

Abb. 4. Struktur des Doppeltorus in **1b** in Aufsicht; Farben wie in Abb. 3.

den ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ); mit  $\text{Cu}^{2+}$  ist außerdem ein redoxaktives Übergangsmetall vorhanden, und schließlich ist in diesem Bereich Wasser fixiert.

Es gibt Hinweise, daß diese Bauelemente auch in Lösung vorliegen. Eine erste Untersuchung von Lösungsgleichgewichten zeigt für einfache Polyole und Monosaccharidderivate in alkalischer Lösung Komplexe mit großer Stabilitätskonstante an – ab  $\text{pH} \approx 11$  wird selbst Ethylendiamin durch Diolat(2–)-Liganden von Kupfer verdrängt; in aminfreien Lösungen liegen ab  $\text{pH} \approx 7$  Diolatokupferkomplexe vor<sup>[8]</sup>. Zur Zeit wissen wir dagegen noch nichts darüber, inwieweit an große und hochgeladene Anionen wie in **1** auch in Lösung Alkalimetall-Kationen assoziieren.

#### Arbeitsvorschrift

In eine Lösung von 0.97 g (10 mmol)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , 5.68 g (5 mmol)  $\beta$ -Cyclodextrin (Cyclomaltoheptaose), 8 mL  $\text{H}_2\text{O}$  und 8 mL 5 M  $\text{LiOH}$  (40 mmol  $\text{LiOH}$ ) läßt man unter Licht- und Luftausschluß aus der Gasphase Ethanolämpfe eindämmen. Innerhalb einiger Wochen entstehen blaue Kristalle;  $\text{Fp} = 205^\circ\text{C}$  (Zers., vorher allmähliche Wasserabgabe). Der röntgenographisch untersuchte Kristall von **1a** stammt aus einer solchen Probe; die Elementaranalyse zeigt 3.6 statt 4 Cu und 13.2 statt 11 Li an, d.h. **1a** liegt wohl im Gemisch mit weiteren Komplexen vor.

Eingegangen am 24. Dezember 1992 [Z 5776]

- [1] Zum Einstieg siehe G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, 1991, S. 309ff.
- [2] J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 860–862; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 846–848.
- [3] K. Burger, L. Nagy in *Biocoordination Chemistry* (Hrsg.: K. Burger), Ellis Horwood, Chichester, 1990, S. 236–283.
- [4] A. W. Coleman, C.-C. Ling, M. Miocene, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1402–1404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1381–1383.
- [5] a) M. Klaassen, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 661–668; b) N. Habermann, M. Klaassen, P. Klüfers, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 809–814.
- [6] a) E. Messmer, *Z. Phys. Chem.* **1927**, *126*, 369–416; b) Y. Matsui, T. Kurita, M. Yagi, T. Okayama, K. Mochida, Y. Date, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 2187–2191.
- [7] **1a**:  $\text{C}_{84}\text{H}_{121}\text{Cu}_4\text{Li}_{11}\text{O}_{70} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_r = 3301.981$ ;  $0.20 \times 0.25 \times 0.30$  mm großer Kristall mit gestörter Ordnung entlang [100], der Packungsrichtung der Cyclodextrin-Tori;  $P2_12_12_1$ ;  $a = 1918.2(3)$ ,  $b = 2706.2(4)$ ,  $c = 3575.4(9)$  pm;  $V = 18560(6) \times 10^6$  pm $^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.2214(4)$  g cm $^{-3}$ ; STOE-IPDS,  $\text{MoK}_\alpha$ ,  $0 < \omega < 66^\circ$  und  $100 < \omega < 121^\circ$  in Schritten von  $1.1^\circ$ , 8 min Aufnahmzeit pro Platte bei 1.5 kW Aufnahmleistung der Röntgen-Röhre,  $T = -60^\circ\text{C}$ , 45569 Reflexe, davon 25140 symmetrieeinabhängig ( $R = 0.052$ ),  $\theta_{\text{max.}} = 24^\circ$ ; Strukturlösung mit Direkten (SHELXS) und Fourier-Methoden (Beta-Testversion von SHELXL-92), abschließende Verfeinerung (volle Matrix) mit SHELX-76; 10089 Reflexe mit  $I \geq 6 \sigma(I)$ , 917 Parameter,  $R = 0.103$ ,  $R_w = 0.141$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00166 F^2$ ;  $S = 1.09$ . Wegen der noch unbefriedigenden Kristallqualität wurde mit folgenden Einschränkungen gearbeitet: nur Cu anisotrop; bei den Besetzungs faktoren der Wasser-O-Atome wurde nur zwi-

schen den Werten 1 ( $U$  in SHELXL-92  $< 150$  pm $^2$ ) und 0.5 ( $U > 150$  pm $^2$ ) unterschieden; röntgenographischer Wassergehalt:  $42\text{H}_2\text{O} = 1\text{b}$ :  $\text{C}_{84}\text{H}_{121}\text{Cu}_4\text{Li}_{11}\text{O}_{70} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_r = 3031.753$ ;  $0.08 \times 0.10 \times 0.11$  mm großer Kristall mit gestörter Ordnung entlang [100];  $P2_12_12_1$ ;  $a = 1613.4(12)$ ,  $b = 2755.1(20)$ ,  $c = 3323.5(33)$  pm;  $V = 14773(21) \times 10^6$  pm $^3$ ;  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.363(19)$  g cm $^{-3}$ ; STOE-IPDS,  $\text{MoK}_\alpha$ ,  $0 < \omega < 360^\circ$  in Schritten von  $1.1^\circ$ , 45 min Aufnahmzeit pro Platte bei 1.5 kW Aufnahmleistung der Röntgen-Röhre, Raumtemperatur, 166289 Reflexe, davon 21930 symmetrieeinabhängig ( $R = 0.043$ ),  $\theta_{\text{max.}} = 24^\circ$ ; Strukturbestimmung wie bei **1a**; 11026 Reflexe mit  $I \geq 6 \sigma(I)$ , 825 Parameter,  $R = 0.121$ ,  $R_w = 0.110$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00025 F^2$ . 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-56990, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[8] N. Habermann, P. Klüfers, unveröffentlicht.

## [W(CH)(dmpe) $_2$ (nBu)], ein Komplex mit einem gewinkelten Methylidin-Liganden\*\*

Von Joseph Manna, Steven J. Geib und Michael D. Hopkins\*

Unter der enormen Zahl von Alkylidin (Carbin)-Komplexen<sup>[1]</sup> findet man nur vergleichsweise wenige Stammverbindungen, d.h. Komplexe mit Methylidin(CH)-Liganden<sup>[2–4]</sup>. Dies ist zweifellos ein Mangel, da es nur in Verbund mit den Strukturen, Eigenschaften und Reaktivitäten der Stammverbindungen möglich ist, die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Alkylidin-Liganden aller anderen Komplexe in vollem Ausmaß zu verstehen. Über die Reaktivität von Methylidin-Komplexen ist zwar einiges bekannt<sup>[2–5]</sup>, doch scheiterte die einzige Röntgenstrukturanalyse eines derartigen Komplexes an Fehlordnung im Kristall<sup>[6]</sup>. Als Teil unserer Untersuchungen der elektronischen Strukturen von Alkylidin-Komplexen<sup>[7]</sup> haben wir nun den Methylidin-Komplex **1** hergestellt und strukturell charakterisiert. **1** inter-

### [W(CH)(dmpe) $_2$ (nBu)] 1

dmpe =  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$

essiert nicht nur aufgrund der Tatsache, daß nun erstmals exakte Strukturdaten für einen Methylidin-Komplex vorliegen, sondern **1** ist auch ein signifikantes Beispiel dafür, daß die Geometrie und die elektronische Struktur der  $\text{M} \equiv \text{C} \text{--} \text{H}$ -Einheit nachhaltig durch den *trans*-ständigen Stützliganden beeinflußt werden können. Darüber hinaus ist der Methylidin-Ligand überraschenderweise um fast  $20^\circ$  abgewinkelt.

**1** kann in 45% Ausbeute erhalten werden, wenn man *n*-Butyllithium (1 Äquiv.) zu einer Pentan/Toluol-Lösung (4:1) von [W(CH)(dmpe) $_2$ (OTf)] (1 Äquiv., OTf =  $\text{O}_3\text{SCF}_3$ )<sup>[8]</sup> gibt, aufarbeitet und das Produkt aus Toluol bei  $-40^\circ\text{C}$  umkristallisiert. **1** wurde durch Elementaranalyse<sup>[9]</sup>,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie<sup>[9]</sup> sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[10]</sup> charakterisiert. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten stimmen mit einer Formulierung von **1** als Komplex mit  $\eta^1$ -koordiniertem Methylidin-Liganden vollkommen überein. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale dieses Liganden erscheinen bei  $\delta = 6.01$  bzw.  $\delta = 244.9$ , was nahezu identisch mit der Lage der entsprechenden Signale

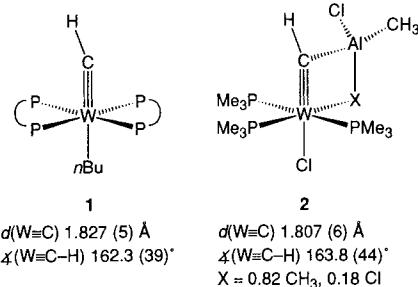
[\*] Prof. M. D. Hopkins, J. Manna, Dr. S. J. Geib  
Department of Chemistry, University of Pittsburgh  
Pittsburgh, PA 15260 (USA)  
Telefax: Int. + 412/624-8552

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, der Camille and Henry Dreyfus Foundation, der Alfred P. Sloan Foundation und der David and Lucile Packard Foundation gefördert.

in  $[\text{W}(\text{CH})(\text{dmpe})_2\text{Cl}]$  ist ( $\delta = 5.98$  bzw.  $\delta = 246$ )<sup>[2b]</sup>, und die Aufspaltungen der Signale zeigen, daß diese Kerne miteinander ( ${}^1J_{\text{C},\text{H}} = 121$  Hz), mit dem Wolframzentrum ( ${}^1J_{\text{C},\text{W}} = 173$ ,  ${}^1J_{\text{H},\text{W}} = 67$  Hz) und dem Phosphoratom gekoppelt sind. Jedoch sind die Kopplungen innerhalb der WCH-Einheit kleiner als die entsprechender einfacher Methyldin-Komplexe ( ${}^1J_{\text{C},\text{H}} = 130\text{--}150$ ,  ${}^1J_{\text{C},\text{W}} = 192\text{--}289$ ,  ${}^2J_{\text{H},\text{W}} = 79.6\text{--}90$  Hz)<sup>[2\text{--}4]</sup> und die der Lewis-Säure-Addukte  $[\text{W}(\text{CH} \cdot \text{AlMe}_3)(\text{PMMe}_3)_3\text{Cl}]$  und  $[\text{W}(\text{CH} \cdot \text{AlMe}_2\text{Cl})(\text{PMMe}_3)_3\text{Cl}]$  ( ${}^1J_{\text{C},\text{H}} = 129.4$  bzw.  $144.0$ ,  ${}^2J_{\text{H},\text{W}} = 83.5$  bzw.  $81.6$  Hz)<sup>[2c]</sup>. In der Tat ist  ${}^1J_{\text{C},\text{H}}$  von **1** genauso groß wie der entsprechende Wert des verzerrten Methyldin-Komplexes  $[\text{W}(\text{CH}_2)(\text{PMMe}_3)_4\text{I}](\text{OTf})$ <sup>[2c]</sup>. Diese Daten legen nahe, daß die elektronische Struktur der zentralen  $\text{W} \equiv \text{C} - \text{H}$ -Einheit von **1** von der bekannter Methyldin-Komplexe abweicht; die Unterschiede zwischen **1** und anderen Verbindungen des Typs  $[\text{W}(\text{CH})\text{L}_4\text{X}]$  können direkt auf die starken Donoreigenschaften des *n*-Butyl-Liganden in **1** zurückgeführt werden.

Die Struktur von **1** im Kristall wurde durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt (Abb. 1)<sup>[10]</sup>. Sie ähnelt zwar qualitativ der anderer *trans*-[M(CR)<sub>4</sub>]-Komplexe<sup>[1a, c, d]</sup>, doch bestehen in zweierlei Hinsicht Unterschiede. Erstens sind

thylidin-Ligand in **1** deutlich abgewinkelt ( $\neq W \equiv C - H = 162.3(39)^\circ$ )<sup>[12]</sup>. Dies ist recht überraschend, sind doch die  $M \equiv C - R$ -Bindungswinkel von 70 der 75 strukturell charakterisierten Alkylidin-Komplexe größer als  $170^\circ$ ; die Winkelung in **1** ist die stärkste bisher beobachtete<sup>[1a, c, d]</sup>. Bemerkenswerterweise ähnelt der Methylidin-Bindungswinkel in **1** dem in **2** ( $163.8(44)^\circ$ ) (Schema 1)<sup>[6]</sup>. Das Abknicken der Methylidin-Einheit in **2** wurde als Ergebnis der Wechselwirkung zwischen dem Methylidin-Liganden und dem Aluminiumzentrum interpretiert.



Schema 1. Wichtige Strukturdaten von **1** und **2** im Vergleich.

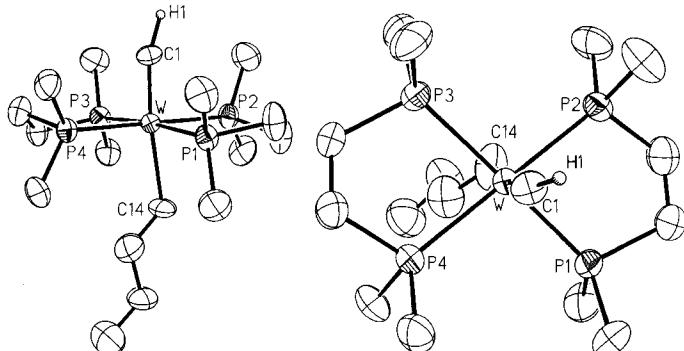
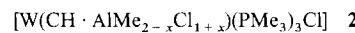


Abb. 1. Zwei Ansichten der Struktur von 1 im Kristall. Alle Wasserstoffatome außer H1 wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Alle Nichtwasserstoffatome sind durch thermische Ellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) wiedergegeben, das Wasserstoffatom als Kugel mit willkürlichen Radius. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W-C1 1.827(5), C1-H1 1.137(73), W-P1 2.436(2), W-P2 2.448(1), W-P3 2.452(2), W-P4 2.452(1), W-C14 2.405(6); W-C1-H1 162.3(39), C1-W-C14 172.6(2), C1-W-P1 90.5(2), C1-W-P2 90.9(2), C1-W-P3 94.2(2), C1-W-P4 89.0(2), C14-W-P1 87.5(2), C14-W-P2 81.8(2), C14-W-P3 87.9(2), C14-W-P4 98.3(2), P1-W-P2 80.9(1), P2-W-P3 99.3(1), P3-W-P4 80.9(1), P4-W-P1 98.9(1).

die Bindungslängen  $W\equiv C$  und  $W-C$  mit 1.827(5) bzw. 2.405(6) Å länger als erwartet (vgl.  $d(W\equiv C) = 1.796(11)$  Å in  $[W(CPh)(dmpe)_2Br]$  und  $d(W-C) = 2.258(8)$  Å in  $[W(C_7Bu)(CH_7Bu)(CH_2C_7Bu)(dmpe)]^{[7, 11]}$ ), da der *trans*-Einfluß sowohl des Methylidin- als auch des *n*-Butyl-Liganden sehr stark ist. Der zuvor erwähnte  $W\equiv C$ -Abstand liegt zwar nicht außerhalb des Bereichs bekannter  $W\equiv C$ -Abstände, er scheint jedoch länger zu sein als der im nicht-stöchiometrisch zusammengesetzten Lewis-Säure-Addukt 2



( $x \approx 0.18$ ,  $d(W \equiv C) = 1.807(6) \text{ \AA}$ )<sup>[6]</sup> und ist etwa genauso lang wie der entsprechende Abstand im Methylidin-Komplex  $[W(CH_2)(PMe_3)_4]I(OTf)$  ( $1.83(2) \text{ \AA}$ )<sup>[5c]</sup>. Zweitens, und das ist noch weitaus bemerkenswerter, ist der Me-

Mehrere Erklärungen bieten sich für das Abknicken des Methylidin-Liganden in **1** an. Die erste stützt sich auf die Kopf-an-Kopf-Anordnung von **1** im Kristall (Abb. 2). In

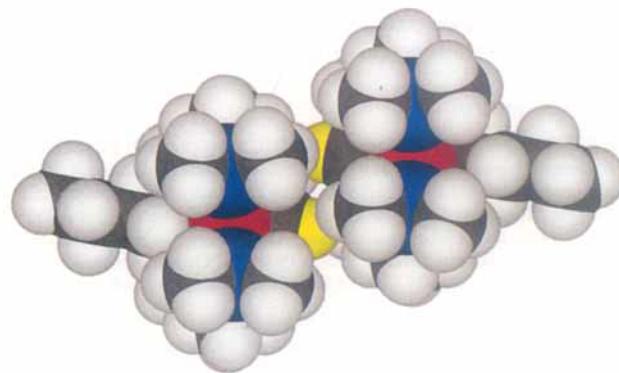


Abb. 2. Kalottenmodell der Kopf-an-Kopf-Anordnung von zwei Molekülen I im Kristall. Die Wasserstoffatome der Methylidin-Liganden sind gelb markiert. Ausgewählte intermolekulare Abstände [Å] und Winkel [°] zwischen den Methylidin-Liganden:  $d(WC \cdots CW) = 3.577$ ,  $d(WCH \cdots CW) = 3.023$ ,  $d(WCH \cdots HCW) = 2.842$ ,  $\alpha (W \equiv C \cdots C) = 139.0$ .

diesem Dimer, das um ein kristallographisches Inversionszentrum angeordnet ist, sind die Methylidin-Liganden und die Methylgruppen der dmpe-Liganden beträchtlich ineinander verzahnt; die intermolekularen Abstände zwischen den Methylidin-Liganden ( $d(W\equiv C \cdots C\equiv W) = 3.58$ ,  $d(W\equiv C-H \cdots C\equiv W) = 3.02$ ,  $d(W\equiv C-H \cdots H-C\equiv W) = 2.84 \text{ \AA}$ ) sind um  $0.2\text{--}0.4 \text{ \AA}$  länger als die Summe der dazugehörigen van-der-Waals-Radien ( $2r_C = 3.4$ ,  $r_C + r_H = 2.9$ ,  $2r_H = 2.4 \text{ \AA}$ ). Es ist wohlbekannt, daß die Kraftkonstanten für ein Abknicken einer  $C\equiv C-H$ -Einheit klein im Vergleich mit denen für  $C=C-H$ - und  $C-C-H$ -Gruppen sind<sup>[13]</sup>; falls dies auch für eine  $W\equiv C-H$ -Einheit zutrifft, so könnte das Abknicken des Methylidin-Liganden einfach auf Packungseffekte und speziell auf den Methylidin-Liganden des Nachbarmoleküls zurückzuführen sein. Gegen diese Möglichkeit

spricht jedoch, daß das Abknicken des Methylidin-Liganden sogar engere van-der-Waals-Kontakte für H1 an anderer Stelle zur Folge hat ( $d(H1 \cdots H(dmpe)) = 2.41, 2.42, 2.68 \text{ \AA}$ ); falls das Vermeiden derartiger Kontakte der einzige strukturbestimmende Faktor wäre, müßte die Abwinklung geringer sein.

Eine zweite Möglichkeit wäre, daß der Methylidin-Ligand in **1** von Natur aus gewinkelt ist. Eine ab-initio-Studie am hypothetischen Ion  $[\text{Cr}(\text{CH})(\text{CO})_5]^+$ , die sich speziell mit dem Problem der Abwinklung des Methylidin-Liganden befaßte, kam zu dem Ergebnis, daß eine lineare Anordnung die stabilste ist<sup>[14]</sup>. Ein Unterschied besteht jedoch zwischen den  $\text{M} \equiv \text{C}$ - $\pi$ -Orbitalen in **1** und in  $[\text{Cr}(\text{CH})(\text{CO})_5]^+$ : Die von **1** sind aufgrund der von den dmpe-Liganden auferlegten  $C_{2v}$ -Symmetrie nicht entartet ( $\times \text{PWP} \approx 81$  und  $99^\circ$  innerhalb bzw. zwischen den dmpe-Liganden). Rechnungen von Hall et al. weisen darauf hin, daß die geringfügige (um  $3^\circ$ ), auf Kristallpackungseffekten beruhende Verdrillung der Ethyldin-Methylgruppe in  $[\text{Cr}(\text{CMe})(\text{CO})_4\text{Cl}]$  verantwortlich ist für die stark differierenden Cr-CO-Bindungslängen dieser Verbindung ( $\Delta d(\text{Cr-C}) = 0.056 \text{ \AA}$ )<sup>[15]</sup>; umgekehrt scheint es möglich, daß die Inäquivalenz der  $\text{W} \equiv \text{C}$ - $\pi$ -Orbitale, die von der Asymmetrie der dmpe-Liganden herröhrt, letztlich zur Abwinklung der C-H-Bindung führt. Alternativ dazu könnte die  $\text{W} \equiv \text{C}$ -H-Einheit auch aufgrund elektronischer Einflüsse des *trans*-n-Butyl-Liganden abgewinkelt sein.

Die C-H-Kopplungskonstanten von Methylidin-Liganden sind um etwa 100 Hz kleiner als die von Alkinen, was darauf hindeutet, daß an den Methylidin-C-H-Bindungen jeweils ein Hybridorbital des dreifach gebundenen Kohlenstoffatoms beteiligt ist, das einen stärkeren p-Charakter hat als ein sp-Hybridorbital<sup>[14]</sup>. Die Methylidin-C-H-Kopplungskonstante von **1** ist sogar noch kleiner, was einen noch stärkeren p-Charakter des an der C-H-Bindung beteiligten Hybridorbitals nahelegt. Eine Bindungsbeschreibung, die von einem  $\text{sp}^2$ -Hybridorbital des mehrfach gebundenen Kohlenstoffatoms ausgeht, ist ganz sicher ungeeignet; das Abknicken der Methylidin-Liganden könnte jedoch einen partiellen Doppelbindungscharakter der  $\text{W} \equiv \text{C}$ -Bindung widerspiegeln, der von einer Umhybridisierung als Reaktion auf den starken  $\sigma$ -Donor-Einfluß des *trans*-ständigen n-Butyl-Liganden herröhrt; dies ist in Einklang mit der verlängerten  $\text{W} \equiv \text{C}$ -Bindung.

Schließlich ist es auch instruktiv, die Struktur von **1** im Kontext der vielfältigen C-C-Bindungsknüpfungsreaktionen zu betrachten, zu denen Alkylidin-Komplexe in der Lage sind. Diese reagieren mit Alkinen zu Metallacyclobutadienen, Metallatetrahedranen und Cyclopentadienylmetall-Komplexen sowie zu Produkten von Alkin-Polymerisations- und Metathesereaktionen<sup>[1a–e]</sup>. Darüber hinaus kennt man von Bis(alkylidin)-Komplexen auch intramolekulare Alkylidin-Alkylidin-Kupplungsreaktionen<sup>[16, 17]</sup>, die ein Schlüsselschritt bei der reduktiven Kupplung von Kohlenmonoxid sind<sup>[16, 18]</sup>. Sieht man einmal von elektronischen Faktoren ab, so scheint es vernünftig zu sein, anzunehmen, daß diese Reaktionen leichter mit Methylidin- als mit Alkylidin-Komplexen ablaufen, da die sterischen Ansprüche des Methylidin-Liganden minimal sind. In Einklang mit dieser Hypothese ist eine kürzlich von Templeton et al. gemachte Beobachtung, wonach  $[\text{Tp}'\text{M}(\text{CH})(\text{CO})_2]$  ( $\text{M} = \text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ;  $\text{Tp}' = \text{HB}(3,4\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)_3$ ) spontan zum präzedenzlosen, Vinyliden-verbrückten Komplex  $[\{\text{Tp}'\text{M}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-CCH}_2)]$  dimerisiert<sup>[14]</sup>. Damit ergibt sich die faszinierende Möglichkeit, daß die Kopf-an-Kopf-Anordnung und die Abwinklung der C-H-Bindungen in **1** dem frühen Stadium einer intermolekularen Methylidin-Methylidin-Kupplung entsprechen, wobei abstoßende sterische Wechselwirkungen

zwischen den dmpe-Liganden eine Weiterreaktion verhindern.

Eingegangen am 3. Juli 1992,  
veränderte Fassung am 8. Februar 1993 [Z 5448]

- [1] a) A. Mayr, H. Hoffmeister, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 227; b) A. Mayr, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, *10*, 227; c) H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH Publishers, New York, **1988**; d) W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**; e) H. P. Kim, R. J. Angelici, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 51; f) M. A. Gallop, W. R. Roper, *ibid.* **1986**, *25*, 121.
- [2] a) P. R. Sharp, S. J. Holmes, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 965; b) S. J. Holmes, D. N. Clark, H. W. Turner, R. R. Schrock, *ibid.* **1982**, *104*, 6322; c) S. J. Holmes, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *Organometallics* **1984**, *3*, 476.
- [3] M. H. Chisholm, K. Folting, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6794.
- [4] G. M. Jamison, A. E. Bruce, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5057.
- [5] a) S. J. Holmes, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4599; b) M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4119; c) M. R. Churchill, H. J. Wasserman, S. J. Holmes, R. R. Schrock, *Organometallics* **1982**, *1*, 766; d) A. J. Schultz, J. M. Williams, R. R. Schrock, S. J. Holmes, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40*, 590.
- [6] M. R. Churchill, A. L. Rheingold, H. J. Wasserman, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3392.
- [7] J. Manna, T. M. Gilbert, R. F. Dallinger, S. J. Geib, M. D. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5870.
- [8] Hergestellt aus  $[\text{W}(\text{CH})(\text{dmpe})_2\text{Cl}]$ , wobei ähnlich wie im Falle von  $[\text{W}(\text{CH})(\text{PMe}_3)_4(\text{OTf})]$  vorgegangen wurde [2c].
- [9] NMR-Daten für **1** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $J$  in Hz).  $^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz):  $\delta = 6.01$  (quin,  $^2J(\text{H},\text{H}) = 67$ ,  $^3J(\text{H},\text{P}) = 4.1$ , 1H;  $\text{W} \equiv \text{CH}$ ), 1.66 (br., 12H;  $\text{PCH}_3$ ), 1.51 (m, 4H;  $\text{PCH}_2$ ), 1.37 (br., 12H;  $\text{PCH}_3$ ), 1.33 (m, 4H;  $\text{PCH}_2$ ), 1.40 (m, 2H;  $\text{WCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.13 (m, 2H;  $\text{WCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.06 (t, 3H;  $\text{WCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $-1.19$  (m, 2H;  $\text{WCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.46 MHz); Zuordnung durch Vergleich mit  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten):  $\delta = 244.9$  (d quin,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 121$ ,  $^1J(\text{C},\text{W}) = 173$ ,  $^2J(\text{C},\text{P}) = 13.4$ ;  $\text{W} \equiv \text{CH}$ ), 40.9 (t quin,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 117$ ,  $^3J(\text{C},\text{P}) = 5.6$ ;  $\text{WCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 35.2 (m;  $\text{PCH}_2$ ), 33.5 (t,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 125$ ;  $\text{WCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 29.0 (m;  $\text{PCH}_3$ ), 15.9 (m;  $\text{PCH}_3$ ), 14.2 (q,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 123$ ;  $\text{WCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.97 (t quin,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 117$ ,  $^2J(\text{C},\text{P}) = 8.0$ ;  $\text{WCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.49 MHz):  $\delta = 21.5$  (s,  $^1J(\text{P},\text{W}) = 271$ ). Korrekte C,H-Analyse.
- [10] Kristalldaten für  $\text{C}_{17}\text{H}_{42}\text{P}_4\text{W}$ : Triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.198(2)$ ,  $b = 9.337(2)$ ,  $c = 15.084(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 82.55(2)$ ,  $\beta = 82.35(2)$ ,  $\gamma = 72.75(2)^\circ$ ,  $V = 1220.6(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.508 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 49.91 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = 224 \text{ K}$ . Strukturlösung mit Direkten Methoden; alle 3421 gemessenen Reflexe ( $4^\circ < 2\theta < 46^\circ$ ) wurden zur Verfeinerung benutzt. Eine semiempirische Absorptionskorrektur (XABS) und eine Extinktionskorrektur wurden durchgeführt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden lokalisiert und anisotrop verfeinert. Das Methylidin-Wasserstoffatom H1 erschien als ausgeprägtes Maximum in der Differenz-Fourier-Karte ( $\Delta\rho = 0.58 \text{ \AA}^{-3}$ ,  $\delta(\rho)$  (Durchschnitt) =  $0.20 \text{ e\AA}^{-3}$ ) und wurde isotrop verfeinert ( $U = 0.110(27) \text{ \AA}^2$ ). In der Differenz-Fourier-Karte treten zwar noch höhere Peaks als der für H1 auf, doch liegen diese in der Nähe des Wolframzentrums ( $d < 1.14 \text{ \AA}$ ) und können deshalb dem Rauschen in der Nähe dieses Atoms zugeordnet werden; in einem Fall war eine leichte Fehlordnung innerhalb des nBu-Liganden (in der Nähe von C15) die Ursache. Daher und aufgrund des Ganges der Verfeinerung für H1 glauben wir, daß der H1-Peak kein Artefakt ist. Alle anderen Wasserstoffatomepositionen wurden berechnet.  $R_F = 0.0298$ ,  $R_{\text{wp}} = 0.0341$ ,  $\text{GOF} = 0.94$ . Daten/Parameter-Verhältnis 16.8:1. Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] M. R. Churchill, W. J. Youngs, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2454.
- [12] Nach Abschluß dieser Arbeiten berichteten wir über den Komplex  $[\text{W}(\text{CH})(\text{dmpe})_2(\text{CCSiMe}_3)]$  (J. Manna, S. J. Geib, M. D. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9199), der offensichtlich ebenfalls einen gewinkelten Methylidin-Liganden ( $\times \langle \text{W} \equiv \text{C} \text{-H} \rangle = 164.4(55)$ ) enthält. In diesem Fall ist jedoch die Abweichung von der Linearität statistisch nicht so signifikant wie bei **1**. Diese Ergebnisse sollen durch Neutronenbeugungsuntersuchungen bestätigt werden.
- [13] E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, **1955**, S. 176.
- [14] J. Ushio, H. Nakatsuji, T. Yonezawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5892.
- [15] A. A. Low, M. B. Hall, *Organometallics* **1990**, *9*, 701.
- [16] A. Mayr, C. M. Bastos, *Prog. Inorg. Chem.* **1992**, *40*, 1.
- [17] A. C. Filippou, W. Grünleitner, C. Völkl, P. Kiprof, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *103*, 1188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1167; H. G. Alt, *ibid.* **1991**, *103*, 1139 bzw. **1991**, *30*, 1119, zit. Lit.
- [18] R. N. Vrtis, S. J. Lippard, *Isr. J. Chem.* **1990**, *30*, 331.