo-Bindung bzw. keine Bindung). Jedes Mo-Atom ist von vier Sauerstoffatomen verzerrt quadratisch-planar koordiniert. Die vier Mo-μ-O-Abstände betragen 2.11(1) Å, die terminalen Mo-O-Abstände durchschnittlich 1.90 Å, was auf einen Rest-Doppelbindungscharakter hindeutet^[7]. Die Mo≡Mo-Bindungen sind nicht von Alkoxidliganden überbrückt. Das Molekül kann als Dimer $[\text{Mo}_2(\mu\text{-OMe})(\mu\text{-OiPr})(\text{OiPr})_4]_2$ angesehen werden. In $[\text{D}_8]$ -Toluol liegt laut ¹H-NMR-Da-

ten ein fluktuierendes Molekül vor; möglicherweise findet rasches Öffnen und Schließen der Brücken statt. Bei 1 handelt es sich um die erste strukturell charakterisierte $[\text{Mo}_4(\text{OR})_{12}]$ -Verbindung. Auffälliger Unterschied beim Vergleich der W_4 - und Mo_4 -Verbindungen mit Alkoxidliganden ist die Tatsache, daß die W_4 -Verbindung $[\text{W}_4(\text{OiPr})_{12}]$ eine 12-Elektronen- W_4 -Clusterbindung bevorzugt, während in 1 zwei lokalisierte Mo≡Mo-Bindungen erhalten bleiben.

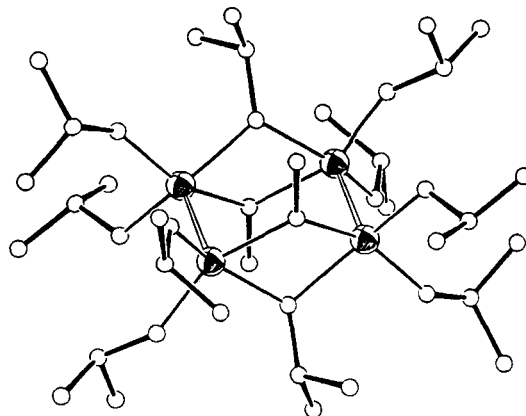


Abb. 1. Struktur von $[\text{Mo}_4(\mu\text{-OMe})_2(\mu\text{-OiPr})_2(\text{OiPr})_8]$ 1 im Kristall. Die nicht überbrückten Mo≡Mo-Bindungen (2.238(1) Å) sind weiß. Der Abstand zwischen den verbrückten Mo-Atomen beträgt 3.344(1) Å; weitere Abstände: Mo-O(terminal) = 1.90(1) Å, Mo-μ-O = 2.11(1) Å. – Raumgruppe $P\bar{1}$, Zelldimensionen bei -156°C: $a = 10.207(4)$, $b = 10.856(4)$, $c = 9.536(3)$ Å; $\alpha = 106.63(1)$, $\beta = 78.06(2)$, $\gamma = 73.76(1)^\circ$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.56$ g/cm³ [8].

Wir folgern daraus, daß die $[\text{Mo}\equiv\text{Mo}]^{6+}$ -Einheit (in bezug auf Clusterbildung) thermodynamisch stabiler ist als die entsprechende $[\text{W}\equiv\text{W}]^{6+}$ -Einheit. Wir vermuten, daß dieser Befund auf Kernabstoßungseffekte^[9] zurückzuführen ist; er hat eine Parallele bei Dreifachbindungssystemen zwischen Elementen der 2. und 3. Hauptgruppe hat (z. B. $2\text{N}_2/\text{N}_4$ und $2\text{P}_2/\text{P}_4$ ^[10]). Es ist wohl bekannt, daß die M-M-Abstände in $[\text{W}\equiv\text{W}]^{4+}$ -Systemen ca. 0.1 Å länger sind als in entsprechenden $[\text{Mo}\equiv\text{Mo}]^{4+}$ -Komplexen^[11]. Auch in entsprechenden Verbindungen mit einer $[\text{M}\equiv\text{M}]^{6+}$ -Einheit sind die W-W-Abstände ca. 0.08 Å länger als die Mo-Mo-Abstände^[11]. In W- und Mo-analogen Verbindungen unterscheiden sich die M-L-Abstände um weniger als 0.01 Å, wobei die W-L-Abstände grundsätzlich kürzer sind^[11]. Die Kernabstoßung begünstigt die Clusterbildung beim Wolframsystem stärker als beim Molybdänsystem. Diese Hypothese muß durch weitere Fakten gestützt werden, doch sind die Unterschiede in den Molekülstrukturen von $[\text{W}_4(\text{OiPr})_{12}]$ und $[\text{Mo}_4(\text{OMe})_2(\text{OiPr})_{10}]$ allemal beachtenswert.

Eingegangen am 5. Mai 1987 [Z 2227]

- [1] M. H. Chisholm, D. L. Clark, K. Folting, J. C. Huffman, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1021; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1014.
- [2] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, C. A. Murillo, W. W. Reichert, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 1801.
- [3] M. H. Chisholm, D. L. Clark, M. Hampden-Smith, unveröffentlicht.
- [4] M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, C. C. Kirkpatrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 188.
- [5] D. A. McQuarrie: *Statistical Mechanics*, Harper and Row, New York 1976, S. 86.
- [6] M. Akiyama, M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, D. A. Haitko, D. Little, P. E. Fanwick, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2266.
- [7] M. H. Chisholm, *Polyhedron* 2 (1983) 681.
- [8] $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, $6^\circ < 2\theta < 45^\circ$. 2917 gesammelte Reflexe, 2884 unabhängige Reflexe; 2543 Reflexe mit $F > 2.33\sigma(F)$ wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert; $R_F = 0.028$, $R_w(F) = 0.032$. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-

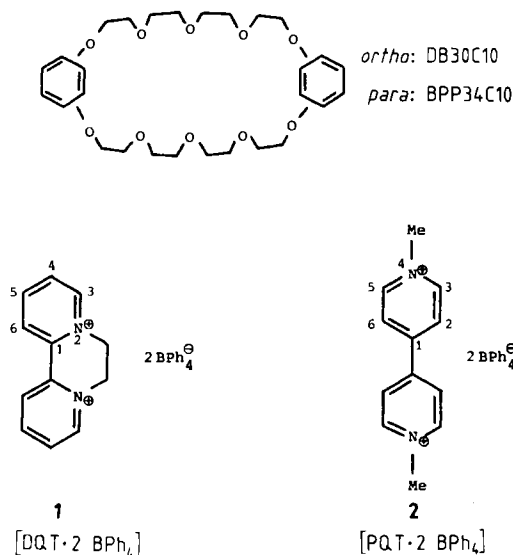
Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52610, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [9] a) T. J. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5901; *ibid.* 107 (1985) 4453; b) E. M. Kober, D. L. Lichtenberger, *ibid.* 107 (1985) 7199; c) W. C. Troglor, *J. Chem. Educ.* 57 (1980) 424.
 [10] a) F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982; b) N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford 1984; c) H. Block, H. Muller, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4365.
 [11] F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley-Interscience, New York 1982.

Nicht-kovalente bindende Wechselwirkungen zwischen Tetraphenylborat-Anionen und Paraquat- oder Diquat-Dikationen**

Von Gwilym J. Moody, Richard K. Owusu, Alexandra M. Z. Slawin, Neil Spencer, J. Fraser Stoddart*, J. D. Ronald Thomas und David J. Williams

Die kürzlich gemachte Beobachtung^[1], daß Dibenzo[30]krone-10 (DB30C10) mit Diquat DQT²⁺, aber nicht mit Paraquat PQT²⁺ Komplexe bildet^[2], hatte die Entwicklung einer ionensensitiven Elektrode für Diquat ermöglicht^[3]. Der Sensor, der mit 2-Nitrophenyl(phenyl)ether als Weichmacher und Solvensvermittler in einer PVC-Matrixmembran eingesetzt wird, basiert auf einer Mischung von DB30C10 mit Diquat-bis(tetraphenylborat) 1. Durch den neutralen Kronenetherliganden wird die Sensorqualität



von 1 verbessert. Vor kurzem fanden wir, daß BPP34C10, ein Konstitutionsisomer von DB30C10 mit 1,4-verknüpften Benzolringen („Bisparaphenyl[34]krone-10“), sowohl mit PQT²⁺ als auch mit DQT²⁺ Komplexe bildet^[4]. Überraschenderweise ist die auf 2 basierende PQT²⁺-Elektrode jedoch besser, wenn BPP34C10 nicht zugegen ist^[3]. Aus

[*] Dr. J. F. Stoddart, Dr. N. Spencer
Department of Chemistry, The University
Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

Dr. J. D. R. Thomas, Dr. G. J. Moody, Dr. R. K. Owusu
Department of Applied Chemistry, PO Box 13, UWIST
Cardiff CF1 3XF (Großbritannien)

Dr. D. J. Williams, A. M. Z. Slawin
Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry, Imperial College
London SW7 2AY (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering und vom Agricultural and Food Research Council in the United Kingdom gefördert. Wir danken dem Leverhulme Trust für ein Forschungstipendium für J. F. S.

Lösungen von 2 können orangefarbene Membranen erhalten werden^[5]. Dieser Befund ließ uns vermuten, daß zwischen BPh₄⁻ und PQT²⁺ in 2 eine π - π -Charge-Transfer-Wechselwirkung vom Donor/Acceptor-Typ^[6] vorliegt – zusätzlich zu den stärkeren anziehenden Wechselwirkungen bei der Ionenpaarbildung^[7] und den schwächeren stabilisierenden Kräften, die aus dispersiven und aus van-der-Waals-Wechselwirkungen resultieren^[8]. Wir konnten diese Hypothese anhand der Röntgenstrukturanalyse^[9] eines roten Einkristalls^[10] von 2 bestätigen.

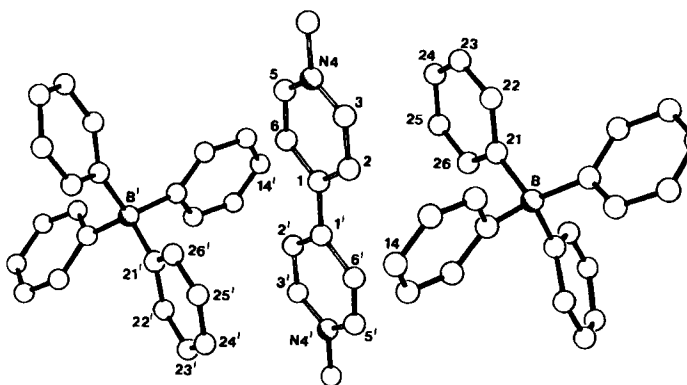


Abb. 1. Struktur von Paraquat-bis(tetraphenylborat) [PQT·2 BPh₄] 2 im Kristall [9].

Im Kristall ist das planare Dikation Paraquat sandwichartig zwischen zwei Tetraphenylborat-Ionen eingebettet (Abb. 1). Diese stehen über ein kristallographisches Symmetriezentrum in der Mitte der C1–C1'-Bindung miteinander in Beziehung. Ein Phenylring jedes Anions ist nahezu parallel zu jeweils einem der Pyridiniumringe von PQT²⁺ angeordnet (die Neigung zwischen den Hauptebenen beträgt 10°) und überlappt diesen teilweise (Abb. 2).

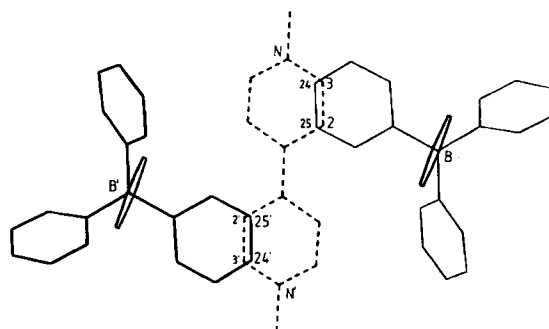


Abb. 2. Überlappung zwischen den Pyridiniumringen des Dikations PQT²⁺ (unterbrochene Linien) und jeweils einem Phenylring der Anionen BPh₄⁻ (durchgezogene Linien) von 2, schematisch.

Im Bereich der Ringüberlappung betragen die Abstände von C24 und C25 zur Ebene des Pyridiniumrings jeweils 3.38 Å und die von C2 und C3 zur Ebene des Phenylrings jeweils 3.27 Å. Diese Kontakte stehen in Einklang^[11] mit π - π -Charge-Transfer-Wechselwirkungen, die sowohl in Lösung^[5] als auch im festen Zustand die Farbe hervorrufen. Neben der sandwichartigen Lage des Dikations Paraquat zwischen zwei Anionen zeigt das Kalottenmodell (Abb. 3) zusätzliche Kante-auf-Fläche-Wechselwirkungen zwischen dem Dikation und den benachbarten Phenylringen der Anionen. Diese T-förmigen Anordnungen der π -elektronenarmen Pyridiniumringe und der π -elektronenreichen Phenylringe sind – in Kombination mit einem Centroid-Centroid-Abstand von 5.0 Å und einer Neigung der entsprechenden