

Substanz (0.5–1.0 g) enthaltende Glasampulle wurde in den Kolben gegeben und dieser mit einer Vorrichtung zur Messung des entstehenden Gasvolumens verbunden. Die Ampulle wurde durch Röhren zerbrochen und das Volumen des entstehenden N₂-Gases gemessen. Die typischerweise hellblaue Lösung dieser Zersetzungsreaktion wurde zur Abtrennung von Glasscherben filtriert. Die Lösung wurde photometrisch mit Kovacs-Reagenz [11] auf H₂NNH₂ untersucht ($\mu = 42$ nm, Kontroll- $\mu = 482$ nm). Die Lösung des Zersetzungsprodukts wurde anschließend über KOH in einen 0.1 M HCl enthaltenden Kolben destilliert. Diese Destillation beseitigte H₂NNH₂ und setzte gleichzeitig NH₃ frei. Das Destillat wurde mit Nesslers-Reagenz [12] photometrisch analysiert ($\mu = 524$ nm).

Eingegangen am 29. Oktober 1992 [Z 5656]

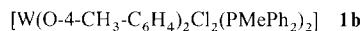
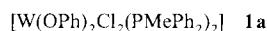
- [1] N. T. Denisov, O. N. Efimov, N. I. Shuvalova, A. K. Shilova, A. E. Shilov, *Zh. Fiz. Khim.* **1970**, *44*, 2694; A. Shilov, N. Denisov, O. Efimov, N. Shuvalova, N. Shuvalova, A. Shilova, *Nature (London)* **1971**, *231*, 460; N. P. Luneva, L. A. Nikanova, A. E. Shilov, *Kinet. Katal.* **1980**, *21*, 1041.
- [2] S. I. Zones, T. M. Vickery, J. G. Palmer, G. N. Schrauzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1289; G. N. Schrauzer, N. Strampach, L. A. Hughes, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2184; G. N. Schrauzer, M. R. Palmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2659; S. I. Zones, M. R. Palmer, J. G. Palmer, J. G. Doemeny, G. N. Schrauzer, *ibid.* **1978**, *100*, 2113.
- [3] P. E. Bishop, D. M. L. Jarlenski, D. R. Hetherington, *J. Bacteriol.* **1982**, *150*, 1244; R. L. Robson, R. R. Eady, T. H. Richardson, R. W. Miller, M. Hawkins, J. R. Postgate, *Nature (London)* **1986**, *322*, 388; J. M. Arber, B. R. Dobson, R. R. Eady, P. Stevens, S. S. Hasnain, C. D. Garner, B. E. Smith, *ibid.* **1986**, *325*, 372; G. N. George, C. L. Coyle, B. J. Hales, S. P. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4057; J. E. Morningstar, B. J. Hales, *ibid.* **1987**, *109*, 6854.
- [4] a) D. Rehder, C. Woitha, W. Priebisch, H. Gailus, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 364; b) C. Woitha, D. Rehder, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1495; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1438; c) J. J. H. Edema, A. Meetsma, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6878; d) G. J. Leigh, R. Prieto-Alcon, J. R. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 921.
- [5] a) A. E. Shilov, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 213, zit. Lit.; b) T. A. Bazhenova, L. M. Kachapina, A. E. Shilov, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 107; c) A. E. Shilov in *Perspectives in Coordination Chemistry* (Hrsg.: A. F. Williams, C. Floriani, A. Merbach), VCH, Weinheim, **1992**, S. 233.
- [6] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 886.
- [7] Daten zur Kristallstrukturanalyse von **6**, C₅₄H₆₆N₂NaV₂·C₁₂H₂₈NaO₆·C₆H₆, $M_r = 1237.5$, orthorhombisch, Raumgruppe C222₁, $a = 11.823(4)$, $b = 21.651(2)$, $c = 28.696(6)$ Å, $V = 7346(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.119$ g cm⁻³, Cu_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 1.54178$ Å), $\mu(\text{CuK}_\alpha) = 26.24$ cm⁻¹, Kristallgröße $0.16 \times 0.26 \times 0.35$ mm. Für 851 unabhängige Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], die auf einem Diffraktometer vom Typ Rigaku AFC6S im Bereich $5 < 2\theta < 120^\circ$ (mit Absorptionskorrektur) gemessen wurden, liegt der R -Wert derzeit bei 0.081 ($R = 0.093$ für das falsche Enantiomorph). Die Struktur wurde nach der Schweratom-Methode gelöst. Der niedrige Prozentsatz beobachteter Reflexe und die sich daraus ergebende geringe Genauigkeit der Analyse könnten mit der intrinsisch geringen Streukraft des Kristalls wegen des Vorliegens dreier unterschiedlicher Moleküle zusammenhängen. Nur die Vanadium-, Stickstoff- und Sauerstoffatome sowie das nicht fehlgeordnete Natriumatom Na2 wurden anisotrop verfeinert. Na1 ist statistisch auf zwei bezüglich einer zweizähligen Achse symmetrieabhängigen Positionen verteilt. Alle Wasserstoffatome wurden an berechneten Positionen fixiert und ihr Streubeurat in die letzte Verfeinerung miteinbezogen ($U_{\text{iso}} = 0.12$ Å²). Die Messung der Friedel-Paare hätte eine höhere Überbestimmung und kleinere Standardabweichungen auf alle Parameter ergeben. Allerdings ermöglicht die Gegenwart eines Elementes mit einer bemerkenswerten anomalen Dispersion bezüglich der Cu_{Kα}-Strahlung (Vanadium) in der Struktur die Bestimmung der absoluten Struktur mit einem hohen Maß an Sicherheit; darauf weisen die R -Werte der Verfeinerung, die an beiden Enantiomeren durchgeführt wurde, hin: $R = 0.081$, $R_G = 0.083$ bzw. $R = 0.093$, $R_G = 0.094$ (W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 502). Alle Berechnungen wurden mit dem Programm SHELX-76 durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] Vorläufige Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse von **7**.
- [9] a) J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 589, zit. Lit.; b) R. A. Henderson, J. Leigh, C. J. Pickett, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1983**, *27*, 197; c) *New Trends in the Chemistry of Nitrogen Fixation* (Hrsg.: J. Chatt, L. M. da Camara Pina, R. L. Richards), Academic, New York, **1980**.
- [10] Zur Protonierung metallgebundenen Distickstoffs siehe: G. J. Leigh, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 177, zit. Lit.; Lit. [4a,d], [5c], [1] und [2].
- [11] L. C. Thomas, G. J. Chamberlain, *Colorimetric Chemical Analytical Methods*, 9. Aufl., Wiley, New York, **1980**, S. 193.
- [12] Vogel's *Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 5. Aufl., Longman, London, **1989**, S. 679.

Strukturvergleich zwischen dem diamagnetischen [W(O-4-Me-C₆H₄)₂Cl₂(PMePh₂)₂] und verwandten paramagnetischen 2,6-Diphenylphenoxido-Komplexen: sterische Einflüsse auf π-Bindung und elektronische Struktur **

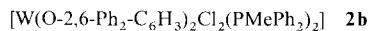
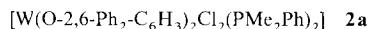
Von Lauren M. Atagi und James M. Mayer*

Sterisch anspruchsvolle Liganden sind in der modernen Anorganischen und Metallorganischen Chemie immer wichtiger geworden. Sperrige Phospane^[1], Alkyl-, Aryl-^[2], Cyclopentadienyl-^[3], Alkoxid-^[4], Aryloxid-^[5], Amid-^[6] und Imidgruppen^[7], um nur einige zu nennen, wurden bereits als Liganden bei der Hydrierung von Kohlenmonoxid und Arenen^[3–5], in wohldefinierten Olefinmetathese-Katalysatoren^[7] und bei der Untersuchung von Mehrfachbindungen zwischen schwereren Hauptgruppenelementen^[2] eingesetzt. Sperrige Gruppen werden üblicherweise aufgrund ihrer sterischen Eigenschaften gewählt, sie können aber auch einen deutlichen elektronischen Einfluß ausüben. Beispielsweise ist $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ (Cp*) wegen der fünf Methylgruppen ein viel stärkerer Elektronendonatorligand als $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (Cp)^[8]. Wir beschreiben nun an Wolfram(IV)-Aryloxidokomplexen des Typs [W(OAr)₂Cl₂(PR₃)₂], wie sich ein sperriger und ein sterisch nicht gehinderter Ligand elektronisch unterschiedlich auswirken können. Bei Verwendung des kleinen *para*-Kresolatoliganden bildet sich eine kurze W-OAr-Bindung, während für den großen 2,6-Diphenylphenoxidoliganden die Annäherung schwieriger ist, so daß eine schwächere W-O-π-Bindung resultiert. Infolgedessen sind die Bindungslängen der beiden Komplexe sehr unterschiedlich, und, was höchst interessant ist, sie haben unterschiedliche elektronische Grundzustände.

Die Phenoxido- und Kresolatokomplexe **1a** bzw. **1b** wurden aus [WCl₂(PMePh₂)₄] und Phenol bzw. Kresol hergestellt^[9]. Die spektroskopischen und analytischen Daten bele-



gen eindeutig die Zusammensetzung der Produkte und ihren Diamagnetismus. Die ¹H-, ³¹P- und ¹³C-NMR-Spektren sind mit all-*trans*(D_{2h})- und *trans-cis-cis*(C_{2v})-Strukturen in Einklang. Wir geben anfangs dem zweiten Strukturvorschlag den Vorzug, da die ähnlichen Komplexe **2** mit 2,6-Diphenylphenoxidoliganden nach einer Arbeit von Rothwell et al.^[5a] die all-*trans*-Konfiguration aufweisen und paramagnetisch sind (Kontaktverschiebung in den ¹H-NMR-Spektren).



Wir waren daher überrascht, als eine Röntgenstrukturuntersuchung von **1b**^[10] für dieses die all-*trans*-Geometrie ergab (Abb. 1). Sowohl die Kristalle von **1b** als auch die von **2a** enthalten isolierte Moleküle mit nahezu idealer oktaedrischer Symmetrie. Die *trans*-Winkel in **1b** betragen 177.5(3)

[*] Prof. J. M. Mayer, Dr. L. M. Atagi

Department of Chemistry BG-10, University of Washington
Seattle, WA 98185 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) gefördert. Wir danken P. Farrall für seine Mitarbeit.

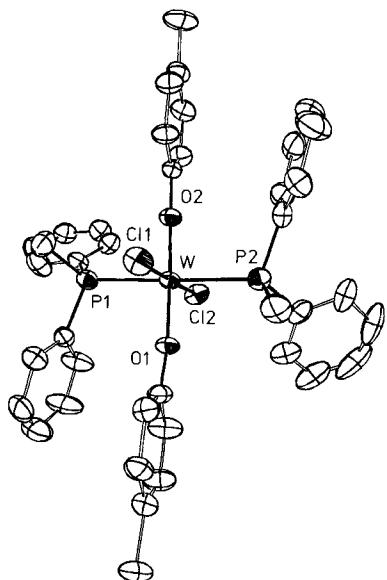
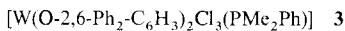


Abb. 1. Struktur von **1b** im Kristall (ORTEP).

(O-W-O), 177.5(1) (Cl-W-Cl) und 174.7(1) $^{\circ}$ (P-W-P), die in **2a** sind kristallographisch bedingte 180 $^{\circ}$ -Winkel; die *cis*-Winkel liegen in beiden Verbindungen zwischen 87 und 95 $^{\circ}$. Die Bindungslängen jedoch unterscheiden sich stark (siehe Tabelle 1, die auch die Daten für den verwandten Wolfram(v)-Aryloxidokomplex **3**^[5a] enthält). Die W-O-Ab-



stände sind im Kresolatokomplex **1b** 0.12 Å kürzer als im 2,6-Diphenylphenoxidokomplex **2a**, während die W-Cl-Abstände ca. 0.1 Å größer sind. Die W-O-Bindungslängen in **1b** sind eher denen im d¹-Komplex **3** vergleichbar (Tabelle 1).

Tabelle 1. Bindungslängen [Å] und -winkel [$^{\circ}$] der Komplexe **1b**, **2a** und **3**.

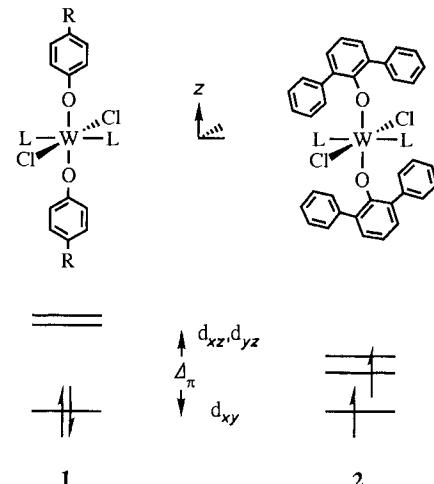
	1b [a]	2a [b]	3 [b]
W-O	1.848(5), 1.840(5)	1.966(4)	1.853(4), 1.877(4)
W-Cl	2.471(2), 2.440(2)	2.354(2)	2.351(2), 2.356(2), 2.392(2)
W-P	2.526(3), 2.534(3)	2.551(2)	2.579(2)
W-O-C	166.3(6), 171.7(5)	140.0(4)	[c]

[a] Diese Arbeit. [b] Lit. [5a]. [c] Keine Angaben.

Die W-O-C-Winkel sind im sterisch weniger belasteten *para*-Kresolatokomplex größer (Mittelwerte: 169 $^{\circ}$ in **1b** und 140 $^{\circ}$ in **2a**); Rothwell et al. haben gezeigt, daß dieser Parameter nicht mit dem Metall-Sauerstoff-Abstand oder der Bindungsordnung korreliert, sondern vorwiegend von sterischen Wechselwirkungen und Packungseffekten abhängt^[11]. Die Konformation von **1b** wird vermutlich durch π -Stapelwechselwirkungen zwischen den Kresolatliganden und Phenylgruppen des Phosphanliganden beeinflußt, denn die Phenylebenenabstände sind klein [3.47(2) und 3.77(2) Å gegenüber einem Abstand der Schichten in Graphit von 3.35 Å] und die Ringe stehen annähernd parallel zueinander [Diederwinkel 13(2) und 15(2) $^{\circ}$].

Was ist der Grund für diese Unterschiede in der Struktur und warum sind die Verbindungen **1** diamagnetisch und die Verbindungen **2** paramagnetisch? Die sehr ähnlichen Verbin-

dungen **1** und **2b** unterscheiden sich nur in ihren Aryloxidoliganden: kleines OPh und O-*para*-Tolyl gegenüber 2,6-Diphenylphenoxid (**2a** hat einen etwas anderen Phosphanliganden, PMe₂Ph statt PMePh₂). Die 0.1 Å kürzeren W-O-Bindungen von **1b** lassen eine stärkere Bindung vermuten, höchstwahrscheinlich aufgrund einer stärkeren O \rightarrow W- π -Bindung^[11]. Diese π -Bindung spaltet die drei d_π-Orbitale des Wolframzentrums auf, bei denen es sich um den „t_{2g}“-Orbitalsatz (bei Oktaedersymmetrie) handelt, d. h. um bei Abwesenheit von π -Wechselwirkungen in erster Näherung entartete Orbitale. Nimmt man die Achse O-W-O als z-Achse, so erhöht eine π -Donorwirkung der Aryloxidoliganden die Energie der d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale (Schema 1). Bei den Ver-

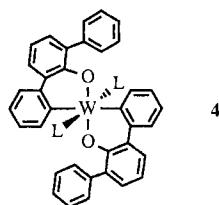


Schema 1. Qualitatives Energieniveaudiagramm mit den Aufspaltungen der d_π-Orbitale in **1** und **2**.

bindungen **1** ist diese Aufspaltung (Δ_{π}) groß genug, um eine Paarung der Elektronen in dem einen nichtbindenden Orbital, d_{xy}, zu erreichen. In **2** aber macht der sterische Anspruch der Aryloxidoliganden die für starke π -Bindungen nötige enge Annäherung an das Metallatom energetisch zu aufwendig, so daß die Aufspaltung Δ_{π} kleiner ist, die Elektronen die Orbitale nicht mehr paarweise besetzen und ein paramagnetischer Grundzustand resultiert. Die Situation ist analog zur klassischen High-spin/low-spin-Dichotomie in oktaedrischen d⁴- bis d⁷-Komplexen, nur daß in unserem Fall allein die π -Bindung die Aufspaltung im oktaedrischen t_{2g}-Satz bewirkt. Aufgrund der starken Abwinkelung der Aryloxidoliganden in **2a** (W-O-C 140 $^{\circ}$) sind auch die d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale aufgespalten, die O \rightarrow W- π -Bindung erfolgt also bevorzugt in das eine unbesetzte Orbital und die π -antibindende Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffatome und dem ungepaarten Elektron in d_{xz} oder d_{yz} wird auf ein Minimum beschränkt. Diese antibindende Wechselwirkung dürfte zur Größe der W-O-Abstände in **2a** beitragen^[12]. Im d¹-Komplex **3** besetzt das Elektron das nichtbindende d_{xy}-Orbital, und die W-O-Bindungen sind kurz.

Der entscheidende Unterschied zwischen **1** und **2** ist *nicht*, daß der *para*-Kresolatoligand elektronenreicher ist als der 2,6-Diphenylphenoxidoligand. Solche Substituenteneffekte werden häufig zur Erklärung von Unterschieden zwischen mehr oder weniger sperrigen Liganden herangezogen, etwa bei Vergleichen von Cp und Cp*. Aber zu **1** analoge Komplexe mit 4-Phenylphenoxido- und 4-Bromphenoxidoliganden sind wie **1** diamagnetisch, obwohl 4-Bromphenoxid weniger elektronenreich als 2,6-Diphenylphenoxid ist. Genauso ist

ein verwandter Wolframkomplex mit cyclometallierten Phenylphenoxidoliganden (**4**, L = PMePh₂) diamagnetisch und hat kurze W-O-Bindungen, ähnlich denen in **1b**, da es nur geringe sterische Widerstände gegen eine enge Annäherung des Aryloxido-Sauerstoffatoms an das Wolframatom gibt^[13]. Der allein ausschlaggebende Unterschied zwischen **1**



und **2** ist, daß 2,6-Diphenylphenoxid ein so sperriger Ligand ist, daß er sich dem Wolframzentrum nicht auf den für die Bildung starker π -Bindungen nötigen Abstand nähern kann. Dies könnte das erste eindeutige Beispiel für einen sterischen Einfluß auf eine Metall-Ligand- π -Bindung sein.

Experimentelles

0.40 g (0.38 mmol) [WCl₂(PMePh₂)₄], 17 mL Toluol und 0.44 g (4.07 mmol, 11 Äquivalente) *p*-Kresol wurden zwei Wochen in einer verschlossenen Ampulle bei 25 °C gerührt. Nach dem Entfernen alles Flüchtigen und dem Waschen mit Pentan und Ether wurden 0.20 g (61 %) **1b** erhalten. ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren siehe Lit. [9]. ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 162.2 (s, C-O), 140.0 (t, 20 Hz, *ipso*-C-P), 133.5, 131.6, 129.7, 129.2, 116.9 (s, Ph, 20.6 (s, Aryl-Me), 15.8 (t, J = 13 Hz, PMe). – Befriedigende C,H,O-Analyse.

Die 4-Phenylphenoxido- und 4-Bromphenoxidokomplexe wurden durch Zugabe von 4-PhC₆H₄OH bzw. 4-BrC₆H₄OH zu [WCl₂(PMePh₂)₄] in Benzol hergestellt. Für [W(O-4-Ph-C₆H₄)₂Cl₂(PMePh₂)₂]: ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 7.5–6.8 (m, 38 H), 1.83 (t, 3 Hz, 6 H; PMe); ³¹P-NMR: δ = -87.0 (s, J(W,P) = 310 Hz); MS (FAB): m/z 995, 993 (M + H⁺, 70%), 794, 792 (M⁺ - PMePh₂, 100%). Für [W(O-4-Br-C₆H₄)₂Cl₂(PMePh₂)₂]: ¹H-NMR: δ = 7.60 (m, 8 H; PPPh₂), 7.06 (d, J = 9 Hz, 4 H; OC₆H₄Br), 6.87 (m, 12 H; PPPh₂), 6.40 (d, J = 9 Hz, 4 H; OC₆H₄Br), 1.56 (t, J = 3 Hz, 6 H; PMe); ³¹P-NMR: δ = -104.6 (s, J(W,P) = 306 Hz); MS: m/z 1000, 998 (M⁺, 80%), 800, 798 (M⁺ - PMePh₂, 100%).

Eingegangen am 12. Oktober 1992 [Z 5620]

- [1] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [2] A. H. Cowley, N. C. Norman, *Prog. Inorg. Chem.* **1986**, *34*, 1; *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**; R. West, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1201; P. P. Power, *ibid.* **1990**, *102*, 527 bzw. **1990**, *29*, 449; G. Raabe, J. Michl in *The Chemistry of Organosilicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**.
- [3] J. E. Bercaw, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2045; P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 121–127.
- [4] C. C. Cummins, G. D. Van Duyne, C. P. Schaller, P. T. Wolczanski, *Organometallics* **1991**, *10*, 164–170, zit. Lit.; D. R. Neithamer, R. E. LaPointe, R. A. Wheller, D. S. Richeson, G. D. Van Dyne, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9056–9072.
- [5] Siehe beispielsweise a) J. L. Kershner, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 780–786; b) J. S. Yu, B. C. Ankianiec, M. T. Nguyen, I. P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1927–1929; c) M. H. Chisholm, I. P. Rothwell in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, New York, **1987**, S. 335–364.
- [6] S. J. Simpson, H. W. Turner, R. A. Andersen, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2991–2995; Lit. [5c], S. 161–188.
- [7] H. H. Fox, K. B. Yap, J. L. Robbins, S. Cai, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2287–2289, zit. Lit. R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158.
- [8] J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1882–1993; P. G. Gassman, C. H. Winter, *Organometallics* **1991**, *10*, 1592–1598.
- [9] S. Jang, L. M. Atagi, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6413–6414.

[10] Kristalldaten für **1b**: C₄₀H₄₀Cl₂O₂P₂W, triklin, *P* $\bar{1}$, *a* = 11.576(2), *b* = 11.962(3), *c* = 15.279(4) Å, *α* = 88.90(2), *β* = 83.34(2), *γ* = 63.64(2) $^\circ$, *V* = 1881.8(17) Å³, *Z* = 2. 4639 unabhängige Reflexe [*I* > 3σ(*I*)] wurden nach Absorptionskorrektur ($μ$ = 33.939 cm⁻¹) und unter Berücksichtigung von Zersetzung (6.5 %) zu *R* = 0.046 und *R*_w = 0.051 verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56812, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[11] Lit. [5a]; J. W. Coffindaffer, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, W. Streib, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1519.

[12] J. M. Mayer, *Comments Inorg. Chem.* **1988**, *8*, 125.

[13] J. L. Kershner, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1988**, *7*, 1871.

[Mo₂(CCH)₄(PM₃)₄], eine Dimetallapolyin-Stammverbindung**

Von Timothy C. Stoner, Steven J. Geib und Michael D. Hopkins*

Unser Interesse gilt der Synthese, der Struktur, den Bindungsverhältnissen und den Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen und übergangsmetallhaltiger Polymere mit konjugiertem Elektronensystem^[1–3]. So haben wir kürzlich Komplexe der Typen [M₂(CCR)₄(PM₃)₄] (M = Mo, W; R = Alkyl, C₆H₅, SiMe₃)^[11] und [1,1-W₂(CCMe)₂Cl₂(PM₃)₄]^[12] hergestellt, die beide Alkinyl-Liganden und eine Metall-Metall-Vierfachbindung enthalten. Die Elektronenspektren dieser Dimetallapolyine bestätigten das Vorliegen von $δ$ (MM)- $π$ (CC)-Konjugation. Leider gelang es uns nicht, ein Beispiel aus der erstgenannten Verbindungsklasse röntgenkristallographisch zu charakterisieren, noch waren wir dazu in der Lage, die Stammverbindungen [M₂(CCH)₄(PM₃)₄] mit den für diese Komplexe bewährten Methoden herzustellen. Die Untersuchung dieser Stammverbindungen mit Ethinyl-Liganden, den elektronisch einfachsten Gruppen R mit der höchsten Symmetrie, ist essentiell für ein Verständnis der gesamten Verbindungsklasse der Dimetallapolyine, da die Bindungsverhältnisse und Eigenschaften der Stammverbindungen Richtpunkte sind, anhand derer sich Symmetrie- und induktive Effekte organischer und anorganischer Reste R bewerten lassen.

Wir berichten nun über die Synthese und Struktur des Dimetallapolyins **1** und stellen Ergebnisse spektroskopischer Untersuchungen vor, die zeigen, daß sich **1** in der Tat von

[Mo₂(CCH)₄(PM₃)₄] **1**

anderen Verbindungen des Typs [Mo₂(CCR)₄(PM₃)₄] elektronisch unterscheidet.

Eine Vielzahl Alkinyl-Komplexe [M₂(CCR)₄(PM₃)₄] konnte von uns durch Umsetzung von [M₂Cl₄(PM₃)₄] mit LiCCR (4 Äquiv.) hergestellt werden^[1, 2]. Im Gegensatz dazu entstanden unter ähnlichen Bedingungen aus [Mo₂Cl₄(PM₃)₄] und LiCCH·H₂NCH₂CH₂NH₂ oder Mg(Cl)(CCH) keine nachweisbaren Produkte. Die Protodesilylierung von Alkinylsilanen ist eine Standardmethode zur

[*] Prof. M. D. Hopkins, T. C. Stoner, Dr. S. J. Geib
Department of Chemistry, University of Pittsburgh
Pittsburgh, PA 15260 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, der Camille and Henry Dreyfus Foundation, der David and Lucile Packard Foundation (M. D. H.) und durch ein Andrew W. Mellon Graduate Fellowship (T. C. S.) gefördert.