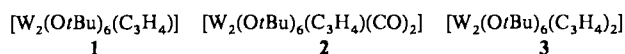


Vielfältige Arten der Koordination von Allen in den Komplexen $[W_2(OrBu)_6(C_3H_4)]$, $[W_2(OrBu)_6(C_3H_4)(CO)_2]$ und $[W_2(OrBu)_6(C_3H_4)_2]**$

Von Roger H. Cayton, Stephanie T. Chacon, Malcolm H. Chisholm*, Mark J. Hampden-Smith, John C. Huffman, Kirsten Folting, Paul D. Ellis und Beth A. Huggins

Komplexe vom Typ $[M_2(OR)_6]$ mit $M \equiv M$ -Bindung sind Template für die Weiterentwicklung der Organometallchemie^[1]. Voraussetzungen für neuartige Koordinationsweisen und Reaktivitäten sind insbesondere das zweikernige Zentrum und die $M \equiv M$ -Bindung. Wir berichten hier über drei unterschiedliche Arten der Bindung von Allen in den Komplexen 1–3.



Die Synthese von 1 aus $[W_2(OrBu)_6]$ und Allen in Kohlenwasserstoffen wie Hexan wurde vor kurzem beschrieben^[2]. Auf der Grundlage der NMR-Daten schlugen wir eine Koordination des Allens quer zur $W \equiv W$ -Einheit vor^[2]. In diesem Komplex sollte die C_3H_4 -Einheit nach Rehybridisierung dem aus theoretischen Gründen für die Allenracemisierung vorhergesagten Übergangszustand^[3] ähneln.

Verbindung 1 reagiert mit CO (> 2 Äquiv.) in Hexan oder anderen Kohlenwasserstoffen zum CO-Komplex 2, der im IR-Spektrum zwei CO-Streckschwingungen bei 1900 und 1830 cm^{-1} und in den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren vier tBu -Signale im Verhältnis 1:2:2:1 aufweist. Die Methylengruppen von Allen ergeben ein ^{13}C - und zwei 1H -NMR-Signale.

Mit Allen im Überschuß setzt sich 1 in Kohlenwasserstoffen unterhalb 22 °C zum Komplex 3 um, der laut NMR-Spektren sechs verschiedene $OrBu$ -Gruppen, acht Allenprotonen und sechs Allen-Kohlenstoffatome enthält. Die Allenprotonen-Signale bilden zwei separate ABCD-Spinsysteme.

Es gelang uns, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Komplexe 1–3 zu züchten. Wir stellen nun fest, daß – im Gegensatz zu unserer Vorhersage^[2] – das Allen in 1 parallel zur W - W -Achse angeordnet ist, während in 2 und 3 andere Bindungsweisen zu finden sind^[4].

Zwei Ansichten von Verbindung 1 sind Abbildung 1 gezeigt. Die Strukturparameter des zentralen W_2C_3 -Teils weisen auf eine starke Überlappung der $Wd_x-C_3p_x$ -Orbitale hin. In der Tat entspricht der C-C-Abstand von 1.47(1) Å im wesentlichen der Länge einer $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ -Einfachbindung^[5].

Die Molekülstruktur von 2 ist als Strichzeichnung wiedergegeben. Demnach kann man den Allenliganden in 2 als Teil einer σ -gebundenen Wolframallyl(2-)-Einheit ansehen, die mit dem anderen Wolframatom durch eine $\pi(\eta^3)$ -Bindung verknüpft ist^[6]. Den beiden Wolframatomen $W1$ und $W2$ können dann die formalen Oxidationsstufen 2+ und 6+ zugeordnet werden, wobei die beiden CO-Liganden an das d^4 -Zentrum $W1$ gebunden sind. Der lange W - W -Abstand

(3.0 Å) schließt eine Bindung aus. Der $W(CO)_2$ -Teil von 2 mit seinen niedrigen $\bar{\nu}(CO)$ -Werten und dem kleinen C-W-C-Winkel von 79° ähnelt dem von $[Mo(OrBu)_2(py)_2(CO)_2]$ ^[7].

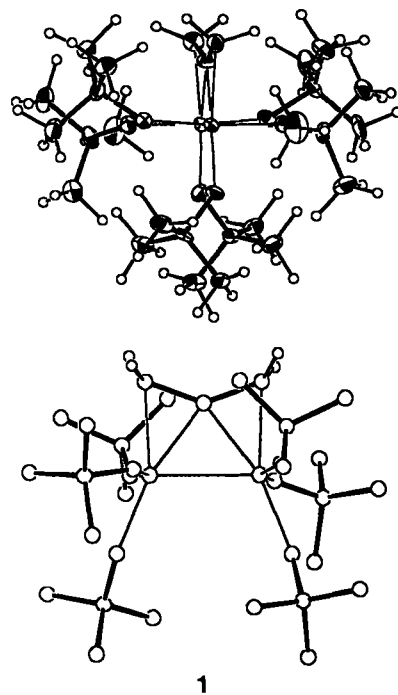
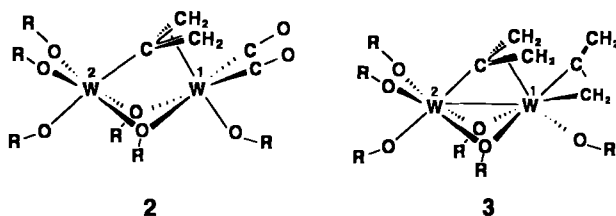


Abb. 1. Zwei Zeichnungen des Komplexes 1, die die parallele Anordnung der Allenbrücke zur W - W -Achse veranschaulichen. Wichtige Abstände [Å] (gemittelt) und Winkel [°]: W - W 2.583(1), C-C (Allen) 1.47(1), $W-CH_2$ 2.13(1), $W-C$ 2.09(1), $W-O$ 1.90(2); C-C-C 141(1).

In 3 liegt ähnlich wie in 2 eine Wolframallyl-Einheit vor, dazu ein terminaler $\eta^2-C_3H_4$ -Ligand, den man formal so



betrachten kann, als ob er die *cis*-Carbonylgruppen von 2 ersetzt. Die Geometrie an $W1$ ist jedoch in den beiden Verbindungen recht verschieden. In 2 ist $W1$ annähernd verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei der $\mu-C_3$ -Ligand eine Spitze besetzt; bei 3 entspricht dagegen die lokale Geometrie einer Pyramide mit quadratischer Grundfläche und dem $\mu-C_3$ -Liganden in der Spitzenposition, wenn man davon ausgeht, daß der $\eta^2-C_3H_4$ -Ligand nur eine Position am Metallzentrum besetzt (und wenn man das zweite W -Atom nicht berücksichtigt). Die W - O -Bindung *trans* zum $\eta^2-C_3H_4$ -Liganden in der Grundfläche ist sehr lang (2.306(7) Å). Der lange C-C-Abstand von 1.44(1) Å im $\eta^2-C_3H_4$ -Liganden weist ebenso wie der lange W - W -Abstand von 2.855(1) Å auf eine ausgeprägte $W_{d_n}-C_p$ -Rückbindung hin. Die NMR-Daten für 3 in Lösung sind mit der Molekülstruktur im Kristall völlig in Einklang und erfordern, daß die $\eta^2-C_3H_4$ -Einheit und die anderen Liganden nicht fluktuieren.

Da die gefundene Struktur von 1 von der vorgeschlagenen Struktur^[2] abweicht, haben wir die Bindung eines parallel

[*] Prof. Dr. M. H. Chisholm, Dr. R. H. Cayton, S. T. Chacon, M. J. Hampden-Smith, Dr. J. C. Huffman, Dr. K. Folting
Department of Chemistry and Molecular Structure Center
Indiana University
Bloomington, IN 47405 (USA)

Prof. Dr. P. D. Ellis, B. E. Huggins
Department of Chemistry, University of South Carolina
Columbia, SC 29208 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Department of Energy, Office of Basic Sciences, Chemistry Division, und von der National Science Foundation gefördert.

und eines senkrecht angeordneten gewinkelten Allen-Fragments an $[\text{W}_2(\text{OtBu})_6]$ verglichen; außerdem haben wir geprüft, ob sich die Konformere ineinander umwandeln. Wenn es einen solchen Prozeß gäbe, wären beide Wolframatomate für die vier Allenprotonen und die drei Kohlenstoffatome äquivalent, und das beobachtete, durch ^{183}W -Kopplung hervorgerufene Satellitenspektrum ließe sich einfach erklären (^{183}W , $I = 1/2$, 14.3% natürliche Häufigkeit).

In Abbildung 2 sind Ergebnisse von Fenske-Hall-Berechnungen^[8] für das hypothetische Molekül $[\text{W}_2(\text{OH})_6(\text{C}_3\text{H}_4)]$

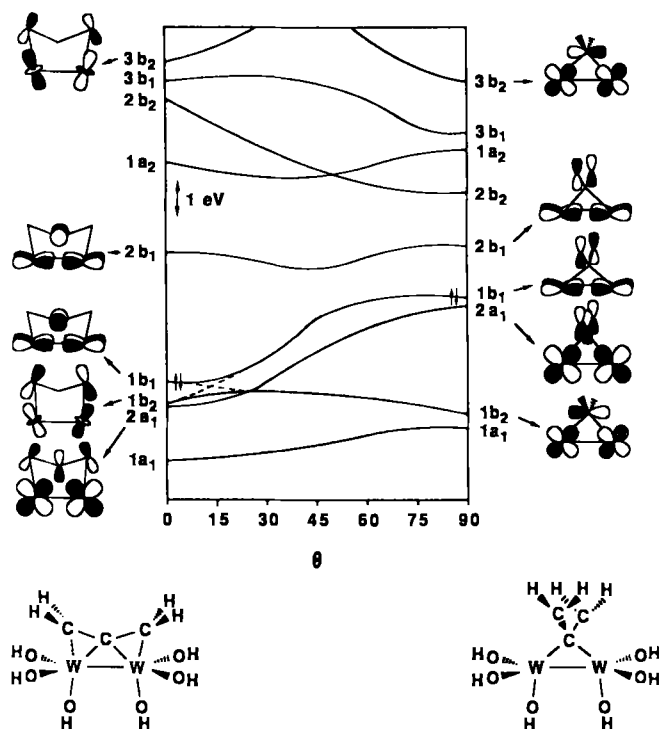


Abb. 2. Walsh-Diagramm, das die Veränderungen der Grenzorbitalenergien von $[\text{W}_2(\text{OH})_6(\text{C}_3\text{H}_4)]$ zeigt, die sich bei sukzessiver Drehung der Allenbrücke ergeben. θ ist der Torsionswinkel zwischen der C_3 -Ebene und dem W-W-Vektor (in Grad). Die Pfeile kennzeichnen das HOMO.

zusammengefaßt. Links ist eine von **1** abgeleitete Struktur und rechts eine Struktur wiedergegeben, deren C_3 -Einheit um die C_2 -Symmetrieachse des Moleküls gedreht worden ist.

Die parallel zur W-W-Achse angeordnete Allengruppe liegt, wie man sieht, energetisch tiefer. Die Verlängerung der C-C- und W-W-Bindungen ist im wesentlichen eine Folge der ausgeprägten Überlappung der Wd_π - Wd_π - und Allen- p_π -Orbitale. Dies zeigt sich vor allem bei den Wechselwirkungen des $2a_1$ -Orbitals, die die parallele Anordnung begünstigen. Die Rotation des C_3H_4 -Teils um die Pseudo- C_2 -Symmetrieachse ist jedoch ein symmetrieerlaubter Prozeß, wobei naturgemäß nur besetzt-besetzt-Kreuzungen vermieden werden. Eine Analyse der HOMOs und LUMOs während der Rotation läßt erkennen, daß sie keine verbotene Kreuzung aufweisen.

Die Möglichkeit, daß das μ -Allen in **1** sogar im Festzustand fluktuieren könnte, wurde anhand von ^2H -Festkörper-Nonspinning-NMR-Spektren^[9] von $[\text{W}_2(\text{OtBu})_6(\text{C}_3\text{D}_4)]$ ($[\text{D}_4]\text{1}$) untersucht. Das Hauptmerkmal der Spektren bei 19 und -45°C war ein klassisches Pake-Dublett mit einer Quadrupolkopplungskonstante von 182.5 ± 0.5 kHz und einem Asymmetrieparameter von 0.06 ± 0.2 . Die Tem-

peraturunabhängigkeit und die Leichtigkeit der Sättigung dieser Linienform sind mit dem Befund vereinbar, daß sich die ^2H -Kerne im Festzustand auf der ^2H -NMR-Zeitskala (d.h. im μs -Bereich) *nicht* an signifikanten Molekülbewegungen beteiligen; die Tatsache, daß man nur ein einziges Pulverspektrum beobachtet, ist in Einklang damit, daß $[\text{D}_4]\text{1}$ laut Röntgenstrukturanalyse äquivalente ^2H -Kerne enthält.

Die Bindungsweisen von Allen in den Komplexen **1–3** bieten grundlegende Beispiele für die unterschiedliche Koordination von ungesättigten Kohlenwasserstoffen an $[\text{M}_2(\text{OR})_6]$. Allen ist in den Verbindungen **1–3** anders an die W_2 -Einheit gebunden als in $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{C}_3\text{H}_4)]$ ^[10] an die Mo_2 -Einheit. Während es für die Art der μ -Allen-Koordination in **2** und **3** bereits Beispiele gibt, ist die parallele Anordnung in **1** ein Novum^[11]. Im Festzustand findet offensichtlich keine schnelle gegenseitige Umwandlung von **1** in ein Isomer mit senkrecht angeordneter Alleneinheit statt; ob solche Reaktionen in Lösung auftreten, bleibt noch zu prüfen.

Eingegangen am 19. April 1989 [Z 3299]

CAS-Registry-Nummern:

1, 114907-28-7; **2**, 123099-08-1; **3**, 123123-91-1; $[\text{W}_2(\text{OH})_6(\text{C}_3\text{H}_4)]$, 123123-92-2; Allen, 463-49-0.

- [1] M. H. Chisholm, D. L. Clark, M. J. Hampden-Smith, D. M. Hoffman, *Angew. Chem.* **101** (1989) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 432.
- [2] R. H. Cayton, M. H. Chisholm, M. J. Hampden-Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4438.
- [3] P. Valtazanos, S. T. Elbert, K. Ruedenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3147.
- [4] Kristalldaten für **1** bei -144°C : $a = 11.676(1)$, $b = 16.771(2)$, $c = 17.116(2)$ Å, $\beta = 90.39(1)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.68$ g cm $^{-3}$, Raumgruppe $P2_1/n$. 8830 gemessene Reflexe, davon 4397 unabhängig; 4035 Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$ für die Full-Matrix-Least-Squares-Verfeinerung verwendet. Allen-H-Atome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert. Verfeinerung (H isotrop, andere Atome anisotrop) bis $R(F) = 0.031$ und $R_w(F) = 0.030$. – Kristalldaten für **2** bei -155°C : $a = 15.823(4)$, $b = 18.807(5)$, $c = 22.457(6)$ Å, $\beta = 90.93(1)^\circ$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.75$ g cm $^{-3}$, Raumgruppe $P2_1/c$. Da die Anwesenheit einer signifikanten „Pseudo-Zelle“ Schwierigkeiten verursachte, wurde nicht versucht, Atome außer W anisotrop zu verfeinern. 9384 gemessene Reflexe, davon 8714 unabhängig; 3500 Reflexe mit $F > 2.33\sigma(F)$, verfeinert bis $R(F) = 0.071$ und $R_w(F) = 0.072$. Die Röntgenstrukturanalyse kann trotzdem als ausreichend angesehen werden, um die Koordinationsgeometrie von **2** in den Grundzügen zu beschreiben. – Kristalldaten für **3** bei -155°C : $a = 9.516(3)$, $b = 19.114(7)$, $c = 19.438(6)$ Å, $\beta = 103.32(2)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.75$ g cm $^{-3}$, Raumgruppe $P2_1/c$. 5957 gemessene Reflexe ($6^\circ < 2\theta < 45^\circ$, $\text{MoK}\alpha$), davon 4503 unabhängig; 3867 Reflexe mit $F > 2.33\sigma(F)$ für die Verfeinerung verwendet. Verfeinerung (H isotrop, andere Atome anisotrop) bis $R(F) = 0.038$ und $R_w(F) = 0.037$. – Zum allgemeinen Vorgehen siehe M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, C. C. Kirkpatrick, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 1021. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54211, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] K. Kuchitsa, *MTP Int. Rev. Sci. Phys. Chem. Ser. One* **11** (1972) 221.
- [6] Dieser Typ einer $\text{M}_2(\mu-\eta^1, \eta^3)$ -Bindung von Allen wurde erstmals bei $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)(\text{C}_3\text{H}_4)]$ gefunden; R. E. Davies, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 248.
- [7] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, R. L. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 7615.
- [8] M. B. Hall, R. F. Fenske, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 768.
- [9] C. A. Fyfe: *Solid State NMR for Chemists*, C. F. C. Press, Guelph, Ontario (Kanada) 1983. Aufnahmebedingungen der ^2H -NMR-Spektren: Varian-XL-400-Spektrometer, 61.4 MHz, 10 000 Durchgänge, 10s-1.7 μs -90°-Puls, Festecho-Pulsfolge (90° - τ - 90°).
- [10] W. I. Bailey, M. H. Chisholm, F. A. Cotton, C. A. Murillo, L. A. Rinkel, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 802.
- [11] Die Ausrichtung des C-C-C-Vektors entlang der W-W-Achse erinnert an die Verhältnisse im Carbodiimid-Addukt $[\text{W}_2(\text{OtBu})_6(\text{RNCNR})]$, $R = p$ -Tolyl; F. A. Cotton, W. Schwotzer, E. S. Shamshoum, *Organometallics* **4** (1985) 461.