

Die NMR-Spektren von **1** und **2** in  $C_6D_6$  oder  $[D_8]$ Toluol deuten darauf hin, daß deren Strukturen in Lösung nicht starr sind, da bei Raumtemperatur nur ein einziges Signal für die Alkoxidoliganden in **1** und die Phenolatoliganden in **2** beobachtet wird. Bei Absenkung der Temperatur weist das  $^{19}F$ -NMR-Spektrum von **1** in  $[D_8]$ Toluol ein weiteres Signal auf, das bei  $-65^\circ C$  zum stärksten Signal wird. Die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren spiegelt möglicherweise eine Monomer-Dimer-Umwandlung wider, wobei das Dimer bei niedrigeren Temperaturen überwiegend vorliegt.

Verbindung **2** ist besonders interessant, da **2** einer der seltenen Arenbismut- $\pi$ -Komplexe und der erste Alkoxidobismutkomplex dieser Art ist. Die ersten strukturell charakterisierten Arenbismutkomplexe waren die Bismuttrichloridaddukte  $\{[1,3,5-(CH_3)_3C_6H_3](BiCl_3)\}$  und  $\{[(CH_3)_6C_6](BiCl_3)\}$  von Schmidbaur et al.<sup>[6a]</sup>. Darüber hinaus konnte auch die Struktur von zwei Aluminiumtrichloridaddukten von Arenchlorobismutkomplexen aufgeklärt werden<sup>[6b]</sup>. Verglichen mit dem Trichloromesitylenbismutkomplex ( $3.07(2) \text{ \AA}$ ) ist in **2** der Abstand zwischen dem Bismutatom und dem Zentrum des koordinierten Toluolrings etwas verkürzt ( $2.96(4) \text{ \AA}$ ) und zwar soweit, daß dies als echte, wenn auch schwache Wechselwirkung angesehen werden kann. Der Winkel zwischen der Normalen des Sechsrings und dem Vektor vom Metallatom zum Ringzentrum in **2** beträgt  $5.7^\circ$  (gegenüber  $2.1-7.3^\circ$  in den Bismuttrichloridaddukten) und weist auf eine  $\eta^6$ -Koordinierung des Toluolmoleküls hin.

Das Bismutatom bevorzugt in den Trisalkoxidokomplexen offensichtlich eine „hypervalente“ Elektronenkonfiguration und fungiert bereitwillig als Lewis-Säure gegenüber Alkoxidoliganden anderer Bismutatom sowie Lösungsmittelmolekülen. Sterisch anspruchsvolle Gruppen an den Alkoxidoliganden können die zusätzliche Koordination verhindern, wie im Falle von  $[Bi\{2,5-Me_2C_6H_3O\}_3]^{[2a]}$ . Die Bismutzentren in den bereits erwähnten, über Phenolatoliganden verbrückten Kettenpolymeren  $[BiEt_2(\mu-OR)]_\infty$  sind vierfach koordiniert. Die Verbindung  $[Bi(OC_2H_4OMe)_3]$  oligomerisiert, so daß jedes Bismut(III)-Zentrum Fünffachkoordination unter Einbeziehung eines stereoaktiven freien Elektronenpaars als Liganden erreicht<sup>[2b]</sup>. Komplex **1** hat vier Elektronen über das gefüllte Oktett hinaus, Komplex **2** sogar acht Elektronen zuviel. Eine ähnliche Situation findet man für die Bismutatom in den von Schmidbaur et al. untersuchten Bismuttrichloridaddukten, deren freie Elektronenpaare jedoch nicht stereoaktiv sind<sup>[6a]</sup>. Die Verwendung sterisch anspruchsloser Alkoxidoliganden in **1** und **2** erleichtert die Oligomerisierung der Verbindungen, und gepaart mit den Lewis-Acceptor-Eigenschaften der Bismutzentren erhöht sich so die Wahrscheinlichkeit für den Einbau anderer Metallatome unter Bildung gemischter oligomerer Alkoxidometallverbindungen.

### Experimentelles

**1:** In THF gelöstes Bismuttrichlorid wurde zu einer Lösung von drei Äquivalenten  $Na[OCH(CF_3)_2]$  (in situ aus dem entsprechenden Alkohol und Natriumhydrid im Überschuß hergestellt) in THF gegeben. Es entstand sofort ein weißer Niederschlag. Nach dem Entfernen von THF im Vakuum extrahierte man den Rückstand mit heißem Toluol und filtrierte durch Celite. Beim Einengen und Abkühlen des Solvens auf Raumtemperatur fielen große farblose Kristalle von **1** aus. Komplex **1** wurde spektroskopisch und röntgenographisch untersucht.  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 5.58$  (s),  $3.39$  (m),  $1.26$  (m);  $^{19}F$ -NMR ( $C_6D_6$ ,  $297 \text{ K}$ ,  $CF_3COOH$ ):  $\delta = 0.34$  (d,  $J = 4 \text{ Hz}$ ); ( $[D_8]$ Toluol,  $242 \text{ K}$ )  $0.172$  (d,  $J = 4 \text{ Hz}$ ); IR (Nujol):  $\tilde{\nu} [cm^{-1}] = 1294$  (s),  $1284$  (s),  $1258$  (s),  $1188$  (s),  $1165$  (m),  $1138$  (s),  $1095$  (s),  $1022$  (m),  $926$  (w),  $889$  (m),  $859$  (s),  $850$  (m),  $831$  (w),  $744$  (s),  $690$  (s),  $684$  (s). Kristalldaten für **1**: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $T = -80^\circ C$ ,  $a = 13.738(7)$ ,  $b = 10.936(7)$ ,  $c = 14.389(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94.53(4)^\circ$ ,  $R = 0.0427$ ,  $R_w = 0.0471$ ,  $S = 1.766$ , Parameter = 326, beobachtete Reflexe ( $I \geq 3\sigma(I)$ ) = 2786. Wiederholte Versuche, korrekte Elementaranalysen zu erhalten, waren aufgrund von teilweiser Abgabe von THF aus den Proben vergebens.

**2:** Triphenylbismut wurde 12 h mit drei Äquivalenten  $HOC_6F_5$  in Toluol unter Rückfluß erhitzt und dann filtriert. Nach Abkühlen der resultierenden klaren gelben Lösung auf  $-20^\circ C$  fielen gelbe Kristalle von **2** aus. Komplex **2** wurde spektroskopisch und röntgenographisch charakterisiert.  $^{19}F$ -NMR ( $C_6D_6$ ,  $CF_3COOH$ ):  $\delta = -87.74$  (d),  $-89.10$  (t,  $J = 19 \text{ Hz}$ ),  $-94.44$  (m); IR (Nujol):  $\tilde{\nu} [cm^{-1}] = 1307$  (m),  $1162$  (m),  $1021$  (s),  $795$  (s),  $751$  (m). Kristalldaten für **2**: triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $T = -80^\circ C$ ,  $a = 11.086(6)$ ,  $b = 3.378(8)$ ,  $c = 10.771(9) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 98.58(7)$ ,  $\beta = 95.58(5)$ ,  $\gamma = 95.22(5)^\circ$ ,  $R = 0.0591$ ,  $R_w = 0.0581$ ,  $S = 1.691$ , Parameter = 411, beobachtete Reflexe ( $I \geq 3\sigma(I)$ ) = 4019. Mehrere Versuche, korrekte Elementaranalysen zu erhalten, waren wegen teilweiser Abgabe von Toluol aus den Proben erfolglos.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Eingegangen am 19. Oktober 1991 [Z 4980]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 139242-93-6; **2**, 139242-94-7;  $2 \cdot 2 C_7H_8$ , 139242-95-8;  $HOCH(CF_3)_2$ , 920-66-1;  $HOC_6F_5$ , 771-61-9;  $BiPh_3$ , 603-33-8.

- [1] a) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asane, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, 27, L 209; b) C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, B. Raveau, *Z. Phys. B Condens. Matter* **1987**, 68, 421.
- [2] a) W. J. Evans, J. H. Hain, Jr., J. W. Ziller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1628; b) M. A. Matchett, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 358.
- [3] C. M. Jones, K. H. Whitmire, unveröffentlicht.
- [4] H. Gilman, J. F. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 935.
- [5] K. H. Whitmire, J. C. Hutchison, A. L. McKnight, unveröffentlicht.
- [6] a) A. Schier, J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 757; b) W. Frank, J. Weber, E. Fuchs, *ibid.* **1987**, 99, 68 bzw. **1987**, 26, 74.

## Neue Wege zu alkylidinverbrückten Diwolframverbindungen mit Alkoxido- und Siloxidoliganden durch Aktivierung von Ethylen\*\*

Von Stephanie T. Chacon, Malcolm H. Chisholm\*, Cindy M. Cook, Mark J. Hampden-Smith und William E. Streib

Professor Ernst Otto Fischer gewidmet

Nachdem Fischer die Carbinkomplexe entdeckte<sup>[1]</sup>, in zwischen meist Alkylidinkomplexe genannt, wurden viele Verbindungen dieses Typs, die eine reichhaltige und interessante Reaktivität haben, erforscht. Die Synthese von Carbinkomplexen erfolgt in den meisten Fällen über Reaktionen von Carbonylliganden,  $\alpha$ -Wasserstoffatomtransfer von Alkyl- und/oder Alkylidenliganden sowie über C-C-Spaltung in koordinierten Alkinen<sup>[2]</sup>. Wir beschreiben in diesem Beitrag zwei neue Reaktionen, die zu carbinverbrückten Diwolframverbindungen führen; darüber hinaus stellen wir die Ergebnisse von Markierungsuntersuchungen, die eventuell Schlüsse auf den Ablauf dieser bemerkenswert leicht verlaufenden Reaktionen ermöglichen, vor.

Der Ethinkomplex  $[W_2(\mu-C_2H_2)\{OSi(tBu)Me_2\}_6(py)]^{[3]}$  reagiert mit Ethen ( $\geq 1$  Äquivalent) in Hexan bei  $-20^\circ C$  zur blauen, kristallinen Verbindung **1**.



[\*] Prof. M. H. Chisholm, S. T. Chacon, C. M. Cook, Prof. M. J. Hampden-Smith, Dr. W. E. Streib  
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. S. T. C. dankt der American Association of University Women Educational Foundation für ein Stipendium (American Dissertation Year Fellowship).

Komplex **1** entsteht auch, wenn die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt wird, eine Konkurrenzreaktion liefert jedoch bei höherer Temperatur auch die bereits charakterisierte Verbindung  $[\text{W}_2(\mu\text{-CCH})\{\text{OSi}(t\text{Bu})\text{Me}_2\}_6]$ <sup>[3]</sup>. In einem separaten Experiment konnte gezeigt werden, daß letzterer Komplex nicht mit Ethen zu **1** reagiert. Die Struktur von **1** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abb. 1)<sup>[4]</sup>. Die von **1** in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  bei  $-70^\circ\text{C}$  erhaltenen

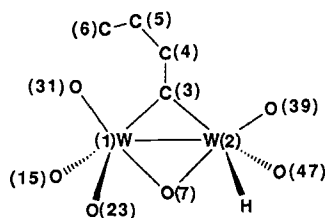
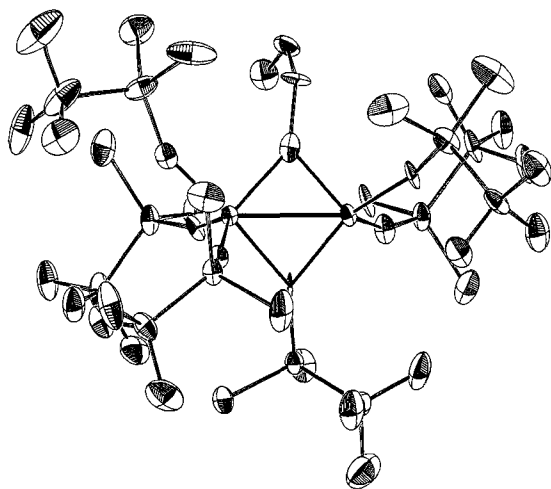
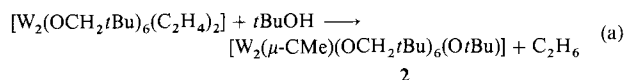


Abb. 1. Oben: ORTEP-Darstellung von  $[\text{W}_2(\text{H})(\mu\text{-CCH}=\text{CHCH}_3)\{\text{OSi}(t\text{Bu})\text{Me}_2\}_6]$  **1**. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht weggelassen. Wichtige Abstände [Å]: W(1)-W(2) 2.658(1), W(1)-O(7) 2.10(1), W(1)-O(15) 1.89(1), W(1)-O(23) 1.86(1), W(1)-O(31) 1.94(1), W(1)-C(3) 1.98(1), W(2)-C(3) 1.92(1), W(2)-O(7) 2.05(1), W(2)-O(39) 1.87(1), W(2)-O(47) 1.92(1). Unten: Die Strichformel zeigt die vorgeschlagene Lage des Hydridoliganden.

NMR-Daten sind mit der Festkörperstruktur in Einklang, d.h. alle Siloxidoliganden sind chemisch inäquivalent. Dies bestätigt insbesondere das Vorhandensein eines Hydrido- und eines verbrückenden 2-Butenylidineliganden. Bei  $-70^\circ\text{C}$  koppelt der Hydridoligand mit einem  $^{183}\text{W}$ -Kern ( $I = 1/2$ , natürliche Häufigkeit 14.5%;  $J = 145\text{ Hz}$ ). Diese Kopplung beträgt bei  $22^\circ\text{C}$  nur 83 Hz. Die relative Intensität der Satelliten (entstehend durch die Kopplung mit  $^{183}\text{W}$ ) ist im Spektrum, das bei Raumtemperatur aufgenommen wurde, wesentlich größer. Diese Ergebnisse und das Tieftemperaturverhalten der NMR-Signale der  $\text{OSi}(t\text{Bu})\text{Me}_2$ -Gruppen weisen darauf hin, daß der Hydridoligand in **1** terminal an W2 gebunden ist, das sonst nur vierfach koordiniert wäre. Offensichtlich ist aber ein Fluktuationsprozeß mit Austausch von Siloxido- und Hydridoliganden zwischen terminalen und Brückenpositionen bei Raumtemperatur auf der NMR-Zeitskala schnell.

Die Verbindung  $[\text{W}_2(\mu\text{-CMe})(\text{OCH}_2t\text{Bu})_6(\text{OtBu})]$  **2** entstand erstmals als Nebenprodukt der Reaktion von  $[\text{W}_2(\text{OCH}_2t\text{Bu})_6]$  mit Ethen (2 Äquivalente)<sup>[5]</sup>. Die Herkunft des  $\text{OtBu}$ -Liganden kann sicher auf das zufällige Vorhandensein von  $t\text{BuOH}$  als in der Reaktionslösung verbliebene Verunreinigung, die bei der Herstellung von  $[\text{W}_2(\text{OCH}_2t\text{Bu})_6]$  durch Alkoholyse von  $[\text{W}_2(\text{OtBu})_6]$  entstand, zurückgeführt wer-

den. Gemäß Gleichung (a) wird **2** in ca. 50% Ausbeute aus  $[\text{W}_2(\text{OCH}_2t\text{Bu})_6(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ <sup>[6]</sup> isoliert. Die Struktur des  $\mu$ -



Ethylidinkomplexes **2**<sup>[4]</sup> zeigt Abbildung 2; die NMR-Daten stehen mit dieser Festkörperstruktur in Einklang.

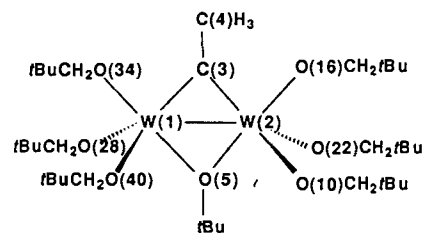
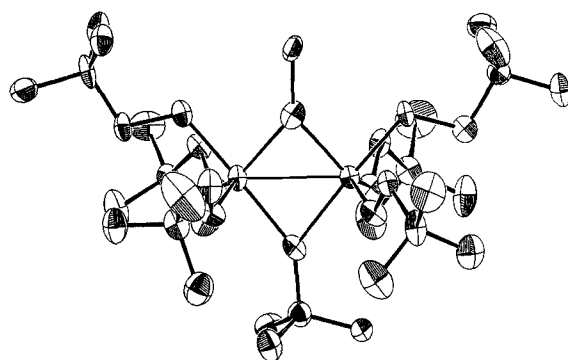
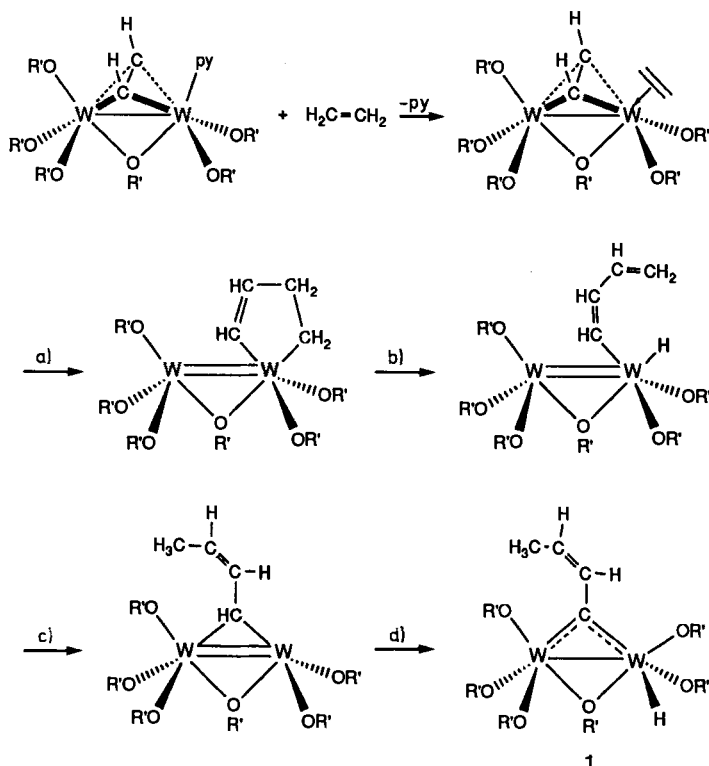


Abb. 2. Oben: ORTEP-Darstellung von  $[\text{W}_2(\mu\text{-CMe})(\text{OCH}_2t\text{Bu})_6(\text{OtBu})]$  **2**. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht weggelassen. Wichtige Abstände [Å]: W(1)-W(2) 2.644(1), W(1)-O(5) 2.05(1), W(1)-O(28) 1.90(1), W(1)-O(34) 1.94(1), W(1)-O(40) 1.91(1), W(1)-C(3) 1.94(1), W(2)-O(5) 2.03(1), W(2)-O(10) 1.90(1), W(2)-O(16) 1.94(1), W(2)-O(22) 1.90(1), W(2)-C(3) 1.94(1). Unten: Strichformel von **2**.

Informationen über den Reaktionsweg, der zur leichten Bildung der Verbindungen **1** und **2** führt, können durch Experimente mit markierten  $\text{C}_2$ -Verbindungen gewonnen werden. 1. Die Reaktion zwischen  $[\text{W}_2(\mu\text{-}^{13}\text{C}_2\text{H}_2)\{\text{OSi}(t\text{Bu})\text{Me}_2\}_6(\text{py})]$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  in Hexan bei  $-20^\circ\text{C}$  liefert das Isotopomer  $[\text{W}_2(\text{H})(\mu\text{-}^{13}\text{C}^{13}\text{CH}=\text{CHCH}_3)\{\text{OSi}(t\text{Bu})\text{Me}_2\}_6]$  von **1**, während die Reaktion zwischen  $[\text{W}_2(\mu\text{-C}_2\text{D}_2)\{\text{OSi}(t\text{Bu})\text{Me}_2\}_6(\text{py})]$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$   $[\text{W}_2(\text{D})(\mu\text{-CCD}=\text{CHCH}_3)\{\text{OSi}(t\text{Bu})\text{Me}_2\}_6]$  ergibt. 2. Die Reaktion zwischen  $[\text{W}_2(\text{OCH}_2t\text{Bu})_6(\text{C}_2\text{D}_4)_2]$  und  $t\text{BuOH}$  in Hexan liefert nach NMR-Untersuchungen  $[\text{W}_2(\mu\text{-CCD}_3)(\text{OCH}_2t\text{Bu})_6(\text{OtBu})]$  und  $\text{C}_2\text{D}_5\text{H}$ .

Aufgrund der stereospezifischen Übertragung von H/D-Atomen und der Stereochemie an der C-C-Doppelbindung in **1** schlagen wir vor, daß der Alkyldinligand folgendermaßen gebildet wird: Zunächst wird eine C-C-Bindung geknüpft, so daß eine Metallacyclopentenyleinheit<sup>[7]</sup> entsteht, danach folgt eine  $\beta$ -H-Eliminierung sowie eine Reinsertion unter Bildung eines Alkenylidineliganden. Durch anschließende  $\alpha$ -CH-Aktivierung entstehen die Hydrido- und Alkenylidineliganden (Schema 1).

Die Bildung des Isotopomers von **2** mit  $[\text{W}_2(\mu\text{-CCD}_3)]$ -Gruppierung zeigt, daß die Ethylidin-H/D-Atome ausschließlich vom Ethen stammen. Diese Reaktion entspricht somit derjenigen von Ethen auf einer  $\text{Pt}^{\text{III}}$ -Oberfläche, durch die ein  $\mu_3$ -Ethylidinligand erzeugt wird<sup>[8]</sup>.



Schema 1. Möglicher Reaktionspfad für die Bildung von **1** aus  $[\text{W}_2(\mu\text{-C}_2\text{H}_2)\{\text{OSi}(\text{tBu})\text{Me}_2\}_6(\text{py})]$  und Ethen.  $\text{R}' = \text{Si}(\text{tBu})\text{Me}_2$ . a) C-C-Verknüpfung, b)  $\beta\text{-H}$ -Eliminierung, c) Insertion, d)  $\alpha\text{-H}$ -Eliminierung.

Wir haben also zwei leicht verlaufende Reaktionen gefunden, die von Ethen zu alkylidinverbrückten Diwolframverbindungen mit Alkoxido- oder Siloxidoliganden führen. Diesen ersten Reaktionen zwischen Diwolframalkoxiden/siloxiden und Alkenen werden sicherlich noch weitere folgen.

## Experimentelles

[W<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Ad)<sub>2</sub>OSi(*t*Bu)Me<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] 1: Ein mit 330 mg (0.26 mmol) des schwarzen kristallinen Feststoffs [W<sub>2</sub>(μ-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)OSi(*t*Bu)Me<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(py)] und einem Magnetrührer beschickter 50-mL-Kontes-Kolben wird in einen Kühlbad von -72 °C (festes CO<sub>2</sub>/Ethanol) getaucht. Dann werden 10 mL Toluol zugegeben. Die heterogene Mischung wird sofort auf -196 °C eingefroren, evakuiert, und über einen kalibrierten Vakuumrechen werden 1.31 mmol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> eingelassen. Der Kolben wird sofort über 30 min in ein Kühlbad von -72 °C getaucht, wobei die Mischung homogen wird und die braune Lösung einen Blauton annimmt. Die Lösung wird für 12 h bei -20 °C belassen. Einengen auf die Hälfte des Lösungsmittels und Kristallisation bei -20 °C geben tief blau-schwarze Kristalle von 1 in 45% isolierter Ausbeute.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, 22 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = H<sub>A</sub>: 15.76 (s, J<sub>W,H</sub> = 83 Hz, I = 32%, H<sub>A</sub>), 8.22 (dq, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>B</sub>,H<sub>C</sub></sub> = 11 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H<sub>B</sub>,H<sub>D</sub></sub> = 1 Hz, H<sub>B</sub>), 5.64 (dq, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>C</sub>,H<sub>B</sub></sub> = 11 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>C</sub>,H<sub>D</sub></sub> = 6 Hz, H<sub>C</sub>), 1.88 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>D</sub>,H<sub>C</sub></sub> = 6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H<sub>D</sub>,H<sub>B</sub></sub> = 1 Hz, H<sub>D</sub>), 1.10 (s, br, OSi(*t*Bu)Me<sub>3</sub>), 0.34 (s, br, OSi(*t*Bu)Me<sub>2</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, -70 °C, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ = 15.56 (s, J<sub>WH</sub> = 145 Hz, I = 22%, H<sub>A</sub>), 8.22 (dd, H<sub>B</sub>), 5.64 (dd, H<sub>C</sub>), 1.88 (dd, H<sub>D</sub>), (OSi(*t*Bu)Me<sub>2</sub>): 1.35, 1.24, 1.14, 1.12, 1.06, 1.02 (s, relative Intensitäten 1:1:1:1:1), (OSi(*t*Bu)Me<sub>2</sub>): 0.70, 0.66, 0.48, 0.47, 0.32, 0.30, 0.29, 0.26, 0.21, 0.17; 0.16 (s, relative Intensitäten 1:1:1:1:1:1:2:1:1); die Signalintensitäten 2 beruht wahrscheinlich auf zufälligen Zusammentreffen zweier Resonanzen).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, 22 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): Werte nur vom Liganden.  
<sup>13</sup>C<sub>13</sub>C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> = <sup>13</sup>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>13</sup>C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, δ = 313.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>Cb,Cb</sub> = 45 Hz, <sup>1</sup>J<sub>Cw</sub> = 142 Hz, *I* = 22% C<sub>a</sub>), 152.0 (dd, <sup>1</sup>J<sub>Cb,Cc</sub> = 70 Hz, <sup>1</sup>J<sub>Cb,Ca</sub> = 45 Hz, C<sub>b</sub>), 127.1 (dd, <sup>1</sup>J<sub>Cc,Cc</sub> = 70 Hz, <sup>1</sup>J<sub>Cc,Ca</sub> = 43 Hz, C<sub>a</sub>), 16.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>Cd,Cc</sub> = 43 Hz, C<sub>d</sub>). Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind bei tiefer Temperatur (–70 °C) unverändert.

<sup>13</sup>C-NMR (gated decoupled) (75 MHz, 22 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 313.8 (dd, <sup>1</sup>J<sub>C<sub>q</sub>,C<sub>b</sub></sub> = 45 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C<sub>q</sub>,C<sub>b</sub></sub> = 10 Hz, C<sub>q</sub>), 152.0 (dd, <sup>1</sup>J<sub>C<sub>q</sub>,H<sub>b</sub></sub> = 154 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C<sub>b</sub>,C<sub>c</sub></sub> = 70 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C<sub>b</sub>,C<sub>a</sub></sub> = 45 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C<sub>b</sub>,H<sub>b</sub></sub> = 4 Hz, C<sub>b</sub>), 127.1 (dddd, <sup>1</sup>J<sub>C<sub>c</sub>,H<sub>c</sub></sub> = 157 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C<sub>c</sub>,C<sub>b</sub></sub> = 70 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C<sub>c</sub>,C<sub>d</sub></sub> = 43 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C<sub>c</sub>,H<sub>d</sub></sub> = 7 Hz, C<sub>c</sub>), 16.7 (dq von virtuellen Triplets, <sup>1</sup>J<sub>C<sub>d</sub>,H<sub>d</sub></sub> = 126 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C<sub>d</sub>,C<sub>c</sub></sub> = 43 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C<sub>d</sub>,H<sub>b</sub></sub> ≈ 4 <sup>1</sup>J<sub>C<sub>d</sub>,H<sub>trans</sub></sub> ≈ 11 Hz, wodurch Feinkopplungen 2. Ordnung auftreten, die virtuelle Triplets verursachen).

[ $\text{W}_2(\mu\text{-CMe})(\text{OCH}_2\text{tBu})_6(\text{OrBu})_2$ ] **2**: Ein 30-mL-Schlenkrohr wird mit 389 mg (0.411 mmol) [ $\text{W}_2(\text{OCH}_2\text{tBu})_6(\text{C}_2\text{H}_4\text{Bu})_2$ ] **6** und einem Magnetrührer beschickt und bei 0 °C 10 mL Hexan zugegeben. Danach werden 100 µL einer 4.4 mM Lösung von *n*-BuOH in Toluol zugespritzt. Man läßt die Lösung 4 d lang rühren und kühlt dann auf –20 °C. Es wurden nacheinander 30, 48 und 148 mg Kristalle isoliert, Gesamtausbeute 226 mg (0.228 mmol, 55%).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, -40 °C, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ = 4.54 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>), OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 4.67 (s, 4H), 3.60 (d, 4H, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 10 Hz), 3.34 (d, 4H, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 10 Hz), 1.97 (s, 9H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 1.35 (s, 18H), 0.86 (s, 36H).

[W<sub>2</sub>(μ-<sup>13</sup>C<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>2</sub>tBu)<sub>6</sub>(OrBu)]: <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, 22 °C, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ = 4.47 (dd, 3H, <sup>1</sup>J<sub>H,C</sub> = 130 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H,C</sub> = 7 Hz, <sup>13</sup>C<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, 22 °C, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ = 34.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,C</sub> = 30 Hz, <sup>13</sup>C<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>), 297.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,C</sub> = 30 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C,W</sub> = 160 Hz, *I* = 26 %, <sup>13</sup>C<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>).

Eingegangen am 28. Oktober 1991 [Z 4993]

- [1] E. O. Fischer, G. Kreißl, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 564.
- [2] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**, S. 137–146, zit. Lit.
- [3] M. H. Chisholm, C. M. Cook, J. C. Huffman, W. E. Streib, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 929.
- [4] Kristalldaten von **1** bei  $-172^{\circ}\text{C}$ :  $a = 14.037(2)$ ,  $b = 18.453(2)$ ,  $c = 11.681(2)$  Å;  $\alpha = 91.20(1)$ ,  $\beta = 106.63(1)$ ,  $\gamma = 100.35(1)^{\circ}$ ;  $Z = 2$ ;  $\varrho_{\text{ber.}} = 1.41$   $\text{g cm}^{-3}$ ; Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Von den 8821 gemessenen Reflexen ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $6^{\circ} < 2\theta < 45^{\circ}$ ) waren 7482 Einheitsreflexe, 6625 mit  $F_0 > 3\sigma(F)$  wurden zur Verfeinerung (kleinste Fehlerquadrate) verwendet. Bei den letzten Verfeinerungszyklen wurden für die Nichtwasserstoffatome unterschiedliche, anisotrope Parameter angesetzt. Endwerte:  $R(F) = 0.0535$ ,  $R_w(F) = 0.0527$ . Kristalldaten für **2** bei  $-147^{\circ}\text{C}$ :  $a = 12.619(4)$ ,  $b = 18.459(5)$ ,  $c = 10.316(2)$  Å;  $\alpha = 91.42(1)$ ,  $\beta = 102.35(1)$ ,  $\gamma = 70.74(1)^{\circ}$ ;  $Z = 2$ ;  $\varrho_{\text{ber.}} = 1.49$   $\text{g cm}^{-3}$ ; Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Von den 7489 gemessenen Reflexen ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $6^{\circ} < 2\theta < 45^{\circ}$ ) waren 5810 Einheitsreflexe, 4999 mit  $F > 3\sigma(F)$  wurden zur Verfeinerung (kleinste Fehlerquadrate) verwendet. Endwerte:  $R(F) = 0.0473$ ,  $R_w(F) = 0.0466$ . Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56004, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, M. J. Hampden-Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5284.
- [6] R. H. Cayton, S. T. Chacon, M. H. Chisholm, J. C. Huffman, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1026.
- [7] Die Kopplung zweier Alkinliganden unter Bildung eines  $[\text{W}_2(\mu\text{-C}_2\text{R}_n)]_n$ -Zentrums ist in der Chemie von Verbindungen  $[\text{W}_2(\text{OR})_6]$  gut dokumentiert, siehe M. H. Chisholm, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6806.
- [8] L. L. Kesmodel, L. H. Dubois, G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 2180.

## Carosche Säure: Molekülstruktur und Assoziation im Festkörper bei $-130^{\circ}\text{C}$

Von *Walter Frank\** und *Birgit Bertsch-Frank\**

Die Carosche Säure  $\text{H}_2\text{SO}_5$  (Trioxoperoxoschwefelsäure)<sup>[1]</sup>, eine der bekanntesten Namensverbindungen der Anorganischen Chemie, ist beispielhaft für die Klasse der anorganischen Peroxosäuren. Ihr hohes Oxidationspotential und ihre Instabilität – die sich auch im spontanen explosiven Zerfall äußern kann<sup>[2]</sup> – erschweren Herstellung und Untersuchung der reinen Säure. Da auch die Kristallisation der extrem hygroskopischen und niedrig schmelzenden Verbindung ( $T_f = 47^\circ\text{C}$ ) schwer zu steuern ist, wurde die Möglichkeit, eine Ein-

[\*] Prof. Dr. W. Frank  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern  
Dr. B. Bertsch-Frank  
Degussa AG, Forschung Anorganische Chemie  
Rodenbacher Chaussee 4, W-6450 Hanau 1