

Kohlehydrierung einmal anders:  
Nicht nur  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  entstehen bei der Laserbestrahlung von Ruß-Suspensionen in Wasser, sondern auch die Kohlenwasserstoffe Methan, Acetylen, Ethylen und Ethan (siehe S. 167).

Die metallorganische Chemie von  
[W<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>tBu)<sub>8</sub>] \*\*

Malcolm H. Chisholm,\* Kirsten Folting,  
Matthew A. Lynn, William E. Streib und  
Darin B. Tiedtke

Professor Walter Siebert zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Dreifachbindung in [W<sub>2</sub>(OR)<sub>8</sub>]-Verbindungen eröffnet eine umfangreiche metallorganische und Koordinationschemie.<sup>[1]</sup> Mit der jetzt gelungenen Herstellung von [W<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>tBu)<sub>8</sub>]<sup>[2]</sup> konnten wir nun auch die Chemie der d<sup>2</sup>-d<sup>2</sup>-(W=W)<sup>8+</sup>-Einheit untersuchen und berichten hier über einige erste Ergebnisse. Diese sind sowohl für sich allein als auch im Vergleich mit der schon bekannten Chemie der [W<sub>2</sub>(OR)<sub>8</sub>]-Komplexe und anderer Spezies mit M=M-Bindung wie „Os<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>“<sup>[3]</sup> und [Cp<sub>2</sub>\*Re<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]<sup>[4]</sup> interessant. Einige der im weiteren beschriebenen Ergebnisse sind in Schema 1 zusammengefaßt. Die neuen Verbindungen wurden vollständig charakterisiert, auch wenn im Text und in den Fußnoten nur ausgewählte Daten vorgestellt werden.

[W<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>tBu)<sub>8</sub>] ist im festen Zustand ein Polymer mit Alkoxid-verbrückten (W=W)<sup>8+</sup>-Einheiten, das unlöslich in Kohlenwasserstoffen,<sup>[2]</sup> aber gut löslich in Gegenwart einer Lewis-Base wie Pyridin (py) unter Bildung von [W<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>tBu)<sub>8</sub>](py) ist. Wenn man eine Suspension von [W<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>tBu)<sub>8</sub>]<sub>n</sub> in Toluol mit KH in Gegenwart von [18]Krone-6 reagieren läßt, entsteht das Anion [W<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>tBu)<sub>8</sub>(μ-H)]<sup>-</sup> (<sup>1</sup>H-NMR: δ = 9.8 (W<sub>2</sub>/μ-H), <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W, H) = 119 Hz, I = 24%).

Die Addition von Ethin an [W<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>tBu)<sub>8</sub>]<sub>n</sub> in Toluol liefert das 1:1-Addukt **1**, dessen Struktur in Abbildung 1 dargestellt

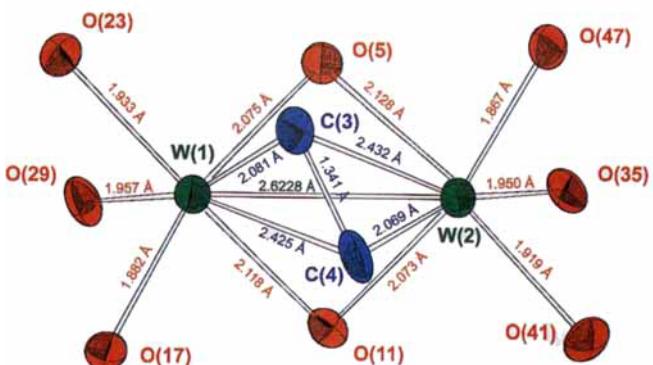
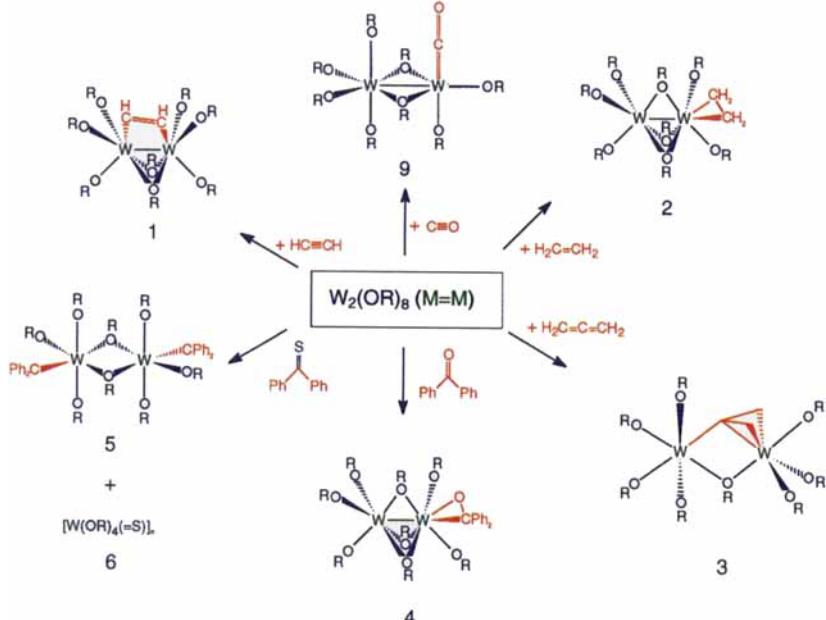


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der zentralen W<sub>2</sub>(O<sub>8</sub>)(μ-C<sub>2</sub>)-Einheit von [W<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>tBu)<sub>8</sub>(μ-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)] zur Verdeutlichung der pseudoflächenverknüpften Bisoktaedergeometrie und der schrägliegenden μ-Ethin-Einheit. Die Standardabweichungen für die angegebenen Abstände [Å] betragen (3) in der letzten Stelle.

ist.<sup>[5]</sup> Diese Festkörperstruktur ist eines der wenigen Beispiele für die einer metallorganischen Verbindung mit verbrückendem Alkinliganden, der weder senkrecht noch parallel zur M-M-Bindung angeordnet ist.<sup>[6]</sup> Analog zu „Os<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>“ hätten wir eine parallele Ausrichtung erwarten müssen, also ein Dimetallacyclobuten. Tatsächlich führen einfache EHMO- und Fenske-Hall-Rechnungen an [W<sub>2</sub>(OH)<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)] mit dem W<sub>2</sub>(OH)<sub>8</sub>-Grundgerüst der experimentell bestimmten Struktur zum Ergebnis, daß nach der Summe der Energien in den besetzten Orbitalen, die von Calhorda und Hoffmann zur Erklärung der Bindungsverhältnisse im Modellkomplex [W<sub>2</sub>(NH)<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> herangezogen wurde, die parallele Anordnung favorisiert ist.<sup>[7]</sup> Jedoch ergeben ab-initio-Rechnungen<sup>[8]</sup> mit Gaussian 92 RHF für [W<sub>2</sub>(OH)<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)] eine optimierte Geometrie, in der der C-C-Vektor einen Winkel von 67° mit der W-W-Achse bildet, was gut mit der festgestellten Struktur übereinstimmt. Rechnungen mit der Fenske-Hall-Methode zufolge ist die HOMO-LUMO-Lücke bei einem Diederwinkel von etwa 50° am größten. Daraus ergibt sich, daß die bestimmte Struktur aus einer Jahn-Teller-Verzerrung zweiter Ordnung resultiert. Über Details der Rechnungen werden wir an anderer Stelle berichten. Die Ursache für die Abweichung des μ-Ethins von der parallelen oder senkrechten Ausrichtung ist wahrscheinlich eher elektronischer als sterischer Natur (durch die Alkoxidliganden), obwohl die Energiehyperfläche recht eben ist. Dies wird dadurch experimentell bestätigt, daß die Ethin-Kohlenstoffatome des <sup>13</sup>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Isotopomers – auch bei -80 °C in [D<sub>8</sub>]Toluol – nur eine <sup>183</sup>W-<sup>13</sup>C-Kopplungskonstante im <sup>13</sup>C(<sup>1</sup>H)-NNR-Spektrum aufweisen (δ = 191, <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W, <sup>13</sup>C) = 57 Hz, I = 25%). Wir können daher experimentell nicht zwischen einer schnellen Umwandlung zwischen zwei Alkin-Isomeren (μ-senkrecht/μ-parallel) und einem dynamischen Prozeß, in dem das schräg orientierte μ-Alkin um eine symmetrische μ-senkrecht-Position oszilliert, unterscheiden.

[W<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>tBu)<sub>8</sub>]<sub>n</sub> reagiert mit Ethen in Toluol zu einer grünen Lösung und einem ebenfalls grünen kristallinen Festkörper. Wir konnten noch keine Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, doch lassen die NMR-Daten wenig Zweifel daran, daß es sich um das 1:1-Addukt [W<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>tBu)<sub>8</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] **2** handelt. Im Unterschied zur



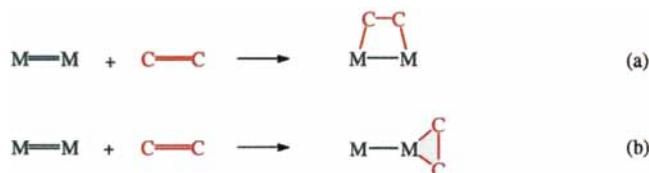
Schema 1. Reaktionen von [W<sub>2</sub>(OR)<sub>8</sub>]. R = CH<sub>2</sub>tBu.

[\*] Prof. M. H. Chisholm, Dr. K. Folting, M. A. Lynn, Dr. W. E. Streib, D. B. Tiedtke

Department of Chemistry and Molecular Structure Center, Indiana University Bloomington, IN 47405 (USA)  
Telefax: Int. +812/855-7148  
E-mail: chisholm@indiana.edu

\*\* Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert. Wir danken Dr. Theodore A. Budzichowski und Dr. Nadine E. Gruhn für hilfreiche Diskussionen. D. B. T. dankt General Electric und M. H. C. der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für Stipendien.

Struktur des Dimetallacyclobutans aus „Os<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>“ und Ethen<sup>[3]</sup> kann man die Struktur von **2** als flächenverknüpften Bisoktaeder beschreiben, in dem die  $\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4$ -Einheit eine terminale Position besetzt. Die Addition verläuft also nach Gleichung (b) und nicht nach Gleichung (a). Wegen der acht nicht-



äquivalenten OCH<sub>2</sub>tBu-Liganden in **2** treten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sechzehn Dubletts im OCH<sub>2</sub>-Bereich und im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum acht OCH<sub>2</sub>-Signale auf. Der  $\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4$ -Ligand liefert im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum vier Multipletts, während das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der mit <sup>13</sup>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> markierten Verbindung zwei Signale für nichtäquivalente Kohlenstoffatome bei  $\delta = 55$  bzw. 65 mit  $^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C}) = 31$  Hz zeigt. Diese C-C-Kopplungskonstante ist signifikant kleiner als die des freien Ethens mit 67 Hz und spricht daher deutlich für die Bildung eines Metallacyclopans durch Koordination des Ethens. Dabei wird die W-W-Bindung oxidiert. Die bezüglich der NMR-Zeitskala starre Struktur resultiert daraus, daß die M-M- und die M-d $\pi$ -C<sub>2</sub> $\pi^*$ -Bindung, die unterschiedliche Metall-t<sub>2g</sub>-Orbitale nutzen, konkurrieren.

Allen bildet mit [W<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>tBu)<sub>8</sub>]<sub>n</sub> das 1:1-Addukt [W<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>tBu)<sub>8</sub>( $\mu$ - $\eta^1, \eta^3\text{-C}_3\text{H}_4)] 3, von dem wir aus Petrolether orangefarbene Kristalle erhielten.<sup>[5]</sup> Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 2 dargestellt. Die W(1)-Umgebung ist oktaedrisch, während man die von W(2) eher als verzerrte trigonale Bipyramide beschreiben muß, in der die  $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4$ -Einheit so auf einem der äquatorialen Plätzen liegt, daß sich die Methylen-C-Atome geringfügig oberhalb der trigonalen Ebene befinden. Die orangefarbenen Kristalle lösen sich in Kohlenwasserstoffen unter Bildung einer grünen Lösung mit sehr komplexen NMR-Daten, die mit der in Abbildung 2 gezeigten Struktur nicht konsistent sind. Das 1:1-Allen-Addukt **3** muß also mit einem anderen Isomer (oder mehreren) im Gleichgewicht stehen, von$

denen eines vermutlich eine zu der des oben beschriebenen  $\eta^2$ -Ethin-Addukts analoge Struktur hat.

Aus der Reaktion von Benzophenon mit [W<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>tBu)<sub>8</sub>]<sub>n</sub> erhielten wir das 1:1-Addukt **4**, für das wir anhand von spektroskopischen Daten eine Struktur vorschlagen, die der des vollständig charakterisierten [W<sub>2</sub>(O-c-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)<sub>8</sub>( $\eta^2\text{-OC}_5\text{H}_8)]<sup>[9]</sup> entspricht. Im besonderen gibt es in **4** acht nichtäquivalente OCH<sub>2</sub>tBu-Liganden, und ein  $\eta^2\text{-O}^{13}\text{CPh}_2$ -Signal tritt bei  $\delta = 100$  mit  $^1J(^{183}\text{W}, ^{13}\text{C}) = 47$  Hz ( $I = 14\%$ ) auf.$

Bei der analogen Reaktion mit Thiobenzophenon wird die C-S-Bindung spontan unter Bildung von [{W=CPh<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>tBu)<sub>3</sub>( $\mu$ -OCH<sub>2</sub>tBu)}<sub>2</sub>] **5** und [{W=S(OCH<sub>2</sub>tBu)<sub>4</sub>}<sub>n</sub>] **6** gespalten. Die Anwesenheit von terminalem Alkylen wird dadurch bewiesen, daß bei der Reaktion mit Ph<sub>2</sub><sup>13</sup>C=S [W= <sup>13</sup>CPh<sub>2</sub>] mit  $\delta = 261$  ( $^1J(^{183}\text{W}, ^{13}\text{C}) = 259$  Hz,  $I = 14\%$ ) entsteht. Der Komplex **5** hat die Struktur eines kantenverknüpften Bisoktaeders. Die Addition von EtOH führt zum Ethoxid-Komplex [{W=CPh<sub>2</sub>(OEt)<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>tBu)( $\mu$ -OEt)}], der kristallographisch charakterisiert wurde<sup>[5]</sup> und die gleiche Struktur hat. Zwar ist die Struktur von [W=S(OtBu)<sub>4</sub>] bekannt,<sup>[10]</sup> doch versuchten wir, **6** auch aus [W<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>tBu)<sub>8</sub>]<sub>n</sub> und elementarem Schwefel herzustellen. Neben **6**, das bei der Reaktion in Petrolether tatsächlich entsteht, erhielten wir ein Zwischenprodukt dieser Reaktion, das blaue [W<sub>2</sub>( $\mu$ -S)(OCH<sub>2</sub>tBu)<sub>8</sub>] **7**, das identifiziert und kristallographisch charakterisiert wurde (Abb. 3). Die Struktur von **7** kann man als flächenverknüpftes Bisoktaeder mit einer symmetrischen W-S-Brücke und einer W-W-Einfachbindung (2.628 Å) beschreiben.

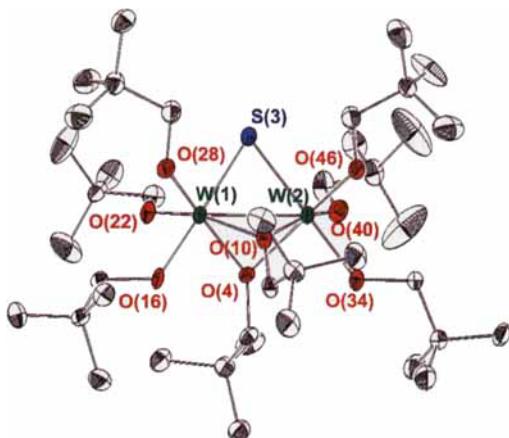


Abb. 3. ORTEP-Darstellung des [W<sub>2</sub>( $\mu$ -S)(OCH<sub>2</sub>tBu)<sub>8</sub>]-Moleküls mit dem flächenverknüpften W<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S-Kern. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [ $^\circ$ ]: W(1)-W(2) 2.628(1), W(1)-S(3) 2.356(2), W(2)-S(3) 2.355(2); W(1)-S(3)-W(2) 67.82(5).

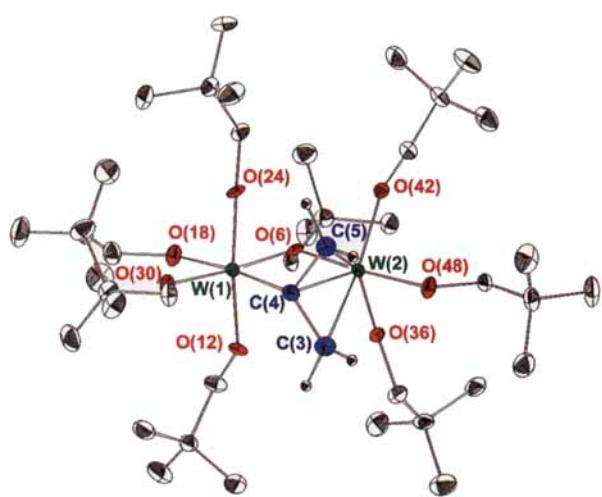
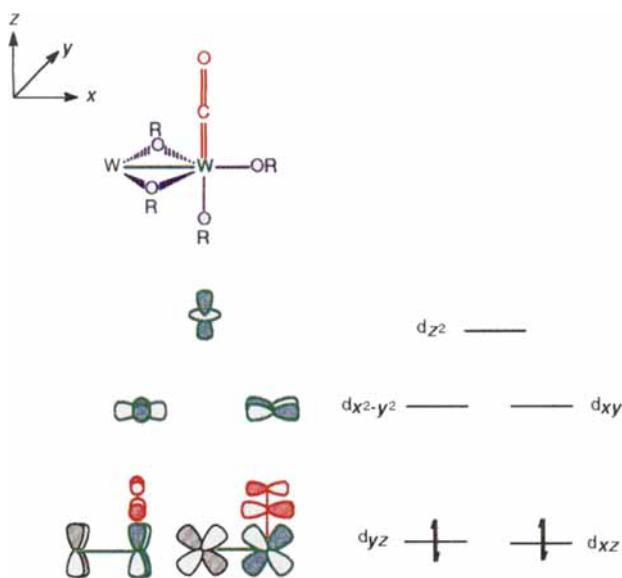


Abb. 2. ORTEP-Darstellung des [W<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>tBu)<sub>8</sub>( $\mu$ - $\eta^1, \eta^3\text{-C}_3\text{H}_4)]-Moleküls zur Verdeutlichung der pseudo-oktaedrischen Geometrie an W(1) und der pseudo-trigonal-bipyramidalen Geometrie an W(2) (O(6)-W(2)-O(48) = 167.4(2) $^\circ$ ). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [ $^\circ$ ]: W(1)-W(2) 2.97(1), W(1)-C(4) 2.11(1), W(2)-C(4) 2.25(1), W(2)-C(3) 2.35(1), W(2)-C(5) 2.27(1); C(3)-C(4)-C(5) 108.7(6).$

Das O-Analogon von **7**, [W<sub>2</sub>( $\mu$ -O)(OCH<sub>2</sub>tBu)<sub>8</sub>] **8**, wurde als in Petrolether löslicher kristalliner, purpurfarbener Festkörper aus [W<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>tBu)<sub>8</sub>] und Pyridin-N-oxid in Toluol erhalten.<sup>[5]</sup> Der W-W-Abstand von 2.55 Å in **8** ist deutlich kürzer als der in **7**, da die W- $\mu$ -O-Abstände (im Mittel 1.95(1) Å) viel kürzer sind als die W- $\mu$ -S-Abstände (im Mittel 2.35(1) Å). Bei der Reaktion von **8** mit O<sub>2</sub> entsteht [W=O(OCH<sub>2</sub>tBu)<sub>4</sub>].

[W<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>tBu)<sub>8</sub>]<sub>n</sub> und Kohlenmonoxid reagieren in Petrolether zum 1:1-Addukt **9**. Wir schlagen für diese Verbindung die in Schema 1 gezeigte Struktur und das in Schema 2 dargestellte einfache Diagramm für die Orbitalwechselwirkungen vor. Die Bildung eines ketenartigen, terminalen Carbonyls ist für [W<sub>2</sub>(OR)<sub>6</sub>]-Komplexe recht erstaunlich ( $\delta = 323$ , <sup>13</sup>CO,  $^1J(^{183}\text{W}, ^{13}\text{C}) = 220$  Hz,  $I = 14\%$ ;  $\tilde{\nu}(^{13}\text{CO}) = 1817$  cm<sup>-1</sup>). In der vorgeschlagenen Struktur für dieses Monocarbonyl-Addukt



können die Elektronen zwischen den beiden Wolframatomen so aufgeteilt werden, daß die Koordinationsphäre des W-Atoms mit dem CO-Liganden  $d^4$ -pseudo-trigonal bipyramidal ist. So ist, wie in Schema 2 vorgeschlagen, eine Rückbindung von den ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ )<sup>4</sup>-Orbitalen zum CO- $\pi^*$ -Orbital möglich, die sich darüber hinaus mit den formal leeren  $t_{2g}$ -Orbitalen gleicher Symmetrie des anderen Metallzentrums mischen können. Da wir den W-W-Abstand nicht kennen, können wir auch keine Aussage über die relative Stärke der W-d $\pi$ -W-d $\pi$ -Bindung machen.

Unsere ersten Untersuchungen der Chemie der W=W-Bindung in  $[W_2(OCH_2tBu)_8]$  eröffnen eine faszinierende Chemie, die sich deutlich sowohl von der anderer M=M-Komplexe<sup>[3, 4]</sup> als auch von der von Verbindungen mit  $d^3$ -d $^3$ -(W≡W)<sup>6+</sup>-Gruppen und Alkoxidliganden unterscheidet.<sup>[1]</sup>

## Experimentelles

1:  $2.25 \times 10^{-1}$  mmol Ethin wurden durch ein kalibriertes Gaszuleitungsrohr in eine Suspension von  $[W_2(OCH_2tBu)_8]$  (120 mg,  $1.13 \times 10^{-1}$  mmol) in 10 mL wasserfreies, entgastes Hexan bei  $-196^\circ\text{C}$  eingeleitet. Durch Umkristallisieren aus wasserfreiem, entgastem Toluol erhielten wir für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, dunkelrote Kristalle in 86% Ausbeute.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz,  $C_7D_8$ ,  $24^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 191$  ( $J(^{183}\text{W}, ^{13}\text{C}) = 56$  Hz (25%)).

2:  $1.03 \times 10^{-1}$  mmol Ethen wurden durch ein kalibriertes Gaszuleitungsrohr in eine Suspension von  $[W_2(OCH_2tBu)_8]$  (100 mg,  $9.39 \times 10^{-2}$  mmol) in 10 mL wasserfreies, entgastes Hexan bei  $-196^\circ\text{C}$  eingeleitet. Durch Umkristallisieren aus wasserfreiem, entgastem Toluol erhielten wir dunkelgrüne Kristalle in 78% Ausbeute.  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $C_7D_8$ ,  $-65^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 5.3 - 3.3$  (16 d, 1 H pro Dublett), 1.48 (9 H), 1.30 (9 H), 1.20 (9 H), 1.26 (9 H), 1.09 (18 H), 0.90 (9 H), 0.88 (9 H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz,  $C_7D_8$ ,  $-65^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 64.3, 55.1$  ( $H_2\text{C}=\text{CH}_2$ ),  $^{1}J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C}) = 31$  Hz), 36.1, 35.3, 35.0, 34.7, 34.5, 34.4, 33.5, 33.3 ( $\text{CH}_2$ ), 28.5, 27.9, 27.7, 27.6, 27.5, 27.3, 26.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

3:  $1.29 \times 10^{-1}$  mmol Allen wurden durch ein kalibriertes Gaszuleitungsrohr in eine Suspension von  $[W_2(OCH_2tBu)_8]$  (125 mg,  $1.17 \times 10^{-1}$  mmol) in 10 mL wasserfreies, entgastes Hexan bei  $-196^\circ\text{C}$  eingeleitet. Beim Aufwärmen auf  $23^\circ\text{C}$  wurde die Lösung dunkelgrün. Aus Hexan kristallisierten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, blaßorangefarbene Kristalle in 82% Ausbeute.

4: 100 mg ( $9.39 \times 10^{-2}$  mmol)  $[W_2(OCH_2tBu)_8]$  und 34 mg ( $1.9 \times 10^{-1}$  mmol) Benzophenon wurden bei  $24^\circ\text{C}$  in 10 mL wasserfreiem, entgastem Hexan unter Bildung einer grünen Lösung gelöst. Aus  $\text{Et}_2\text{O}$  erhielten wir Kristalle in 79% Ausbeute.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz,  $C_7D_8$ ,  $24^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 100$  ( $\text{PhC(O)Ph}$ ),  $^{1}J(^{183}\text{W}, ^{13}\text{C}) = 47$  Hz (14%).

5 und 6: 150 mg ( $1.41 \times 10^{-1}$  mmol)  $[W_2(OCH_2tBu)_8]$  und 56 mg ( $2.8 \times 10^{-1}$  mmol) Thiobenzophenon wurden bei  $24^\circ\text{C}$  in 10 mL wasserfreiem, entgastem Hexan gelöst (braune Lösung).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz,  $C_7D_8$ ,  $24^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 263$  ( $\text{W=CPh}_2$ ),  $^{1}J(^{183}\text{W}, ^{13}\text{C}) = 259$  Hz (14%). 5 und 6 kokristallisierten aus Hexan. 6 wurde auch auf anderem Weg hergestellt<sup>[10]</sup> und spektroskopische identifiziert. Nach Zugabe

von Ethanol zu 5 bildete sich der gemischte Alkoxidkomplex  $\{[\text{W}=\text{CPh}_2(\text{OEt})_2(\text{OCH}_2t\text{Bu})(\mu-\text{OEt})_2]\}$ , der kristallographisch identifiziert wurde<sup>[5]</sup>.

7: 100 mg ( $9.39 \times 10^{-2}$  mmol)  $[W_2(OCH_2tBu)_8]$  und 3.0 mg ( $1.2 \times 10^{-2}$  mmol) elementarer Schwefel wurden bei  $24^\circ\text{C}$  in wasserfreiem, entgastem Hexan gelöst (braune Lösung). Aus Hexan kristallisierten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, blaßblaue Kristalle in 78% Ausbeute.

8: 120 mg ( $1.13 \times 10^{-1}$  mmol)  $[W_2(OCH_2tBu)_8]$  und 10.7 mg ( $1.13 \times 10^{-1}$  mmol) Pyridin-N-oxid wurden bei  $24^\circ\text{C}$  in 10 mL wasserfreiem, entgastem Toluol gelöst, was eine purpurfarbene Lösung ergab. Aus Toluol kristallisierten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, purpurfarbene Kristalle in 87% Ausbeute.

9:  $1.03 \times 10^{-1}$  mmol Kohlenmonoxid wurden durch ein kalibriertes Gaszuleitungsrohr in eine Suspension von  $[W_2(OCH_2tBu)_8]$  (100 mg,  $9.39 \times 10^{-2}$  mmol) in 10 mL wasserfreies, entgastes Hexan bei  $-196^\circ\text{C}$  eingeleitet. Durch Umkristallisieren aus wasserfreiem, entgastem  $\text{Et}_2\text{O}$  erhielten wir dunkelrote Kristalle in 81% Ausbeute.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz,  $C_7D_8$ ,  $-65^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 320$  ( $\text{CO}$ ),  $^{1}J(^{183}\text{W}, ^{13}\text{C}) = 227$  Hz (14%), 35.4, 35.1, 35.0, 34.8, 34.5, 34.1 ( $\text{CH}_2$ , 1:2:1:1:2), 28.0, 27.4, 27.2, 27.0, 26.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 1:1:2:2:2); IR:  $\tilde{\nu}(^{13}\text{CO}) = 1817$  cm $^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}(^{13}\text{C}^{18}\text{O}) = 1770$  cm $^{-1}$ .

Eingegangen am 2. Mai,  
veränderte Fassung am 9. Oktober 1996 [Z 9091]

**Stichworte:** Metallorganische Chemie · O-Liganden · S-Liganden · Wolfram

- [1] M. H. Chisholm, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1781.
- [2] T. A. Budzichowski, M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, W. E. Streib, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7428.
- [3] Das  $\text{Os}_2(\text{CO})_8$ -Templat bildet mit Alkinen  $\mu$ -parallele 1,2-Dimetallacyclobutene  $\text{Os}_2(\text{CO})_8(\mu-\text{C}_2\text{R}_2)$  (M. R. Burke, J. Takats, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *302*, C25) und mit Ethen das 1,2-Dimetallacyclobutan  $\text{Os}_2(\text{CO})_8(\mu-\text{C}_2\text{H}_4)$  (F. H. Grevels, W. E. Klötzlückner, F. Seils, K. Schaffner, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1995). J. Takats, *Polyhedron* **1988**, *7*, 931; R. M. Bullock, T. J. Hembre, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7868; R. T. Hembre, C. P. Scott, J. R. Norton, *ibid.* **1987**, *109*, 3468.
- [4] C. P. Casey, R. S. Carino, R. K. Hayashi, K. D. Schadetsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1617.
- [5] Kristallstrukturanalyse von 1:  $M_r = 1090.85$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/a$ ,  $a = 18.836(4)$ ,  $b = 11.518(2)$ ,  $c = 23.620(5)$  Å,  $\beta = 99.87(5)^\circ$ ,  $V = 5048.33$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.435$  g cm $^{-3}$ . Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (MULTAN78) und Fourier-Analysen gelöst. Die Lagen der Wolframatome wurden aus der ersten E-Karte erhalten. Die Lagen der restlichen Nichtwasserstoffatome wurden aus weiteren iterativen Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und anschließenden Differenz-Fourier-Rechnungen erhalten. Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten, festen Lagen einbezogen und ihre Temperaturfaktoren auf einen Wert von  $1 + U_{\text{iso}}$  des zugehörigen Kohlenstoffatoms gesetzt. Der  $R(F)$ -Wert betrug 0.0651 für die insgesamt 470 Variablen und 7250 beobachteten Reflexe. – Kristallstrukturanalyse von 3:  $M_r = 1104.88$ , triklin, Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$ ,  $a = 19.620(3)$ ,  $b = 18.252(3)$ ,  $c = 15.179(3)$  Å,  $\alpha = 92.20(2)$ ,  $\beta = 113.17(2)^\circ$ ,  $\gamma = 93.03(2)^\circ$ ,  $V = 5068.27$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.448$  g cm $^{-3}$ . Der  $R(F)$ -Wert betrug 0.0256 für die insgesamt 479 Variablen und 5856 beobachteten Reflexe, die in die Berechnung eingingen. – Kristallstrukturanalyse von  $\{[\text{W}=\text{CPh}_2(\text{OEt})_2(\text{OCH}_2t\text{Bu})(\mu-\text{OEt})_2]\}$ :  $M_r = 1329.06$ , triklin, Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$ ,  $a = 12.408(4)$ ,  $b = 13.295(4)$ ,  $c = 9.453(3)$  Å,  $\alpha = 93.86(2)$ ,  $\beta = 94.34(2)$ ,  $\gamma = 69.91(1)^\circ$ ,  $V = 1459.02$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.513$  g cm $^{-3}$ . Der  $R(F)$ -Wert betrug 0.0408 für die insgesamt 335 Variablen und die 4717 beobachteten Reflexe. – Kristallstrukturanalyse von 7:  $M_r = 1096.88$ , triklin, Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$ ,  $a = 14.755(6)$ ,  $b = 14.888(6)$ ,  $c = 12.172(5)$  Å,  $\alpha = 92.20(2)$ ,  $\beta = 113.17(2)^\circ$ ,  $\gamma = 113.17(2)^\circ$ ,  $V = 2449.60$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.487$  g cm $^{-3}$ . Der  $R(F)$ -Wert betrug 0.0294 für die insgesamt 461 Variablen und die 5524 beobachteten Reflexe. – Kristallstrukturanalyse von 8:  $M_r = 1080.81$ , triklin, Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$ ,  $a = 12.221(1)$ ,  $b = 19.820(2)$ ,  $c = 11.593(1)$  Å,  $\alpha = 91.56(1)$ ,  $\beta = 111.49(1)$ ,  $\gamma = 72.05(1)^\circ$ ,  $V = 2474.00$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.451$  g cm $^{-3}$ . Der  $R(F)$ -Wert betrug 0.0228 für die insgesamt 461 Variablen und die 6890 beobachteten Reflexe. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59380 angefordert werden.
- [6] D. M. Hoffman, R. Hoffmann, C. R. Fisiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3858.
- [7] M. J. Calhorda, R. Hoffmann, *Organometallics* **1986**, *5*, 2181.
- [8] Gaussian 92/DFT, Revision G. 2: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. W. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFreeze, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1993.
- [9] J. T. Barry, S. T. Chacon, M. H. Chisholm, J. C. Huffman, W. E. Streib, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1974.
- [10] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, J. W. Pasterczyk, *Polyhedron* **1987**, *6*, 1551.