

- [3] J. T. Groves, P. Viski, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8537–8538; D. Ostovic, T. C. Bruice, *ibid.* **111** (1989) 6511–6517; W.-H. Leung, C.-M. Che, *ibid.* **111** (1989) 8812–8818.
- [4] D. L. Banville, L. G. Marzilli, J. A. Strickland, W. D. Wilson, *Biopolymers* **25** (1986) 1837–1858; M. J. Carlin, R. J. Fiel, *Nucleic Acids Res.* **11** (1983) 6121–6139; R. F. Pastenack, E. J. Gibbs, J. J. Villafranca, *Biochemistry* **22** (1983) 5409–5417; neuere Arbeiten: J. Bernadou, G. Pratviel, F. Bennis, M. Girardet, B. Meunier, *ibid.* **28** (1989) 7268–7275.
- [5] Ein neuerer Übersichtsartikel: B. O. G. Malmström, *Chem. Rev.* **90** (1990) 1247–1260.
- [6] R. A. Scott, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Chem.* **18** (1989) 137–158.
- [7] R. J. Saxton, L. W. Olson, L. J. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 984–986; B. R. Serr, C. E. L. Headford, O. P. Anderson, C. M. Elliott, C. K. Schauer, K. Akabori, K. Spartalian, W. E. Hatfield, B. R. Rohrs, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 2663–2671; G. P. Gupta, G. Lang, C. A. Koch, B. Wang, W. R. Scheidt, C. Reed, *ibid.* **29** (1990) 4234–4239.
- [8] C. K. Chang, M. S. Koo, B. Waerd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 716–719; C. K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 2819–2822; M. J. Gunter, K. J. Berry, K. S. Murray, *ibid.* **106** (1984) 4227–4235.
- [9] T. A. Kaden, *Top. Curr. Chem.* **128** (1984) 157–179; *Comments Inorg. Chem.* **10** (1990) 25–36.
- [10] J. P. Collman, J. I. Brauman, K. M. Doxsee, T. R. Halbert, E. Bunnenberg, R. E. Linder, G. N. LaMar, J. DelGaudio, G. Lang, K. Spartalian, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4182–4192.
- [11] J. March, *Adv. Org. Chem.* **1985**, 689–691.
- [12] **3** ist in seiner vollständig protonierten Form als Chlorid wasserlöslich.
- [13] Chemische Verschiebungen der Methylengruppen im Tetra-N-methylpropionat-Derivat von Cyclam: V. Bulach, D. Mandon, R. Weiss, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] M. Momenteau, B. Loock, C. Tetreau, D. Lavalette, A. Croisy, C. Schaeffer, C. Huel, J. M. Lhoste, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1987, 249–257; B. Boitrel, A. Lecas, Z. Renko, E. Rose, *New. J. Chem.* **13** (1989) 73–99, zit. Lit.; J. Almog, J. E. Baldwin, R. L. Dyer, M. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 226–227.
- [15] Metallierungsverfahren: J. P. Collman, R. G. Gagne, C. A. Reed, T. R. Halbert, G. Lang, W. T. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1427–1439.
- [16] Es ist unklar, ob das Eisen-gebundene Chloratom auf der gleichen Seite wie die Porphyrin-Seitenkette liegt oder nicht; andererseits könnte die Chlorokupfer(II)-Einheit auf der gegenüberliegenden Seite des Porphyrins eine *cis*-Konfiguration einnehmen. Kupferdichlorid/Cyclam-Komplexe wurden beschrieben in B. Bosnisch, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 1102–1107.
- [17] Tetrapyridylporphyrin-Salze sind als wasserlösliche Verbindungen wohlbekannt: P. Hambright, E. B. Fleischer, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 1757–1761.

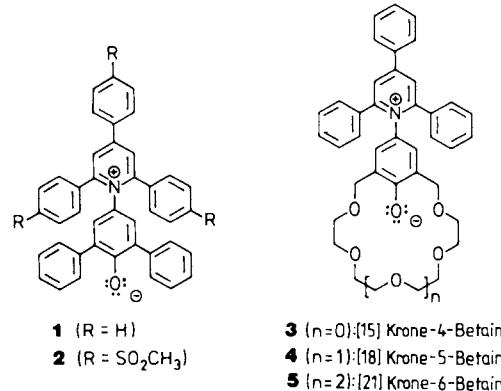
Chromoionophore Pyridinium-N-phenolat-Betainfarbstoffe**

Von Christian Reichardt* und Siamak Asharin-Fard

Der Pyridinium-N-phenolat-Betainfarbstoff **1** ist solvatochrom, thermochrom, piezochrom und halochrom, d. h. seine in Lösung gemessene längstwellige UV/Vis-Absorptionsbande ist abhängig von der Polarität des Lösungsmittels, der Temperatur der Lösung, dem äußeren Druck und der Art und Konzentration eines zugesetzten Elektrolyten^[1]. Die außergewöhnlich große negative Solvatochromie von **1** wurde zur Ermittlung eines empirischen Parameters der Lösungsmittelpolarität, den $E_T(30)$ -Werten, genutzt^[1, 2]. Mit dem besser wasserlöslichen Betainfarbstoff **2** konnte kürzlich auch die Polarität wäßriger Elektrolytlösungen empirisch bestimmt werden^[3]. Beide Betainfarbstoffe weisen eine *allgemeine echte Halochromie*^[3, 4] auf.

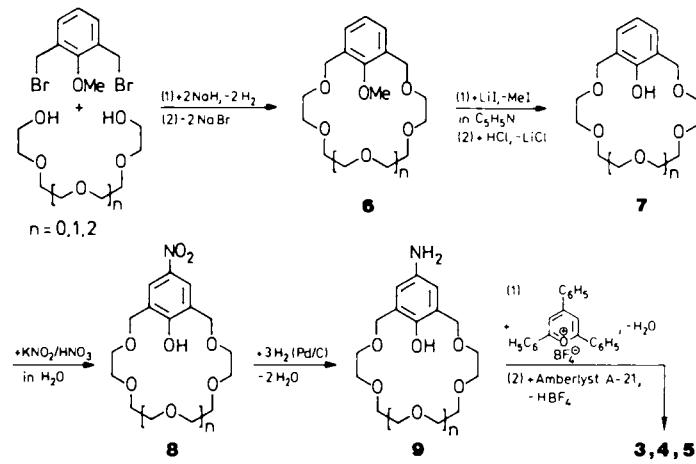
Die extreme Empfindlichkeit der längstwülligen UV/Vis-Absorption von **1** gegenüber geringfügigen Änderungen im umgebenden Medium ließ es sinnvoll scheinen, durch Ein-

führung von Kronenether-Substituenten im Phenolatteil von **1** chromoionophore^[5], kationenselektive Betainfarbstoffe mit echter Halochromie^[4] herzustellen und ihre UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften in wäßrigen und nichtwäßrigen Elektrolytlösungen zu untersuchen. Wir beschreiben hier die Synthese und kationenselektive echte Halochromie der Betainfarbstoffe **3–5**, die gegenüber bisher beschriebenen chromoionophoren Farbstoffen (Übersichten siehe^[6]) einige Vorteile aufweisen.



In einer von uns verbesserten Variante des Syntheseverfahrens^[7] wird 2,6-Bis(brommethyl)anisol mit Tri-, Tetra- oder Pentaethylenglycol und Natriumhydrid in Tetrahydrofuran zu den Kronenether-substituierten Anisolaten **6** umgesetzt (Ausbeuten 38–50 %) und diese mit Lithiumiodid in siedendem Pyridin zu **7** demethyliert (Ausbeuten 60–86 %). Die vorsichtige Nitrierung von **7** mit Kaliumnitrit in verdünnter Salpetersäure bei Raumtemperatur zu den 4-Nitrophenolen **8** (Ausbeuten 73–86 %), deren katalytische Reduktion mit Wasserstoff in Methanol zu den sehr oxidationsempfindlichen 4-Aminophenolen **9** (Ausbeuten 93–99 %) und deren sofortige Umsetzung mit 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat in Dichlormethan/AcOH führt zu (4-Hydroxyphenyl)pyridiniumsalzen (Ausbeuten 80–84 %), die mit einem in Dichlormethan suspendierten basischen Ionenaustauscher-Harz (Amberlyst A-21) praktisch quantitativ zu den Betainfarbstoffen **3–5** deprotoniert werden. Bei der sonst üblichen Deprotonierung mit Natriummethanolat in Methanol werden die Betaine **3–5** wegen ihres guten Kationen-Komplexierungsvermögens nicht salzfrei erhalten!

Die Farbstoffe **3–5** weisen wie **1** und **2** eine ausgeprägte negative Solvatochromie auf. So wird beim Wechsel von Chloroform ($\lambda_{max} = 668$ nm) zu Wasser ($\lambda_{max} = 433$ nm) die längstwellige UV/Vis-Absorptionsbande des [18]Krone-5-



[*] Prof. Dr. C. Reichardt, Dipl.-Chem. S. Asharin-Fard
Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für
Materialwissenschaften der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Über Pyridinium-N-phenolatbetaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. 16. Mitteilung: S. Spange, M. Lauterbach, A.-K. Gyra, C. Reichardt, *Liebigs Ann. Chem.* 1991, 323.

Betains **4** um 235 nm (!) hypsochrom verschoben. Die entsprechenden molaren Übergangsentgien E_T ^[18] der Betaine **3–5** korrelieren linear mit den $E_T(30)$ -Werten des Standardbetains **1**.

Die ausgeprägte kationenselektive negative Halochromie^[4] der neuen chromoionophoren^[5] Betainfarbstoffe **3–5** demonstriert ein einfacher Reagenzglasversuch: Versetzt man eine ca. 10^{-3} M Lösung von **4** in Acetonitril mit 10^{-2} M Kaliumiodid, so tritt ein deutlicher Farbumschlag von violett ($\lambda_{\max} = 583$ nm) nach dunkelrot ($\lambda_{\max} = 529$ nm; $\Delta\lambda = -54$ nm) auf. Ursache der längstwelligen UV/Vis-Bande der Betaine **1–5** ist ein intramolekularer Charge-Transfer(CT)-Übergang, bei dem Ladung vom Phenolat- zum Pyridinium-Molekülteil transportiert wird^[1, 2]. Protonierung des Phenolat-O-Atoms führt zum Verschwinden dieser Bande. Die Kronenether-vermittelte Komplexierung des Phenolatteils von **3–5** durch passende Kationen verursacht eine hypsochrome Verschiebung der CT-Bande, da durch die O²⁻/M⁺-Wechselwirkung die Ionisationsenergie des Elektronendonator-Molekülteils erhöht wird, während die Elektronenaffinität des Elektronenacceptor-Molekülteils unbeeinflußt bleibt.

Systematische Variation von Kation (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ und $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ als Iodide) und Anion (F^- , Cl^- und I^- als Kaliumsalze) in den Lösungsmitteln Methanol, Acetonitril und Propylencarbonat (ca. 10^{-3} M Betain + 10^{-2} M Salz) zeigt, daß die Halochromie von **3–5** kationen-, kaum aber anionabhängig ist. Mit Tetra-*n*-butylammoniumiodid in Methanol oder Acetonitril erhält man für **3–5** wesentlich geringere, praktisch gleich große hypsochrome Bandenverschiebungen aufgrund eines nichtspezifischen allgemeinen Salzeffekts (allgemeine Halochromie^[3]).

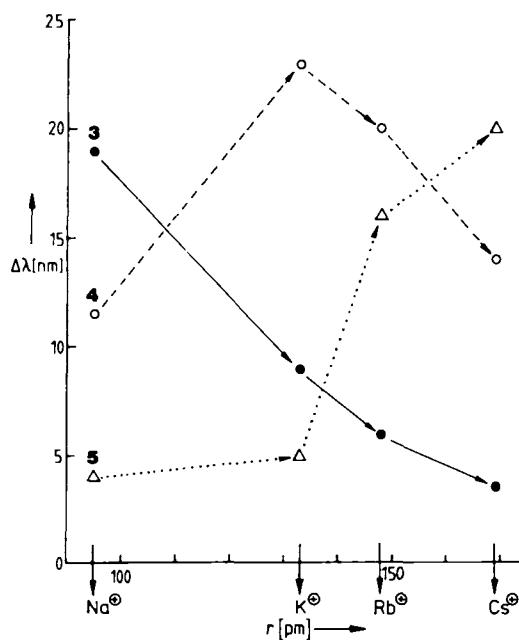


Abb. 1. Halochromie von **3–5** in Methanol bei 25°C in Abhängigkeit vom Paulingschen Kationenradius r der zugesetzten Alkalimetalliodide NaI, KI, RbI und CsI (Betainkonzentration ca. 10^{-3} M; Salzkonzentration 10^{-2} M). $\Delta\lambda = \lambda_{\max}(\text{Salzfrei}) - \lambda_{\max}(\text{mit Salz})$.

Aus den in Abbildung 1 aufgetragenen λ_{\max} -Verschiebungen von **3–5** in Methanol in Abhängigkeit von der Größe des als Iodid zugesetzten Alkalimetall-Ions folgt, daß das [15]Krone-4-Betain **3** vorzugsweise Na^+ , das [18]Krone-5-Betain **4** K^+ und das [21]Krone-6-Betain **5** Cs^+ komplexiert. Versetzt man das Na^+ -selektive **3** in Methanol mit einem

Gemisch aus Na^+ , K^+ , Rb^+ und Cs^+ -Iodid, so erhält man eine hypsochrome λ_{\max} -Verschiebung, wie sie auch bei alleinigem Zusatz von NaI auftritt. Bei Zusatz von Lithium- und Erdalkalimetallsalzen zu Lösungen von **3–5** in Methanol oder Acetonitril verschwindet die längstwellige halochromie CT-Absorptionsbande, was einer der Protonierung ähnelnden intensiveren Kation-Komplexierung durch den Phenolat-Molekülteil entspricht (Bildung von Kontaktionenpaaren).

Fazit: Die Kronenether-substituierten Betainfarbstoffe **3–5** weisen im Gegensatz zu vielen anderen Chromoionophoren^[6] eine kationenselektive negative Halochromie^[4] auf, die sich als hypsochrome Verschiebung der längstwelligen CT-Absorptionsbande des Pyridinium-N-phenolat-Chromophors bei Salzzusatz manifestiert. Da diese Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich liegt, können die kationeninduzierten Farbumschläge zumeist leicht mit dem Auge verfolgt werden, was eine Anwendung dieser neuen chromoionophoren Farbstoffe als Kationenindikatoren möglich scheinen läßt.

Experimentelles

Die Spektren wurden mit den Geräten Hitachi U-3410 (UV/Vis), Bruker AC-300 (¹H- und ¹³C-NMR), Bruker IFS-88 (IR) und Varian MAT 711 (MS-FD) aufgenommen. Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und wurden spektroskopisch vollständig charakterisiert.

3: 1.00 g (3.1 mmol) **8** ($n = 0$) [7] in 40 mL wasserfreiem Methanol wird nach Zusatz von 40 mg Palladium auf Aktivkohle (0.1 g Pd pro g Kohle) bei Normaldruck mit Wasserstoff reduziert (H_2 -Aufnahme ca. 230 mL). Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdestillieren des Lösungsmittels unter Schutzgas (N_2) erhält man 0.90 g (99%) des Aminophenols **9** ($n = 0$) als hellgelbe Kristalle, die an Luft durch Oxidation sofort dunkel werden und daher gleich weiter umgesetzt werden müssen: Zu einer Suspension von 0.81 g (2.00 mmol) 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat [9] in 5 mL wasserfreiem, mit N_2 gesättigtem Dichlormethan gibt man unter Rühren und unter N_2 0.90 g (3.10 mmol) **9** ($n = 0$) und fügt nach 1.5 h Rühren bei Raumtemperatur 0.10 mL Eisessig hinzu. Nach 4 h Rühren werden tropfenweise 300 mL Diethylether zugegeben, der hellgelbe Niederschlag wird abfiltriert, über P_4O_{10} getrocknet und aus 5 mL Aceton mit 15 mL Diethylether umgefällt. Man erhält 1.10 g (82%) „protoniertes“ **3**“ (3-HBF₄) als hellgelbes, feinkristallines Pulver ($\text{Fp} = 207\text{--}209^\circ\text{C}$), das laut Elementaranalyse noch 0.5 Moläquivalente Wasser enthält. MS(FD): m/z 574 [$M^{+} - \text{BF}_4^-$, 100%]. UV/Vis(Acetonitril): $\lambda_{\max}[\text{nm}] (\epsilon) = 306$ (32580). Eine Lösung von 0.50 g (0.75 mmol) 3-HBF₄ in 10 mL wasserfreiem Dichlormethan wird mit 2.00 g Amberlyst A-21 (Fa. Serva) versetzt und bei Raumtemperatur 3.5 h gerührt. Die dunkelblaue Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand bei 35 °C/0.01 Torr über P_4O_{10} in der Trockenpistole getrocknet. Man erhält 0.41 g (97%) **3** als schwarzrote, sehr hygroskopische Kristalle ($\text{Fp} = 135\text{--}139^\circ\text{C}$), die laut Elementaranalyse noch 1 Moläquivalent Dichlormethan enthalten. UV/Vis(Acetonitril): $\lambda_{\max}[\text{nm}] (\epsilon) = 581$ (330), 305 (29920).

Die Betainfarbstoffe **4** und **5** wurden analog hergestellt.

Eingegangen am 30. November 1990 [Z 4300]

- [1] C. Reichardt, E. Harbusch, R. Müller in I. Bertini, L. Lunazzi, A. Dei (Hrsg.): *Advances in Solution Chemistry*, Plenum, New York 1981, S. 275–293.
- [2] a) C. Reichardt, *Angew. Chem.* 91 (1979) 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 98; b) *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988, S. 287 ff., 363 ff.
- [3] C. Reichardt, G. Schäfer, P. Milart, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 55 (1990) 97.
- [4] Mit Halochromie beschreibt man üblicherweise, einem Vorschlag A. von Baeyers und V. Villigers (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 35 (1902) 1189) folgend, den Farbumschlag einer gelösten Verbindung bei Säure- oder Basenzusatz, bei dem in der Regel durch eine chemische Umsetzung aus einem farblosen Edukt ein farbiges Produkt gebildet wird. Im Gegensatz zu dieser trivialen Halochromie bewirkt bei Farbstoffen wie **1** und **2** mit echter Halochromie der Zusatz eines Elektrolyten zur Farbstofflösung eine Farbänderung, ohne daß der Farbstoff chemisch verändert wird. Wir haben vorgeschlagen, von negativer (positiver) echter Halochromie zu sprechen, wenn eine UV/Vis-Absorptionsbande einer gelösten Verbindung bei zunehmender Konzentration eines zugesetzten Elektrolyten hypsochrom (bathochrom) verschoben wird und diese Verschiebung nicht durch chemische Veränderungen des Chromophors hervorgerufen wird; C. Reichardt, E. Harbusch-Görnert, G.

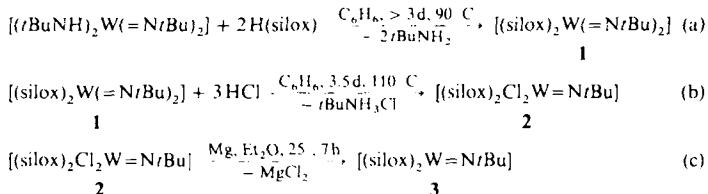
- Schäfer, *Liebigs Ann. Chem.* 1988, 839. Eine allgemeine Halochromie liegt vor, wenn die Bandenverschiebung in erster Linie nur von der Konzentration, nicht von der Art des zugesetzten Elektrolyten abhängt; vgl. auch [3].
- [5] Chromonophore sind Farbstoffmoleküle, die chromophore und ionophore Einheiten enthalten, wobei letztere Ionen unter Farbänderung komplexiert können: a) J. P. Dix, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 114 (1981) 638 (dort Fußnote 3); b) A. Villiger, W. E. Morf, W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 1078. Ionophore sind makrocyclische neutrale Molekül(teil)e, die Ionen komplexieren und als Carrier durch biologische Membranen transportieren können: B. C. Pressman: „Alkali Metal Chelators – the Ionophores“ (*Inorg. Biochem.* 1973, Vol. 1, 203). Diese Bezeichnung ist etwas unglücklich gewählt, da als Ionophore früher schon ionische Verbindungen bezeichnet wurden, die im Gegensatz zu Ionogenen im Kristall, in der Schmelze und in Lösung aus Ionen bestehen: R. Fuoss, *J. Chem. Educ.* 32 (1955) 527.
- [6] a) M. Takagi, K. Ueno, *Top. Cur. Chem.* 121 (1984) 39; b) E. Weber, *Kontakte (Darmstadt)* 1984, Nr. 1, S. 26; c) H.-G. Löhr, F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 65; d) T. Kaneda, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi* 46 (1988) 96; *Chem. Abstr.* 108 (1988) 160414q.
- [7] C. M. Browne, G. Ferguson, M. A. McKervey, D. L. Mulholland, T. O'Connor, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2703.
- [8] Transition Energy $E_t[\text{ kcal mol}^{-1}] = h c \tilde{\nu} N_A = 28591/\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$ [1, 2].
- [9] K. Dimroth, C. Reichardt, K. Vogel, *Org. Synth. Collect. Vol. 5* (1973) 1135.

Ein Komplex mit dreifach koordiniertem Wolframatom: $[(\text{silox})_2\text{W}=\text{N}(\text{iBu})]$ (silox = iBu_3SiO)**

Von Daniel F. Eppley, Peter T. Wolczanski* und Gregory D. Van Duyne

Häufig ermöglichen sterisch anspruchsvolle Liganden die Isolierung von niedrigkoordinierten Übergangsmetallkomplexen. Mit sperrigen Siloxido- und Imidoliganden gelang vor kurzem die Synthese von $[\text{Ta}(\text{silox})_3]$ (silox = iBu_3SiO)^[1] bzw. $[\text{Os}\{=\text{N}(2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_3]$ ^[2], beides seltene Beispiele für Komplexe mit dreifach koordinierten Metallatomen der dritten Reihe. Hier beschreiben wir nun die Herstellung und Struktur von $[(\text{silox})_2\text{W}=\text{N}(\text{iBu})]$ **3**, dem ersten dreifach koordinierten Wolframkomplex^[3].

Die Thermolyse von $[(\text{iBuNH})_2\text{W}(\text{=N}(\text{iBu}))_2]$ ^[4] mit zwei Äquivalenten (silox) H ^[5] in Benzol ergab nach Kristallisation aus Hexan iBuNH_2 und farbloses $[(\text{silox})_2\text{W}(\text{=N}(\text{iBu}))_2]$ **1** in 81 % Ausbeute [(Gl. a)]. Bei der Umsetzung von **1** mit drei Äquivalenten HCl in C_6H_6 wurde iBuNH_3Cl abgespalten, und man erhielt hellgelbes $[(\text{silox})_2\text{Cl}_2\text{W}=\text{N}(\text{iBu})]$ **2** in 88 % Ausbeute nach Kristallisation aus Hexan [(Gl. b)]. Die Reduktion von **2** mit Mg-Staub in Diethylether ergab eine



dunkelgrüne Lösung. Nach Abdestillieren von Et_2O und anschließender Filtration und Kristallisation aus Hexan erhielt man smaragdgrüne Kristalle des Wolframkomplexes $[(\text{silox})_2\text{W}=\text{N}(\text{iBu})]$ **3** in einer Ausbeute von 91 %. Der Bis-

[*] Prof. P. T. Wolczanski [*], D. F. Eppley, Dr. G. D. Van Duyne
Cornell University
Department of Chemistry, Baker Laboratory
Ithaca, NY 14853 (USA)

[†] Alfred P. Sloan Foundation Fellow, 1987–89

[**] Diese Arbeit wurde vom Air Force Office of Sponsored Research und der National Science Foundation gefördert.

(siloxido)imidokomplex **3** ist als Feststoff stabil, in Benzol- oder Kohlenwasserstofflösungen jedoch instabil. Kryoskopische Bestimmungen des Molekulargewichts von **3** waren aufgrund der langsam Zersetzung ($t_{1/2} \approx 1 \text{ h}$) nicht möglich, doch deuten $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren ($\nu(\text{W=N}) = 1295 \text{ cm}^{-1}$) auf einen diamagnetischen, monomeren Imidokomplex^[6].

Die Struktur von **3** wurde durch Einkristall-Röntgenbeugungsuntersuchungen (monoklin, $P2_1/c$, $R = 0.078$, $R_w = 0.092$) bestätigt. Leider sind die Bindungslängen und -winkel aufgrund der Fehlordnung aller peripheren $i\text{Bu}$ -Gruppen mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet^[7]. Ähnliche Fehlordnungsprobleme traten auch bei anderen Komplexen mit dem silox-Liganden auf^[1, 8]. Wie Abbildung 1 zeigt, ist das $(\text{SiO})_2\text{W}=\text{NC}$ -Gerüst von **3** annähernd trigonal-planar mit einer leichten Verzerrung in Richtung auf die T-Form. Die

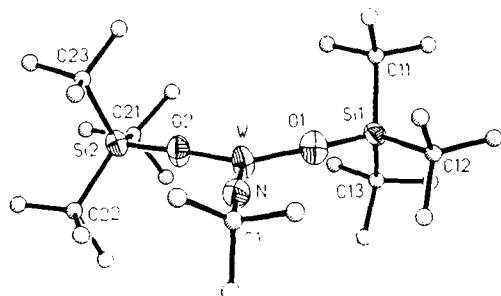
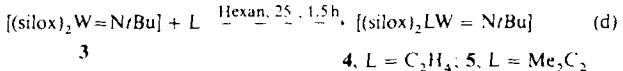


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Schwingungsellipsoide der inneren Koordinationsphäre mit 40 % Wahrscheinlichkeit, das beste Modell der fehlgeordneten peripheren $i\text{Bu}$ -Gruppen als starre Kugeln.

W-O- (1.826 (16), 1.814 (15) Å) und W=N-Bindungen (1.658 (17) Å) sind relativ kurz^[6], was mit einem niedrigkoordinierten, elektrophilen Metallzentrum in Einklang ist. Aufgrund des Raumbedarfs der silox-Liganden^[9] ist der Winkel O1-W-O2 (127.4 (6)) größer als die Winkel O1-W-N (115.7 (8)) und O2-W-N (116.8 (8)). Die Winkel W-O1-Si1 (177.8(8)), W-O2-Si2 (169.7(10)) und W=N-C (175.3(16)) weichen minimal von einer linearen Anordnung ab; was in elektronischen Effekten, die die O($p\pi$) → W($s\pi$)- und die N($p\pi$) → W($d\pi$)-Bindungen maximieren, begründet sein könnte^[10]. Nimmt man daher an, daß die Linearität der W-O-Si- und W=N-C-Bindungen der maximalen π -Donorwirkung vollständig besetzter p-Orbitale des Sauerstoffs und des Stickstoffs zugeschrieben werden kann, so enthält die Valenzschale des Wolframs 20 e. Wie bei den verwandten d^2 -Komplexen $[\text{Os}\{=\text{N}(2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_3]$ und $[\text{Ta}(\text{silox})_3]$ sind 2 e in einem nichtbindenden π -Orbital mit Ligandencharakter zuzuordnen, so daß der Komplex höchstens 18 e aufweist^[12]. Wegen der niedrigeren Symmetrie (C_{2v}) hat dieses Orbital größeren Sauerstoff- als Stickstoffcharakter.

Einfache σ -Donoren wie THF koordinieren nicht an **3**, da eine signifikante 4-e-Abstoßung zwischen einem σ -Donor-Orbital und dem d_{z^2} -Orbital des Metalls besteht^[11]; mit π -Acceptor-Liganden bilden sich dagegen leicht Addukte. Wird **3** mit Ethylen oder 2-Butin^[11] begast, so entstehen die orangefarbenen bzw. farblosen, vierfach koordinierten $[(\text{silox})_2\text{LW}=\text{N}(\text{iBu})]$ -Derivate **4** bzw. **5** [(Gl. d)]. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen, daß das Ethylen so gebun-



den ist, daß dessen Kohlenstoffatome parallel zu den beiden Sauerstoffatomen angeordnet sind; aus den temperatur-