

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.

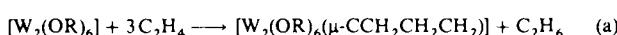
Wie addieren sich zwei C-C-Doppelbindungen an eine M-M-Dreifachbindung?

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

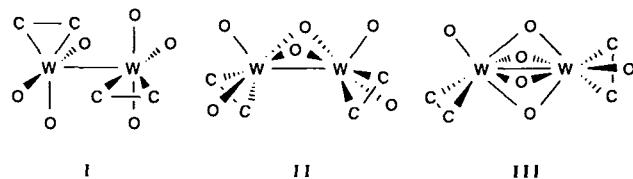
Professor F. A. Cotton zum 60. Geburtstag gewidmet

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 sym-
metrieerlaubte $[\pi_s^* + \pi_s^*]$ -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 gefolgt, 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 Methylenprotonen 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-

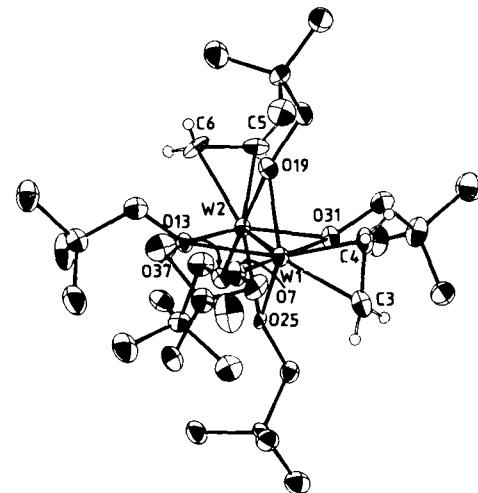


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall (ORTEP). Deutlich zu erkennen sind die vier verbrückenden Alkoxo-Liganden sowie die relative Orientierung der Ethylen-Liganden. Wichtige Abstände [Å]: W-W 2.5331(9), W1-O7 1.89(1), W1-O13 2.28(1), W1-O19 2.00(1), W1-O25 2.31(1), W1-C3 2.13(1), W1-C4 2.14(1), W2-O13 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).

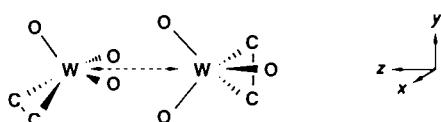
wert sind das Vorliegen von vier OR-Brücken und die spezielle Orientierung der endständigen Liganden. Man beachte auch die unterschiedlichen W-O-Abstände der OR-Brücken. Jedes Wolframatom ist an zwei kurzen (2.00(1) Å, gemittelt) und zwei langen (2.31(1) Å, gemittelt) W-O-Bindungen beteiligt. Betrachtet 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 = Ethylenedithiolat), obwohl letzteres symmetrische V- μ -S-Brücken aufweist^[8-10].

Die Bindungsverhältnisse in 1 können problemlos mit einem Hoffmannschen Grenzorbital-Ansatz verstanden werden^[11]. Zwei pseudotetraedrische $d^3-W(OR)_3(C_2H_4)$ -Fragmente werden, wie in Schema 2 angedeutet, vereint. Während der Bildung der W-OR-Brücken stehen die längeren 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_{2g} -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 $W(d_{3z}) \rightarrow C_2(\pi^*)$ -Bindung stabilisiert wird. Falls die Wechselwirkung des d_{3z} -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 $W(d_{3z})$ - und $O(p_{3z})$ -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 $d_{3z}-d_{3z}$ -Wech-

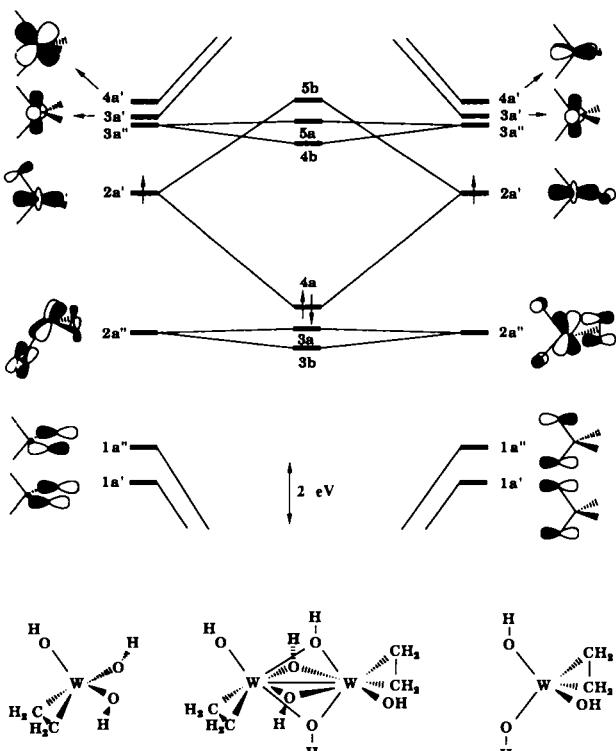
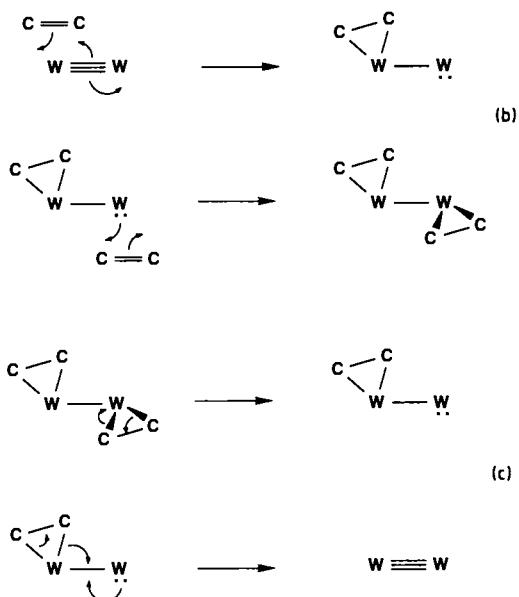


Abb. 2. MO-Wechselwirkungsdiagramm für $[W_2(OH)_6(\eta^2-C_2H_4)_2]$, ausgehend von zwei pseudotetraedrischen d^3 - $W(OH)_3(C_2H_4)$ -Fragmenten (siehe auch Schema 2).

selwirkung resultiert, besetzt das HOMO. Die M-M- δ - und $-\delta^*$ -Orbitale (3a und 3b) sind gefüllt und energieärmer, weisen in Wirklichkeit aber wenig M-M-Bindungscharakter auf und können im wesentlichen als lokalisierte $W(d_{3z}) \rightarrow C_2(\pi^*)$ -Orbitale angesehen werden. Sowohl die elektronische Barriere für die Olefinrotation als auch die spezielle Orientierung der Ethylenliganden ergibt sich aus dem Konkurrieren der M-M- und $W(d_{3z}) \rightarrow C_2(\pi^*)$ -Bindung um die Besetzung der

d_{3z} - und d_{3z} -Orbitale (zur Bezeichnung der Achsen vgl. Schema 2).

Die Konkurrenz zwischen $M(d_{3z})$ - $M(d_{3z})$ - und $M(d_{3z}) \rightarrow C_2(\pi^*)$ -Bindungsanteil erklärt auch die relative Instabilität und kinetische Labilität einer Monoethylen-Zwischenstufe in der Gleichgewichtsreaktion zwischen $[W_2(OR)_6]$ und Ethylen. Die Anlagerung eines Ethylen-Moleküls an ein Wolframzentrum aktiviert das andere Wolframatom, das nun ein für das zweite Ethylen-Molekül „aufnahmefähiges“ $W(d_{3z})$ -Elektronenpaar zur Verfügung stellen kann. Gleichung (b) gibt den Ablauf schematisch wieder. Die Abspal-



tung eines Ethylen-Moleküls aus 1 löst die Rückreaktion aus, in der sich die M-M- und C-C- π -Bindungen, wie in Gleichung (c) gezeigt, zurückbilden.

Eingegangen am 9. März 1990 [Z 3810]

- [1] R. B. Woodward, R. Hoffmann: *Angew. Chem. 81* (1969) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8* (1969) 781.
- [2] M. H. Chisholm, D. L. Clark, M. J. Hampden-Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 574.
- [3] R. J. Hembre, C. P. Scott, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3468.
- [4] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, M. J. Hampden-Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5284.
- [5] M. H. Chisholm, M. J. Hampden-Smith, *Angew. Chem.* 99 (1987) 936; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 903.
- [6] Kristalldaten für 1 bei -155°C : $a = 11.754(4)$, $b = 21.405(14)$, $c = 11.274(4)$ Å, $\beta = 104.96(2)^{\circ}$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.564 \text{ g cm}^{-3}$, Raumgruppe $P2_1/c$. 5494 Reflexe ($\text{MoK}\alpha$, $6^{\circ} < \theta < 45^{\circ}$) davon 5274 unabhängig. 4412 Reflexe mit $F > 2.33\sigma(F)$ ergaben in der „least-squares“-Verfeinerung $R(F) = 0.043$ und $R_s(F) = 0.042$. Die Wasserstoffatome wurden isotrop, alle anderen Atome anisotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54518, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [7] M. H. Chisholm, *Angew. Chem.* 99 (1987) 25; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 25.
- [8] J. R. Dorfman, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3179; C. P. Rao, J. R. Dorfman, R. H. Holm, *ibid.* 25 (1986) 428.
- [9] R. W. Wiggins, J. C. Huffman, G. Christou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1313.
- [10] D. Szymies, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 95 (1983) 903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 885.
- [11] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711.
- [12] M. B. Hall, R. Fenske, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 768.