

668 (relative Intensität 100%). Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum enthält ein Signal bei  $\delta = 39.2$  (85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) mit  $^{183}\text{W}$ -Satelliten und einer  $^2J(^{31}\text{P}, ^{183}\text{W})$ -Kopplungskonstante von 63 Hz.

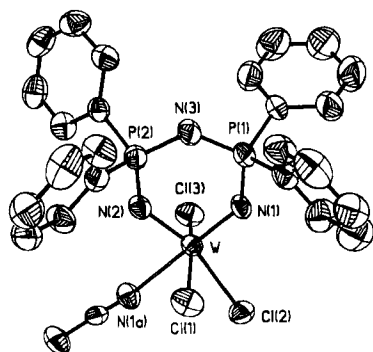


Abb. 1. Struktur von  $3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Wichtige Bindungslängen [pm]: W-N(1) 177.3(5), W-N(2) 179.8(6), W-N(1a) 236.4(6), N(1)-P(1) 166.3(7), N(2)-P(2) 164.0(7), P(1)-N(3) 158.7(7), P(2)-N(3) 159.6(6). Bindungswinkel im zentralen Sechsring [°]: W 97.3(3), N(1) 134.5(4), N(2) 133.1(3), P(1) 113.4(3), P(2) 114.6(3), N(3) 126.4(5). Das zweite Acetonitril-Molekül ist nicht gezeichnet.

Kristalle für eine Röntgen-Strukturanalyse ließen sich durch Umkristallisieren aus Acetonitril gewinnen; dabei werden zwei Lösungsmittelmoleküle pro Molekül 3 in das Kristallgitter eingelagert. Die Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse<sup>[6]</sup> bestätigt das Vorliegen eines sechsgliedrigen ebenen Ringes (mittlere Abweichung der Ringatome von der „besten Ebene“: 3.4 pm) mit paarweise gleichen Bindungslängen und -winkeln (Abb. 1). Ein Acetonitril-Molekül ist schwach an das Wolframatom koordiniert; dabei ist es überraschend, daß sich der „trans-Einfluß“ auf die Länge der W-N-Bindungen kaum bemerkbar macht. Aus Verbindungen wie 3 sollten sich metallhaltige polymere Phosphazene synthetisieren lassen.

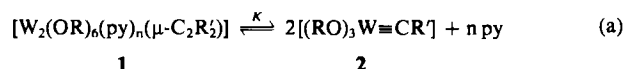
Eingegangen am 28. November 1985,  
veränderte Fassung am 8. Januar 1986 [Z 1554]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] H. W. Roesky, J. Anhaus, H. G. Schmidt, G. M. Sheldrick, M. Noltemeyer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1207; J. Hanich, M. Krestel, U. Müller, K. Dehnicke, D. Rehder, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1686.  
[2] J. Liebig, *Ann. Pharm. (Lemgo, Ger.)* 11 (1834) 139; H. Rose, *ibid.* 11 (1834) 131.  
[3] H. R. Allcock: *Phosphorus Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York 1972; H. R. Allcock in A. H. Cowley (Hrsg.): *Rings, Clusters, and Polymers of the Main Group Elements (ACS Symp. Ser. 232)*, Am. Chem. Soc. Washington, DC, USA 1983, S. 49; H. R. Allcock, N. M. Tollefson, R. A. Arcus, R. R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5167; J. Emsley, D. Hall: *The Chemistry of Phosphorus*, Harper and Row, London 1976.  
[4] *Arbeitsvorschrift*: 3: Zu einer Lösung von 2.5 g (6.3 mmol) 1 in 150 mL wasserfreiem  $\text{CHCl}_3$  werden 2.84 g (6.3 mmol) 2 [5] gegeben. Die Reaktionsmischung wird unter  $\text{N}_2$  10 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich ein gelbes Pulver ab (2.15 g), das abfiltriert wird. Das Filtrat wird eingeeengt, wobei erneut ein gelber Feststoff (1.10 g) ausfällt. Nach IR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren handelt es sich bei beiden Feststoffen um 3. Ausbeute: 3.25 g (73%).  
[5] D. L. Herring, C. M. Douglas, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 428.  
[6] Kristallstrukturanalyse von  $3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ : Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 946.3(1)$ ,  $b = 1151.2(1)$ ,  $c = 1520.1(2)$  pm,  $\alpha = 104.53(1)$ ,  $\beta = 92.72(1)$ ,  $\gamma = 98.61(1)^\circ$ ,  $V = 1.579 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\mu = 4.12 \text{ mm}^{-1}$  ( $\text{MoK}\alpha$ ); 5761 gemessene Intensitäten,  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ , empirische Absorptionskorrektur, 4578 symmetrieunabhängige Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$  zur Strukturlösung (Patterson- und Fourier-Methoden) und -verfeinerung verwendet; Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome (teilweise durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert) mit einem „riding“-Modell verfeinert,  $R = 0.045$  ( $R_w = 0.050$ ,  $w^{-1} = \sigma^2 + 0.0005 \cdot F^2$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51685, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Hinweise auf ein Gleichgewicht zwischen $\mu$ -Alkin- und Alkyldin-Komplexen von Wolframalkoxiden: $[\text{W}_2(\text{OR})_6(\mu\text{-C}_2\text{R}_2)] \rightleftharpoons 2[(\text{RO})_3\text{W}=\text{CR}]^{**}$

Von Malcolm H. Chisholm\*, Brian K. Conroy,  
John C. Huffman und Nancy S. Marchant

Die Spaltung von  $\mu$ -Alkin-Liganden unter Bildung zweier Alkyldin-Liganden wurde an zweikernigen<sup>[1,2]</sup>, dreikernigen<sup>[3-7]</sup> und vierkernigen Metallzentren<sup>[8]</sup> beobachtet. Die Rückreaktion, die Kupplung zweier Alkyldin-Liganden, ist ebenfalls bekannt<sup>[6,7]</sup>. In einigen Fällen kann die Reaktion durch Abspaltung oder Aufnahme von CO reversibel gestaltet werden<sup>[3,4]</sup>. Kürzlich schlugen wir vor, daß zwischen dem ( $\mu$ -Alkin)diwolfram-Komplex 1a und dem Alkyldinwolfram-Komplex 2a in Lösung bei Raumtemperatur ein dynamisches Gleichgewicht existiert, wobei eine Abspaltung oder Aufnahme von Pyridin stattfindet [Gl. (a)]<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über Befunde, die dafür sprechen, daß bei derartigen Komplexen immer ein Gleichgewicht vorliegt, wobei die Gleichgewichtskonstante  $K$  von R und R' abhängt; Kombinationen sperriger Reste begünstigen die Bildung der Alkyldin-Komplexe.



1, 2	a	b	c	d	e
R	<i>t</i> Bu	<i>t</i> BuCH <sub>2</sub>	<i>t</i> BuCH <sub>2</sub>	<i>t</i> BuCH <sub>2</sub>	<i>t</i> BuCH <sub>2</sub>
R'	H	H	Me	Et	Ph
n	1	2	2	1	1

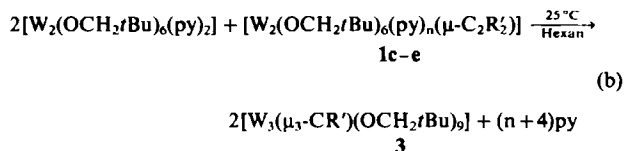
Sperrige Alkine reagieren mit  $[\text{W}_2(\text{OR})_6]$  in hohen Ausbeuten zu Alkyldin-Komplexen (Alkin-Spaltung)<sup>[1]</sup>. Mit weniger sperrigen Alkoxid-Liganden konnten wir die stabilen  $\mu$ -Alkin-Komplexe 1b–1e [Gl. (a)] herstellen<sup>[2]</sup>.

Prinzipiell sollte sich das Gleichgewicht (a) UV/VIS-spektroskopisch beobachten lassen, da die Alkin-Addukte blau oder grün, die Alkyldin-Komplexe aber gelb sind und im sichtbaren Spektralbereich kein Absorptionsmaximum haben. Allerdings gehorcht die Absorption der Alkin-Addukte 1c–1e im sichtbaren Bereich nicht dem Lambert-Beer-Gesetz. Ursache hierfür könnten Spuren von Wasser oder Sauerstoff sein, die eine Hydrolyse bzw. Oxidation bewirken. Derartige Verunreinigungen sind unter den Bedingungen sehr hoher Verdünnung, die nötig sind, um das Gleichgewicht nach rechts zu verschieben, kaum zu vermeiden. Dies macht eine Bestimmung der Gleichgewichtskonstante  $K$  unmöglich. Wir haben deshalb Abfangreagentien verwendet, um das Gleichgewicht (a) nachzuweisen.

Aus den Alkin-Addukten 1c–1e können die Alkyldin-Cluster 3 hergestellt werden [Gl. (b)]. Umsetzung von Alkinen mit  $[\text{W}_2(\text{OCH}_2\text{tBu})_6(\text{py})_2]$  (Molverhältnis 1:3) führt direkt zu den Alkyldin-überdachten  $\text{W}_3$ -Komplexen 3. Nach  $^1\text{H}$ -NMR-Studien entsteht zuerst der Komplex 1 [Gl. (b)]. Für die Geschwindigkeit der Bildung von 3 gilt bezüglich der Reste R' im Alkin:  $\text{Et} \approx \text{Ph} > \text{Me}$ . Dies spiegelt wahrscheinlich die Größe von  $K$  in Gleichung (a) wider. Bemerkenswerterweise sind die analogen  $\mu$ -CH-Clu-

[\*] Prof. Dr. M. H. Chisholm, B. K. Conroy, Dr. J. C. Huffman, N. S. Marchant  
Department of Chemistry and Molecular Structure Center  
Indiana University, Bloomington, IN 47405 (USA)

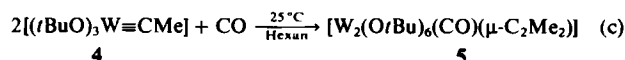
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom US Department of Energy, Office of Basic Sciences, Chemical Division, und vom Wrubel Computing Center gefördert.



R' = Me, Et, Ph

ster auf diesem Weg nicht zugänglich. Ein Doppelmarkierungsexperiment mit  $[W_2(OCH_2tBu)_6(py)_2(\mu-C_2H_2)]$  und  $[W_2(OCH_2tBu)_6(py)_2(\mu-C_2D_2)]$  ergab keinen Hinweis auf  $[W_2(OCH_2tBu)_6(py)_2(\mu-H^*CCD)]$  (\*C bedeutet 92.5 mol-%  $^{13}C$ ). Die neuen Verbindungen 3 sind Analoga ( $^1H$ -,  $^{13}C$ -NMR) von  $[W_3(\mu_3-CMe)(OiPr)_6]$ , das bereits früher durch Komproportionierung von  $[(tBuO)_3W \equiv CMe]$  4<sup>[9]</sup> mit  $[W_2(OiPr)_6]$  in Gegenwart von *i*PrOH erhalten wurde<sup>[10]</sup>.

Weitere Hinweise auf das Gleichgewicht (a) liefert die Reaktion von 4 mit CO (1 atm) in Hexan. Dabei entsteht unter Farbänderung von schwachgelb nach blau quantitativ der Komplex 5  $[(Gl. c)]$ <sup>[11]</sup>.



Nach 24 h ist Reaktion (c) vollständig abgelaufen ( $^1H$ -NMR). Unter gleichen Bedingungen reagieren die Komplexe  $[(tBuO)_3W \equiv CR']$ , R' = Et, Ph nicht, was darauf hindeutet, daß bei diesen Gleichgewicht (c) weit auf der rechten Seite liegt.

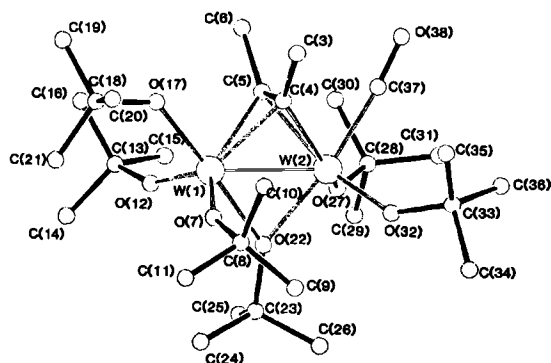


Abb. 1. Struktur von 5 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W-W 2.633(1), W(1)-C(4) 2.124(15), W(1)-C(5) 2.169(16), W(2)-C(4) 2.173(14), W(2)-C(5) 2.098(15), C(4)-C(5) 1.36(2), W-O(terminal) 1.90(2) (Mittelwert), W-O(verbrückend) 2.065(10), W(2)-C(37) 1.988(15), C(4)-C(5)-C(6) 126(1), C(5)-C(4)-C(3) 130(1), W(2)-C(37)-O(38) 173(1). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51748, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Der Komplex 5 kann als dunkelblaue Kristalle aus Hexan isoliert werden.  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-spektroskopische Daten sprechen für eine statische Struktur (auf der NMR-Zeitskala) mit einer Spiegelebene als Symmetrieelement. Die durch Röntgen-Strukturanalyse ermittelte Molekülstruktur zeigt Abbildung 1. Die  $\nu(CO)$ -Schwingung ergibt im IR-Spektrum eine Bande bei  $1917\text{ cm}^{-1}$ , was für eine starke  $W \rightarrow CO$ -Rückbindung spricht. Es ist gerade die  $\pi$ -Acceptoreigenschaft von CO, die den  $\mu-C_2Me_2$ -Komplex gegenüber dem Alkyldin-Komplex stabilisiert. In einer theoretischen Arbeit war vorausgesagt worden<sup>[12]</sup>, daß für die Umwandlung von  $[L_3M(\mu-L)(\mu-CR_2)ML_3]$  in  $[L_6M_2(\mu-L)(\mu-C_2R_2)]$  keine Energiebarriere existiert, wenn die Elek-

tronenkonfiguration der Metallatome zwischen  $d^4$  und  $d^8$  liegt (die Liganden L werden als neutral angenommen).

Eingegangen am 11. Dezember 1985,  
veränderte Fassung am 27. Januar 1986 [Z 1581]

CAS-Registry-Nummern:

1c: 88608-51-9 / 1d: 101077-89-8 / 1e: 101164-93-6 / 2c: 101077-93-4 / 2d: 101077-92-3 / 2e: 101077-91-2 / 3c: 101077-86-5 / 3d: 101077-87-6 / 3e: 101077-88-7 / 4: 82209-23-2 / 5: 101077-90-1 /  $[W_2(OCH_2tBu)_6(py)_2]$ : 88608-50-8.

- [1] a) R. R. Schrock, M. L. Listemann, L. G. Sturgesoff, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4291; b) M. L. Listemann, R. R. Schrock, *Organometallics* 4 (1985) 74; c) J. H. Freudenberger, S. F. Pedersen, R. R. Schrock, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1985, 349; d) F. A. Cotton, W. Schwotzer, E. S. Shams-houm, *Organometallics* 3 (1984) 1770.
- [2] a) M. H. Chisholm, K. Folting, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6794; b) M. H. Chisholm, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *Chem. Soc. Rev.* 14 (1985) 69.
- [3] a) A. D. Clauss, J. R. Shapley, C. N. Wilker, R. Hoffmann, *Organometallics* 3 (1984) 619; b) Y. Chi, J. R. Shapley, *ibid.* 4 (1985) 1900.
- [4] D. Nuel, F. Daham, R. Mathieu, *Organometallics* 4 (1985) 1436.
- [5] N. T. Allison, J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, E. C. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1384.
- [6] a) J. R. Shapley, J. T. Park, M. R. Churchill, C. Bueno, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7385; b) M. R. Churchill, C. Bueno, H. J. Wackerman, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 640.
- [7] a) L. Busetto, M. Green, J. A. K. Howard, B. Hessner, J. C. Jeffery, R. M. Mills, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1101; b) L. Busetto, J. C. Jeffery, R. M. Mills, F. G. A. Stone, M. J. Went, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 101; c) J. C. Jeffery, J. C. V. Laurie, F. G. A. Stone, *Polyhedron* 4 (1985) 1135; d) L. Busetto, M. Green, J. A. K. Howard, B. Hessner, J. C. Jeffery, R. M. Mills, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1101; e) M. Green, S. J. Porter, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 513; f) M. Green, J. C. Jeffery, S. J. Porter, H. Razay, F. G. A. Stone, *ibid.* 1982, 2475.
- [8] J. T. Park, J. R. Shapley, M. R. Churchill, C. Bueno, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6182.
- [9] M. H. Chisholm, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2903.
- [10] M. H. Chisholm, K. Folting, J. A. Heppert, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1234.
- [11] Schrock et al. untersuchten Reaktionen anderer Alkyldin-Komplexe mit CO: a) M. R. Churchill, H. J. Wasserman, S. J. Holmes, R. R. Schrock, *Organometallics* 1 (1982) 766; b) J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1739.
- [12] C. N. Wilker, R. Hoffmann, O. Eisenstein, *Nouv. J. Chim.* 7 (1983) 535.

### $C_{Phenyl}-H \cdots O$ - und $C_{Phenyl}-H \cdots N$ -Wechselwirkungen; Kristallstruktur von (Z)-4-Benzyliden-2-methyl-5(4H)-oxazolon, einer Zwischenstufe der Dehydropeptidsynthese

Von Mohamed Souhassou, André Aubry, Guy Boussard und Michel Marraud\*

In Phenylalanin-haltigen Proteinen<sup>[1]</sup> und Peptiden<sup>[2]</sup> sind die Carbonylsauerstoffatome vorzugsweise in der Ebene der Phenylsubstituenten angeordnet; ab-initio-Rechnungen legen nahe, daß zwischen Benzol und Formamid thermodynamisch begünstigte Wechselwirkungen bestehen<sup>[1]</sup>. Darüber hinaus fanden Taylor und Kennard bei Neutronenbeugungsexperimenten kristallographische Hinweise auf Wasserstoffbrücken zwischen C-H-Bindungen und O- oder N-Atomen<sup>[3]</sup>. Ein C-H $\cdots$ O-Kontakt kann dann als Wasserstoffbrücke angesehen werden, wenn der

[\*] Dr. M. Marraud, Dr. G. Boussard  
Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire,  
C.N.R.S.-UA-494, ENSIC-INPL  
1 rue Grandville, F-54042 Nancy (Frankreich)  
Dr. A. Aubry, M. Souhassou  
Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie  
C.N.R.S.-UA-809  
Université de Nancy I, BP 236, F-54506 Vandœuvre (Frankreich)