

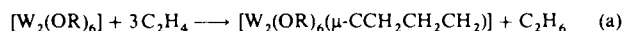
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Wie addieren sich zwei C-C-Doppelbindungen an eine M-M-Dreifachbindung? Struktur und Bindungsverhältnisse von Bis(η^2 -ethylen)hexakis(neopentoxy)diwolfram**

Von Roger H. Cayton, Stephanie T. Chacon,
Malcom H. Chisholm* und John C. Huffman

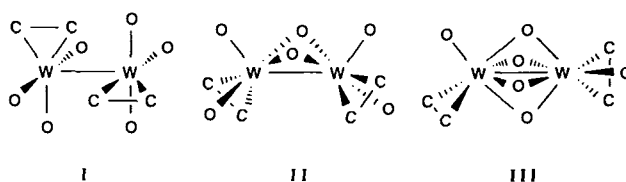
Professor F. A. Cotton zum 60. Geburtstag gewidmet

Das in der Organischen Chemie zur Vorhersage „verbote-
ner“ Reaktionen bedeutsame Prinzip von der Erhaltung der
Orbitalsymmetrie^[1] ist in der Anorganischen und Metallor-
ganischen Chemie nicht in gleichem Maße anwendbar.
So können thermische [2 + 2]-Cycloadditionen unter be-
stimmten Umständen erlaubt sein. Ein Beispiel ist die
reversible Verknüpfung von zwei Molekülen $[W_2(OiPr)_6]$
zu $[W_4(OiPr)_{12}]$, die eine Aktivierungsenthalpie von
10 kcal mol⁻¹ benötigt und nach der Theorie eine symme-
trieerlaubte $[\pi_2^2 + \pi_2^2]$ -Cycloaddition sein soll^[2]. Norton et
al.^[3] studierten die leicht ablaufende, reversible Eliminierung
von Ethylen aus $[Os_2(CO)_8-\mu-(\eta^1:\eta^1-C_2H_4)]$ und konnten
zeigen, daß die *formale* [2 + 2]-Additions-Eliminierungs-
reaktion (unter Beteiligung von C-C- und Os-Os-Doppelbin-
dungen und eines 1,2-Diosmacyclobutans) unter Konfigura-
tionserhaltung am Kohlenstoff abläuft. Bei unseren Unter-
suchungen zur Reaktion von $[W_2(OR)_6]$ mit Ethylen
beobachteten wir die unter milden Bedingungen ($T < 22^\circ C$,
 $p < 1$ bar) eintretende Knüpfung von C-C-Bindungen mit
anschließender C-H-Aktivierung [Gl. (a)]^[4].



Für den speziellen Fall der Reaktion zwischen
 $[W_2(OCH_2tBu)_6]$ und Ethylen fanden wir ein vorgelagertes,
reversibles Gleichgewicht, an dem das Bis-Ethylenaddukt
 $[W_2(OCH_2tBu)_6(\eta^2-C_2H_4)_2]$ **1** beteiligt ist. Aus den ¹H-
und ¹³C-NMR-Spektren hatten wir gefolgert, daß das
 $W_2O_6(C_2)_2$ -Gerüst von **1** (Abb. 1) Struktur I oder II hat^[5].
Die Röntgenstrukturanalyse^[6] zeigte nun, daß **1**, entgegen
unserer Vorhersage, die neuartige Struktur III aufweist
(Schema 1).

1 enthält eine virtuelle, nicht kristallographisch bedingte
 C_2 -Achse; dies erklärt, weshalb die in Lösung erhaltenen
NMR-Daten^[4] in Einklang mit der Struktur im Festkörper



Schema 1. Mögliche Strukturen für **1**.

sind. Erwähnenswert sind die Diastereotopie aller Methylen-
protonen der OCH_2tBu -Liganden und die Inäquivalenz der
vier Ethylenprotonen. Die W-C- und C-C-Abstände der
 $WC_2(C_2 = \eta^2-C_2H_4)$ -Struktureinheit lassen auf ausgeprägte
 $W(d_n) \rightarrow C_2(\pi^*)$ -Bindungen schließen, was in Einklang mit
der VB-Beschreibung von „ WC_2 “ als Metallacyclopropan
ist. Der W-W-Abstand ist mit 2.533(1) Å merklich länger als
in $[W_2(OR)_6]$ -Verbindungen^[7] (ca. 2.30 Å, gemittelt) und
legt nahe, daß die $W(d_n) \rightarrow C_2(\pi^*)$ -Bindung auf Kosten von
 $W(d_n)-W(d_n)$ -Bindungsanteilen erfolgt. Äußerst bemerkens-

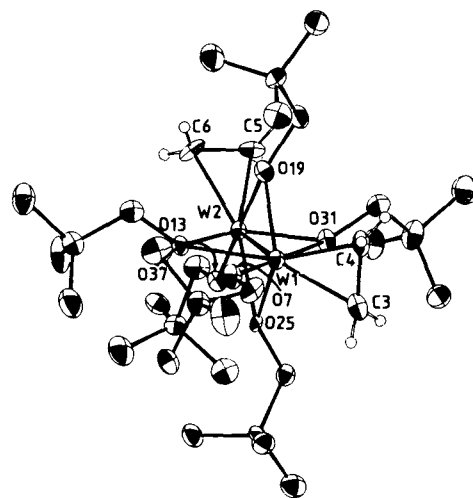


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP). Deutlich zu erkennen sind die
vier verbrückenden Alkoxo-Liganden sowie die relative Orientierung der Ethy-
len-Liganden. Wichtige Abstände [Å]: W-W 2.5331(9), W1-O7 1.89(1), W1-
O13 2.28(1), W1-O19 2.00(1), W1-O25 2.31(1), W1-C3 2.13(1), W1-C4 2.14(1),
W2-O13 1.98(1), W2-O19 2.32(1), W2-O25 2.32(1), W2-O31 2.00(1), W2-O37
1.88(1), W2-C5 2.15(1), W2-C6 2.15(1), C3-C4 1.45(2), C5-C6 1.45(2).

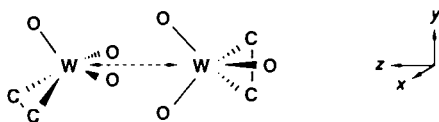
wert sind das Vorliegen von vier OR-Brücken und die spezi-
fische Orientierung der endständigen Liganden. Man beach-
te auch die unterschiedlichen W-O-Abstände der OR-
Brücken. Jedes Wolframatom ist an zwei kurzen (2.00(1) Å,
gemittelt) und zwei langen (2.31(1) Å, gemittelt) W-O-Bin-
dungen beteiligt. Betrachtet man Ethylen als einzähnigen
Liganden, dann ähnelt die Struktur von **1** dem
 $S_2V(\mu-S)_4VS_2$ -Gerüst in $[V_2(edt)_4]^{2-}$ (edt = Ethylendi-
thiolat), obwohl letzteres symmetrische V- μ -S-Brücken auf-
weist^[8-10].

Die Bindungsverhältnisse in **1** können problemlos mit ei-
nem Hoffmannschen Grenzorbinar-Ansatz verstanden wer-
den^[11]. Zwei pseudotetraedrische $d^3-W(OR)_3(C_2H_4)_2$ -Frag-
mente werden, wie in Schema 2 angedeutet, vereint.
Während der Bildung der W-OR-Brücken stehen die länge-
ren W-O-Bindungen *trans* zu den endständigen OR- und
 $\eta^2-C_2H_4$ -Liganden. Im Aufspaltungsmuster der d-Orbitale

[*] Prof. Dr. M. H. Chisholm, Dr. R. H. Cayton, S. T. Chacon,
Dr. J. C. Huffman
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, und von der National Science Foundation gefördert.

eines tetraedrischen ML_4 -Fragments liegen die t_2 -Orbitale energetisch höher als die e -Orbitale. Der Ersatz eines Liganden L durch den monofacial koordinierten π -Acceptorliganden C_2H_4 ergibt ein d^3 - $ML_3(C_2H_4)$ -Fragment und hebt die Entartung der e -Orbitale auf, da eines durch $W(d_\pi) \rightarrow C_2(\pi^*)$ -Bindung stabilisiert wird. Falls die Wechselwirkung des d_{z^2} -Orbitals mit dem Ethylen unterbunden wird, steht dieses für die M-M-Bindung zur Verfügung.



Schema 2. Bildung von **1** aus zwei d^3 - $W(OR)_3(C_2H_4)$ -Fragmenten.

Unter Verwendung von Parametern der Struktur von **1** im Kristall haben wir Fenske-Hall-MO-Berechnungen^[12] an der Modellverbindung $[W_2(OH)_6(\eta^2-C_2H_4)_2]$ durchgeführt. Obwohl zusätzliche π -Bindung unter Beteiligung von $W(d_\pi)$ - und $O(p_\pi)$ -Orbitalen gefunden wird, entsprechen die wesentlichen Bindungsmerkmale erwartungsgemäß den oben angestellten Überlegungen. Die Grenzorbitale sind in Abbildung 2 dargestellt. Die W-W- σ -Bindung, die aus der d_{z^2} - d_{z^2} -Wech-

