

Eindampfen der Lösungen muß man die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in CDCl_3 sowie die UV-Spektren in CH_3OH . Die gleichen UV-Spektren erhält man nach 1 h bzw. ca. 2 min, wenn verdünnte Lösungen von **4a** und **4b** in CH_3OH mit einem Tropfen 2N H_2SO_4 versetzt werden (1 mm-Küvette).

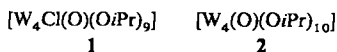
Eingegangen am 5. Mai 1989 [Z 3333]

- [1] S. Takase, M. Watanabe, O. Shiratori, Y. Hata, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 104 (1982) 746; G. Sosnovsky, J. Lukszo, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 884; *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* 107 (1984) 217; weitere biologische Wirkungen in [3b].
- [2] R. G. Kostyanovskii, G. V. Shustov, O. G. Nabiev, S. N. Denisenko, S. A. Sukhanova, E. F. Lavretskaya, *Khim.-Farm. Zh.* 20 (1986) 671; *Chem. Abstr.* 106 (1987) 27665q.
- [3] a) G. V. Shustov, S. N. Denisenko, R. G. Kostyanovskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1986, 1831; *Chem. Abstr.* 107 (1987) 39017p; G. V. Shustov, S. N. Denisenko, I. I. Chervin, N. L. Asfandiyarov, R. G. Kostyanovskii, *Tetrahedron* 41 (1985) 5719; E. Schmitz in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 7, Pergamon Press, Oxford 1984, Kap. 5.08; b) H. W. Heine in A. Weissberger, E. C. Taylor (Hrsg.): *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Wiley, New York 1983, Kap. 2.
- [4] **3a** [5] und **3c** [6] sind in Patentschriften beschrieben, **3b** wird in [5a] erwähnt, jedoch ist dieses nicht zugänglich. Es gelang statt dessen, **2b** herzustellen (siehe experimenteller Teil).
- [5] a) K. Teramoto, R. Harada, *Jpn. Kokai* 7307, 432 (5. März 1973), Toray Industries, Inc.; *Chem. Abstr.* 79 (1973) 31861s; b) Farbenfabriken Bayer AG, *Br. Pat.* 922 275 (27. März 1963); *Chem. Abstr.* 59 (1963) 11261e.
- [6] T. Setsuda, H. Aizawa, T. Kimura, *Jpn. Kokai* Nr. 79125654 (29. Sept. 1979), Toray Industries, Inc.; *Chem. Abstr.* 92 (1980) 163854v.
- [7] E. Wenkert, B. Chauncy, K. G. Dave, A. R. Jeffcoat, F. M. Schell, H. P. Schenk, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8427.
- [8] QCPE-Programm MOPAC Version 3.10 von N. E. Heimer, J. T. Swanson, J. J. P. Stewart, F. J. Seiler Research Laboratory United States Air Force Academy Colorado Springs, CO 80840; M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902.
- [9] E. Schmitz, *Chem. Ber.* 95 (1962) 676.
- [10] E. Schmitz, D. Habisch, *Chem. Ber.* 95 (1962) 680; C. Szañtáy, E. Schmitz, *ibid.* 95 (1962) 1759.
- [11] G. Kaupp, J. A. Döhle, K. Burger, P. Rademacher, R. Poppek, *J. Phys. Org. Chem.* 1 (1988) 267; R. Gleiter, C. Sigwart, H. Irngartinger, S. Gieses, W. Marterer, O. Klingler, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 185; H. Irngartinger, D. Kallfaß, H. Prinzbach, O. Klingler, *Chem. Ber.* 122 (1989) 175; J. Kaneti, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1461.

Anmerkungen zu Molekülstruktur und Bindungsverhältnissen in $[\text{W}_4\text{Cl}(\text{O})(\text{OiPr})_9]$ und $[\text{W}_4(\text{O})(\text{OiPr})_{10}]$; Analogien mit vierkernigen Carbonylclustern **

Von Malcolm H. Chisholm*, Kirsten Folting, Charles E. Hammond, John C. Huffman und James D. Martin

Die Entdeckung der 12-Elektronen-Cluster **1** und **2** ermöglicht faszinierende Einsichten in die komplementären Bindungsverhältnisse in Clustern der frühen und späten Übergangsmetalle mit Alkoxid- bzw. Carbonylliganden.



Der Cluster **1** wurde als Nebenprodukt bei der Synthese von $[\text{W}_4(\text{H})_2(\text{OiPr})_{14}]$ aus den Reaktanten $[\text{W}_2(\text{OtBu})_6]$,

[*] Prof. Dr. M. H. Chisholm, Dr. K. Folting, C. E. Hammond, Dr. J. Huffman, J. D. Martin
Department of Chemistry and Molecular Structure Center
Indiana University
Bloomington, IN 47405 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Department of Energy, Office of Basic Sciences, Chemistry Division, gefördert.

$\text{NaOiPr}/i\text{PrOH}$ und $\text{Me}_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ entdeckt^[1]. **1** löst sich sehr gut in Hexan und ist leicht als orange Kristalle aus Et_2O erhältlich. Dies erlaubt seine Isolierung in analytisch reiner Form und die einfache Abtrennung von $[\text{W}_4(\text{H})_2(\text{OiPr})_{14}]$ und $[\text{W}_4(\text{OiPr})_{12}]$, die im Reaktionsgemisch vorliegen. Auf welchem Weg **1** entsteht, ist nicht bekannt.

Die Verbindung **2** wird als Nebenprodukt bei der thermischen Zersetzung von $[\text{W}_4(\text{OiPr})_{12}]$ in Kohlenwasserstoffen beobachtet, bildet sich aber auch beim Zusatz von H_2O (0.5 Äquiv.) zu Lösungen von $[\text{W}_2(\text{OtBu})_6]$ in Hexan/ $i\text{PrOH}$. **2** ergibt analytisch reine dunkelrotbraune Kristalle aus Et_2O und reagiert mit $\text{Me}_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ (1 Äquiv.) zu **1**.

Nach den ^1H -NMR-Spektren sind sich **1** und **2** strukturell darin ähnlich, daß sie jeweils fünf Sorten von OiPr-Liganden aufweisen. Bei **2** bilden diese Liganden fünf Paare, von denen eines nicht diastereotope Methylgruppen hat, während die Liganden bei **1** im Verhältnis 2:2:2:2:1 vorliegen und die Methylgruppen des einzelnen Isopropyliganden nicht diastereotop sind. Offensichtlich haben beide Moleküle eine Symmetrieebene.

Die durch Röntgenstrukturanalyse^[2] ermittelte Molekülstruktur von **1** ist in Abbildung 1 gezeigt. Eine $\text{WCl}(\text{OiPr})$ -

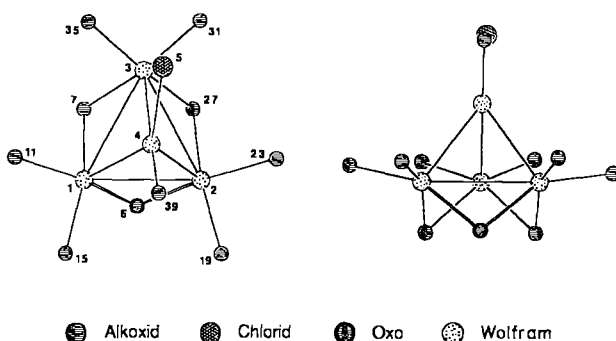
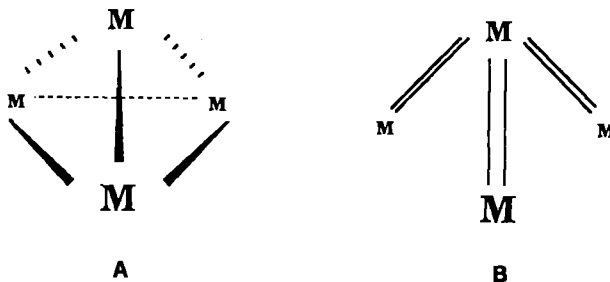


Abb. 1. Zwei Ansichten der zentralen $\text{W}_4\text{Cl}(\text{O})_{10}$ -Einheit in $[\text{W}_4\text{Cl}(\text{O})(\text{OiPr})_9]$. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: W1-W2 2.847(2), W1-W3 2.958(2), W1-W4 2.484(1), W2-W3 2.965(2), W2-W4 2.470(1), W3-W4 2.547(1), W4-C15 2.462(4), W-O(terminal) 1.88(2) (Durchschnittswert), W-O(Oxo) 1.92(1), W-O(μ -OR) 2.01–2.07; Cl5-W4-O39 85.8(4).

Einheit überdacht ein W_3 -Dreieck, das von zwei OiPr-Brücken und einer Oxobrücke zusammengehalten wird. Jedes Wolframatom in der Grundfläche ist quadratisch von vier Sauerstoffatomen umgeben, die zwei endständigen OiPr-Liganden und zwei Alkoxidbrücken oder einer Alkoxid- und einer Oxobrücke entstammen. Besonders interessant sind die kurzen Abstände von den Wolframatomen der W_3 -Einheit zur überdachenden $\text{WCl}(\text{OiPr})$ -Einheit (ca. 2.50 Å) und die längeren W-W-Abstände in der Grundfläche (2.85–2.96 Å). Bei einer Beschreibung mit lokalisierten Valenzbindungen (V.B.) weisen diese Abstände auf einen signifikanten Beitrag einer Resonanzform **B** gegenüber der voll delokalisierten Form **A** für eine 12-Elektronen- M_4 -Einheit hin.



Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** ist mit der Kristallstruktur völlig in Einklang. Die Struktur von **2** kann man am einfachsten dadurch ableiten, daß man formal in **1** Cl durch OiPr ersetzt. In Lösung muß jedoch die $\text{W}(\text{OiPr})_2$ -Einheit von **2** über der W_3 -Grundfläche leicht drehbar sein.

Die Bindungsverhältnisse in **1** werden am besten durch eine Fragment-Analyse geklärt^[3]. Wir haben dazu den Cluster als aus den Fragmenten $\text{WCl}(\text{OR})$ und $\text{W}_3(\text{O})(\text{OR})_8$ zusammengesetzt betrachtet und die Methode von Fenske und Hall^[4] auf die Modellverbindung $[\text{W}_4\text{Cl}(\text{O})(\text{OH})_9]$ angewendet. Als OH-Bindungslänge wurden 0.96 \AA angesetzt; die übrigen Bindungslängen und -winkel für die Modellverbindung wurden aus der Molekülstruktur von festem **1** übernommen und auf C_s -Symmetrie idealisiert. Die wichtigen Wechselwirkungen zeigt Abbildung 2.

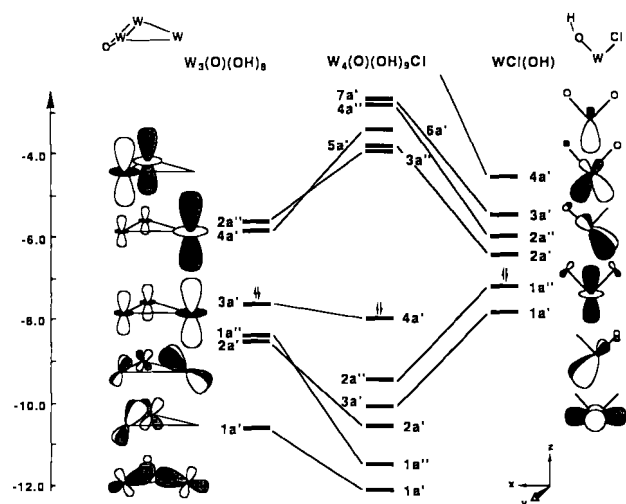


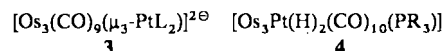
Abb. 2. Grenzorbitalwechselwirkungen bei der Bildung von $[\text{W}_4\text{Cl}(\text{O})(\text{OH})_9]$ aus den Fragmenten $\text{WCl}(\text{OH})$ und $\text{W}_3(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})_6$. Ordinate: $E [\text{eV}]$.

Die Molekülorbitale des $\text{W}_3(\text{O})(\text{OH})_8$ -Fragments ähneln denen des $\text{W}_3(\text{OR})_9$ -Fragments^[5] von $[\text{W}_3(\text{OR})_9(\mu_3\text{-CMe})]$ ^[6], obwohl die Gegenwart der Oxobrücke zu einer Verringerung der Symmetrie von C_{3v} nach C_s und zum Verlust eines Elektrons aus dem M_3 -Clusterfragment führt. Die Orbitale des $\text{WCl}(\text{OH})$ -Fragments sind ähnlich wie für ein ML_2 -Fragment erwartet, doch mischen die $1a''$ - und $2a''$ -Orbitale merklich, um die π -Antibindung zwischen den Wolfram- d_π - und den Sauerstoff- p_π -Elektronen zu minimieren.

Bei der Kombination der Fragmente können die gefüllten $1a'$ - und $1a''$ - $\text{WCl}(\text{OH})$ -Orbitale mit unbesetzten nichtbindenden $4a'$ - und $2a''$ -Orbitalen des W_3 -Fragments wechselwirken. Ähnlich weisen die bindenden $1a'$ -, $2a'$ - und $1a''$ - W -Orbitale und die besetzten nichtbindenden $3a'$ -Orbitale des W_3 -Fragments, durch In-Phase-Kombinationen der Wolfram- z^2 -Orbitale gebildet, starke Wechselwirkungen mit den entsprechenden unbesetzten $2a'$ -, $2a''$ -, $3a'$ - und $4a'$ -Orbitalen des WL_2 -Daches auf. Nach Unterbringung von Elektronen in nichtbindenden (oder schwach antibindenden) W_3 -Orbitalen und Abzug von Elektronen aus den bindenden W_3 -Orbitalen betragen die Mulliken-Atomladungen der Wolframatome -0.631 für das überdachende Atom und 1.407 , 1.407 und 1.343 für die Atome der Grundfläche. Dies bewirkt eine beträchtliche Schwächung der W-W-Bindungen in der Grundfläche und führt zu Mehrfachbindungen zum überdachenden Wolframatom^[7]. Die Bedeutung der durch die Resonanzstruktur **B** veranschaulichten VB-Beschrei-

bung gegenüber derjenigen von **A** liegt auf der Hand. Eine etwas schwächere Wechselwirkung ergäbe sich durch verstärkte Besetzung der $\text{W-O-}\pi^*$ -Orbitale, wenn das $\text{WCl}(\text{O})$ -Fragment um 180° gedreht würde, so daß der Chloro-Ligand in Richtung der verbrückenden Oxo-Gruppe zeigte.

Die Beziehungen zwischen $d^3\text{-W}(\text{OR})_3$ und $d^9\text{-Co}(\text{CO})_3$ und ihren Clustern der Formel $\text{M}_3\text{X}_9(\mu_3\text{-Y})$ ($\text{M} = \text{W}$, $\text{X} = \text{OR}$, $\text{Y} = \text{CR}^{[6]}$ oder $\text{P}^{[8]}$) bzw. M_4X_{12} ($\text{M} = \text{Co}$, $\text{X} = \text{CO}$) haben wir bereits diskutiert^[5]. Einige Aspekte der Bindungsverhältnisse von **1** erinnern an den hypothetischen Cluster **3**, mit dem sich Hoffmann et al.^[9] befaßt haben; die Hydrido-Liganden des Clusters **4**^[10] wurden dabei als Protonen behandelt. Wir schlagen nun vor, daß das $\text{Os}_3(\text{CO})_9^{2-}$ -



Fragment mit dem $\text{Co}_3(\text{CO})_9$ -Fragment in ähnlicher Weise verwandt ist wie $\text{W}_3(\text{O})(\text{OR})_8$ mit $\text{W}_3(\text{OR})_9$. Weiterhin meinen wir, daß eine interne Isolobalanalogie zwischen den yz - und z^2 -Orbitalen des $d^4\text{-WCl}(\text{OH})$ -Fragments und den xz - und sp -Hybridorbitalen des $d^{10}\text{-PtL}_2$ -Fragments besteht. Aus dieser einfachen Analyse schließen wir, daß sich die Orientierung der entsprechenden ML_2 -Fragmente relativ zur M_3 -Ebene bei den frühen und späten Übergangselementen W bzw. Os um 90° unterscheiden sollte; dies wurde durch Röntgenkristallographie nachgewiesen. Nichtsdestoweniger lassen die orthogonalen Orbitalsätze sowohl in den ML_2 - als auch in den M_3X_9 -Fragmenten eine leichte Drehung der überdachenden ML_2 -Gruppen zu, wie sie aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **2** in $[\text{D}_8]$ Toluol bei 22°C ersichtlich ist.

Eingegangen am 16. Mai 1989 [Z 3339]

- [1] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, C. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 222; M. Akiyama, M. H. Chisholm, D. A. Haitko, D. Little, F. A. Cotton, M. W. Extine, *ibid.* **101** (1979) 2504.
- [2] Kristalldaten für $[\text{W}_4(\text{Cl})(\text{O})(\text{OiPr})_9] \cdot 1/2 \text{ Et}_2\text{O}$ bei -146°C : $a = 41.172(18)$, $b = 9.185(2)$, $c = 22.718(8) \text{ \AA}$, $\beta = 97.15(2)^\circ$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.113 \text{ g cm}^{-3}$, Raumgruppe $C2/c$. Von 6513 gemessenen Reflexen ($\text{MoK}\alpha$, $6^\circ < 2\theta < 45^\circ$) waren 5594 unabhängig; die 4851 Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$ wurden für die „Full-Matrix-Least-Squares“-Verfeinerung verwendet. Die asymmetrische Einheit enthält einen W_4 -Komplex und ein halbes Molekül Ether (Lösungsmittel) auf einer zweizähligen Achse. Alle Wasserstoffatome außer denen des Lösungsmittels wurden in fixierte berechnete Positionen eingeführt. Die Verfeinerung wurde unter Verwendung anisotroper thermischer Parameter für die Atome im W_4 -Komplex und isotroper thermischer Parameter für die Lösungsmittelatome (O(43) bis C(45)) und die fixierten Wasserstoffatome abgeschlossen; $R = 0.051$, $R_w(F) = 0.050$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53966, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [3] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 711; T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo: *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York 1985.
- [4] M. B. Hall, R. F. Fenske, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 768.
- [5] M. H. Chisholm, D. L. Clark, M. J. Hampden-Smith, D. M. Hoffman, *Angew. Chem.* **101** (1989) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 432; M. H. Chisholm, B. K. Conroy, J. D. Martin, unveröffentlicht.
- [6] M. H. Chisholm, K. Folting, J. A. Heppert, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1234.
- [7] Zum Vergleich: $\text{W-W} = 2.732(2) \text{ \AA}$ in $[\text{W}_3(\mu_3\text{-CMe})(\text{OiPr})_9]$ (aus [6]) und $2.757(1) \text{ \AA}$ in $[\text{W}_3(\mu_3\text{-P})(\text{OiPr})_9]$ (aus [8]).
- [8] M. H. Chisholm, K. Folting, J. W. Pasterczyk, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 3057.
- [9] B. E. R. Shilling, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3456.
- [10] L. J. Farrugia, J. A. K. Howard, P. Mitprachachon, J. L. Spenser, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 260.