

1: Die Schutzgruppe von **2** wurde durch Umsetzung mit Tetrabutylammoniumfluorid in THF bei 0 °C entfernt (30 min). Entschütztes **2** ist nicht stabil und wurde deshalb ohne weitere Reinigung mit Silberoxid in Dichlormethan bei 0 °C oxidiert. Nach chromatographischer Reinigung (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:Hexan (1:1)) und Umkristallisation aus Hexan/Ether wurde **1** in Form tiefvioletter, stabiler Nadeln erhalten: Schmp. ca. 180 °C (Zers.). UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda(\epsilon) = 574.0 (1.30 \times 10^3)$ , 354 nm ( $3.72 \times 10^4$ ).

Eingegangen am 6. September, veränderte Fassung am 9. Dezember 1994 [Z 7295]

**Stichworte:** Magnetische Eigenschaften · Nitroxyle · Radikale

- [1] a) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 201; b) *Ferro-magnetic and High Spin Molecular Based Materials (Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, 176); c) *Magnetic Molecular Materials (NATO ASI Ser. Ser. E* **1991**); d) *Chemistry and Physics of Molecular Based Magnetic Materials (Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, 232, 233); e) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 385; f) A. Rajca, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 871.
- [2] a) N. C. Yang, A. J. Castro, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6208; b) H. Bock, A. John, Z. Havlas, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 416; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 416.
- [3] a) A. Calder, A. R. Forrester, P. G. James, G. R. Luckhurst, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3724; b) K. Mukai, H. Nagai, K. Ishizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, 48, 2381; c) T. Ishida, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4238; d) F. Kanno, K. Inoue, N. Koga, H. Iwamura, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13 267.
- [4] a) J. Veciana, C. Rovira, M. I. Crespo, O. Armet, V. M. Domingo, F. Palacio, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2552; b) A. Rajca, S. Utamapanya, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1760.
- [5] E. F. Ullman, J. H. Osiecki, G. B. Boocock, R. Darcy, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7049.
- [6] M. Kitano, N. Koga, H. Iwamura, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6012.
- [7] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1952**, 214, 451.
- [8] H. Kurreck, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1472; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1409.
- [9] Strukturanalyse: Ein violetter, nadelförmiger Einkristall von **1** (ca.  $0.20 \times 0.40 \times 0.70$  mm<sup>3</sup>) wurde auf eine Glasfaser montiert vermessen.  $2\theta_{\max} = 55.1^\circ$  bei 22 °C; C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>,  $M_{\text{rel}} = 319.40$ ; monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14),  $a = 6.155(2)$ ,  $b = 11.356(2)$ ,  $c = 24.995(2)$  Å,  $\beta = 96.48(2)^\circ$ ,  $V = 1735.8(7)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 1.222$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ . Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte bei  $R = 0.052$ ,  $R_w = 0.055$  für 1982 unabhängige Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$  und 224 Variablen. – 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.
- [10] Für eindimensionale ferro- und ferrimagnetische Ketten unter Beteiligung von [Mn<sup>II</sup>(hfac)<sub>2</sub>] siehe K. Inoue, H. Iwamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2273.

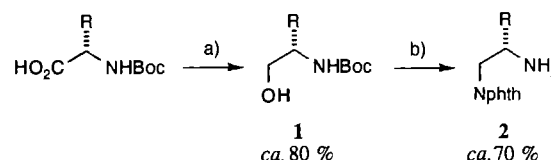
## Festphasensynthese nicht natürlicher Biopolymere mit sich wiederholenden Harnstoffeinheiten\*\*

Kevin Burgess\*, D. Scott Linthicum und Hunwoo Shin

In der medizinischen Chemie sind Harnstoffbindungen als entscheidende Strukturelemente in Enzyminhibitoren<sup>[1]</sup> und als Schaltstellen in Retro-Inverso-Peptidmimetika<sup>[2]</sup> genutzt worden. Das Aufkommen der „Split-Synthese“<sup>[3]</sup> in der Kombinatorik<sup>[4, 5]</sup> eröffnet nun einen Weg zur Identifizierung einer Vielzahl anderer Harnstoffderivate mit potentiell nützlichen pharmazeutischen Eigenschaften. Folglich besteht ein Bedarf an Synthesen

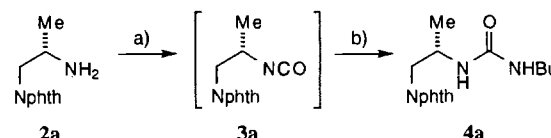
von Harnstoffvorstufen sowie an Festphasensynthesen von Verbindungen mit mehreren systematisch eingebauten Harnstoff-Funktionalitäten. Wir berichten über die Festphasensynthese der beiden Oligoharnstoffverbindungen CH<sub>2</sub>G<sup>u</sup> · CH<sub>2</sub>F<sup>u</sup> · CH<sub>2</sub>F<sup>u</sup> · CH<sub>2</sub>A<sup>u</sup> · A-Amid **8** und YG · CH<sub>2</sub>G<sup>u</sup> · CH<sub>2</sub>F<sup>u</sup> · L-Amid **9**. Diese Bezeichnungen basieren auf dem Einbuchstaben-Code für die Aminosäuren, von denen sich die Harnstoffeinheiten ableiten (siehe unten).

Die Monomere für die Oligoharnstoffsynthese wurden wie folgt synthetisiert: *N*-Boc-geschützte Aminosäuren wurden zu den entsprechenden Alkoholen **1** reduziert, die anschließend als Elektrophile in einer Mitsunobu-Reaktion mit Phthalimid eingesetzt wurden. Die Bildung von Regioisomeren über unerwünschte *N*-Boc-Aziridine ist bekannt<sup>[6]</sup>, war hier jedoch kein Problem. Entfernen der *N*-Boc-Gruppe ergab die benötigten einfach geschützten Diamine **2** (Schema 1).



Schema 1. R = Me, CH<sub>2</sub>Ph, H. a) 1) ClCOO<sup>t</sup>Bu, NEt<sub>3</sub>, 0 °C, THF; 2) NaBH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O. b) 1) Phthalimid (HNphth), PPh<sub>3</sub>, EtOCON=NCOOEt, THF, 25 °C, 3 h; 2) HCl<sub>(aq)</sub>, THF.

Testreaktionen in flüssiger Phase sollten zeigen, ob Harnstoffderivate wie **4** über in situ gebildete Isocyanate vom Typ **3** entstehen. Hierzu wurde das aus Alanin erhaltene, einfach geschützte Diamin **2a** (R = Me) mit „Triphosgen“ (Bis(trichlormethyl)-carbonat)<sup>[7]</sup> und anschließend mit 1-Aminobutan umgesetzt. Bei der NMR-Analyse des Rohprodukts ließ sich nur der erwartete Harnstoff **4a** nachweisen (Schema 2).



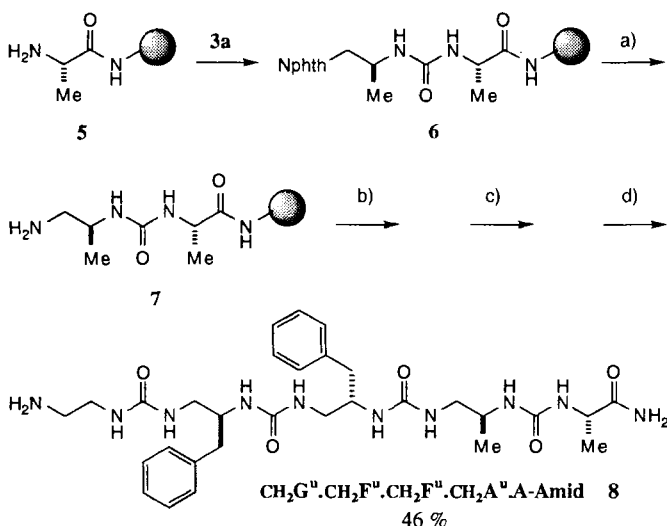
Schema 2. a) 0.33 Äquiv. (CCl<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>CO, NEt<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, innerhalb 45 min von 0 auf 25 °C erwärmen. b) BuNH<sub>2</sub>, 12 h.

Der nächste Schritt war die Übertragung dieser Reaktionen auf die Festphase. Fmoc-Ala wurde an Rinks Amidharz gekuppelt<sup>[8]</sup> (als Kugel gezeichnet; Schema 3) und von der Schutzgruppe befreit<sup>[9]</sup>; dabei entstand das Harz **5** mit ungefähr 0.44 mmol Aminosäure pro Gramm Träger. Dieses Harz wurde anschließend mit fünf Äquivalenten des in situ erzeugten Isocyanats **3a** behandelt. Kaisers Ninhydrin-Test<sup>[10]</sup> zeigte nach 1.5 h die vollständige Addition zu **6** an. Die Phthaloylgruppe ließ sich mit 60proz. Hydrazinhydrat in DMF nur langsam abspalten; nach HPLC-Untersuchungen war die Reaktion zu **7** erst nach ungefähr 10 h im wesentlichen beendet. Daher wurde die Schutzgruppe bei dieser Synthese über Nacht entfernt. Wir prüfen gegenwärtig, wie sich die Effizienz in Bezug auf die Zeit verbessern läßt. Das insgesamt viermalige Durchlaufen des Zyklus Isocyanat-Addition/Abspaltung der Schutzgruppe ergab ein Produkt, das anschließend mit einem Phenol/1,2-Ethanthiol/Thioanisol/Wasser/Trifluoressigsäure-Gemisch [3:1:2:2:40 (w/v/v/v/v)] innerhalb von 12 h bei 25 °C vom Harz abgespalten wurde. Kationenfänger mögen bei dieser speziellen Abspaltungsreaktion unnötig sein, wurden aber vorsorglich bei dieser

[\*] Prof. Dr. K. Burgess, H. Shin  
Department of Chemistry  
Texas A & M University  
College Station, TX 77843-3255 (USA)  
Telefax: Int. + 409/845-8839

D. S. Linthicum  
Department of Veterinary Pathobiology, College of Veterinary Medicine  
Texas A & M University (USA)

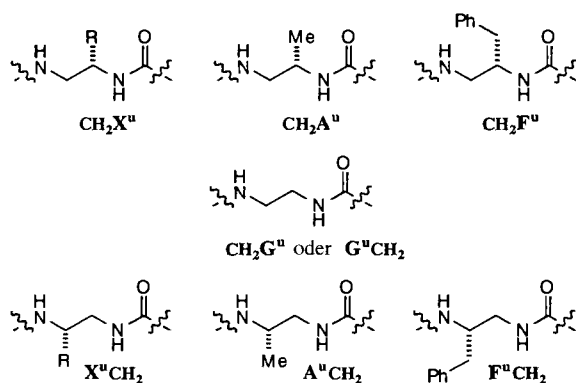
[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (NIH) und der Robert A. Welch Foundation gefördert. K. B. ist NIH-Research-Career-Development-Preisträger und Alfred-P.-Sloan-Stipendiat.



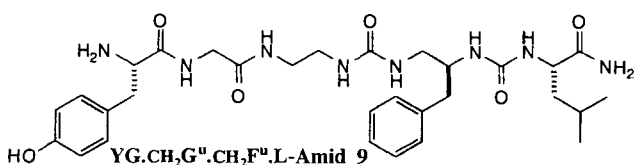
Schema 3. Umsetzung mit 5 Äquiv. 3a, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1.5 h. a) 60proz. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O/DMF, 15 h, 25 °C. b) Wiederholte Addition und Abspaltung der Schutzgruppe. c) Abspaltung vom Harz mit TFA (siehe Text). d) Reinigung durch RP-HPLC.

Voruntersuchung verwendet. Die Reinigung des Rohproduktes durch RP-HPLC ergab das Produkt **8** als farblosen hygroskopischen Festkörper in 46% Ausbeute<sup>[11]</sup>. Dies entspricht einer durchschnittlichen Ausbeute von 86% pro Kupplungsschritt.

Wir verwenden für die Harnstoff-Analoga Abkürzungen des Typs „CH<sub>2</sub>X<sup>u</sup>“. Das hochgestellte „u“ bezeichnet ein von Harnstoff abgeleitetes Fragment, „X“ die Aminosäure (im Einbuchstaben-Code), aus welcher das Isocyanatreagens **3** synthetisiert wurde, und „CH<sub>2</sub>“ eine zusätzliche CH<sub>2</sub>-Gruppe vor dem Chiralitätszentrum. Alternative Strukturen mit der zusätzlichen CH<sub>2</sub>-Gruppe nach dem Chiralitätszentrum werden von uns untersucht; wir bezeichnen sie als „X<sup>u</sup>CH<sub>2</sub>“. Die Seitenketten der Harnstoffderivate CH<sub>2</sub>X<sup>u</sup> und X<sup>u</sup>CH<sub>2</sub> stimmen mit denen der Aminosäure X überein, die zur Synthese verwendet wurde<sup>[12]</sup>.



Nach dem gleichen Schema wurde das Leu-Enkephalin-Analogon YG · CH<sub>2</sub>G<sup>u</sup> · CH<sub>2</sub>F<sup>u</sup> · L-Amid **9**<sup>[13]</sup> durch Festphasensynthese erhalten. Die (nicht optimierte) Ausbeute an isoliertem Material betrug in diesem Fall nur 17%.



Unseres Wissens berichten wir hier über die erste Festphasensynthese von Oligoharnstoffderivaten, doch gibt es Tendenzen in der gegenwärtigen Literatur, die auf ein wachsendes Interesse an nicht natürlichen Biopolymeren mit Harnstoffeinheiten hindeuten. Nowick et al. untersuchen Systeme, die sie „molekulare Gerüste“ nennen, bei denen Seitenketten über Harnstoff-Funktionen an Polyaminketten gebunden sind<sup>[14]</sup>. Während unserer Untersuchungen zeigten Hutchins und Chapman, daß einfache Isocyanate (z.B. PhCNO) mit trägergebundenen Aminosäuren verknüpft werden können; die Abspaltung vom Träger liefert Verbindungen mit einer Harnstoffgruppe je Molekül<sup>[15]</sup>. Auch die Umsetzung („capping“) von trägergebundenen Peptiden mit Aryl- und Alkylisocyanaten ist bekannt und wird bei der Methode von Kent et al. angewendet<sup>[16]</sup>.

Oligoharnstoffderivate könnten wegen ihrer interessanten Eigenschaften eine Rolle in biologischen Systemen spielen. Zwar ähneln diese Derivate strukturell den Peptiden, doch sollten sie einer protolytischen Spaltung gegenüber nicht so empfindlich sein wie Peptide. Harnstoffderivate neigen dazu, wasserlöslich zu sein; die physikalischen (und chemischen) Eigenschaften der Oligoharnstoffderivate können aber durch Anknüpfen von Seitenketten modifiziert werden. Unter Verwendung geeigneter Schutzgruppen könnten alle in proteinogenen Aminosäuren vorkommenden Seitenketten – wie auch einige „nicht natürliche Seitenketten“ – in die Oligoharnstoffderivate eingebaut werden. Das Augenmerk unserer zukünftigen Forschung wird auf dem Aufbau codierter kombinatorischer Bibliotheken liegen, die auf dem Typ der hier beschriebenen Oligoharnstoffderivate basieren.

Eingegangen am 12. Dezember 1994 [Z 7542]

**Stichworte:** Enzyminhibitoren · Festphasensynthesen · Harnstoffderivate

- [1] P. Y. S. Lam, P. K. Jadhav, C. J. Eyermann, C. N. Hodge, Y. Ru, L. T. Bachelier, J. L. Meek, M. J. Otto, M. M. Rayner, Y. N. Wong, C.-H. Chang, P. C. Weber, D. A. Jackson, T. R. Sharpe, S. Erickson-Viitanen, *Science* **1994**, 263, 380–384.
- [2] M. Chorev, M. Goodman, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 266–273.
- [3] A. Furka, F. Sevestyen, M. Asgedom, G. Dibo, *Int. J. Peptide Res.* **1991**, 37, 487–493.
- [4] M. A. Gallop, R. W. Barrett, W. J. Dower, S. P. A. Fodor, E. M. Gordon, *J. Med. Chem.* **1994**, 37, 1233–1251.
- [5] E. M. Gordon, R. W. Barrett, W. J. Dower, S. P. A. Fodor, M. A. Gallop, *J. Med. Chem.* **1994**, 37, 1385–1401.
- [6] M. Ho, J. K. K. Chung, N. Tang, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 6513–6516.
- [7] P. Majer, R. S. Randad, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 1937–1938.
- [8] H. Rink, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 3787–3790.
- [9] E. Atherton, R. C. Sheppard, *Solid Phase Peptide Synthesis, a Practical Approach*, IRL, Oxford, **1989**.
- [10] E. Maiser, R. L. Colescott, C. D. Bossinger, P. I. Cook, *Anal. Biochem.* **1970**, 34, 595–598.
- [11] CH<sub>2</sub>G<sup>u</sup> · CH<sub>2</sub>F<sup>u</sup> · CH<sub>2</sub>F<sup>u</sup> · CH<sub>2</sub>A<sup>u</sup> · A-Amid **8** wurde durch HPLC-Reinigung auf einer RP-18-Säule als farbloser, hygroskopischer Feststoff (46%) erhalten. Retentionszeit: 21.6 min (von 20% CH<sub>3</sub>CN auf 80% CH<sub>3</sub>CN in 35 min). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 7.78 (s, br, 3H), 7.40 (s, 1H), 7.29–7.23 (m, 4H), 7.20–7.16 (m, 6H), 7.00 (s, 1H), 6.28 (m, 2H), 6.27–6.08 (m, 4H), 6.04 (m, 2H), 4.09 (J = 7.1 Hz, 1H), 3.93 (m, 1H), 3.84 (m, 1H), 3.58 (J = 6.1 Hz, 1H), 3.44 (m, 2H), 3.28 (m, 2H), 3.07 (m, 2H), 2.89 (m, 1H), 2.67 (m, 4H), 2.54 (m, 3H), 1.19 (d, J = 7.0, 3H), 0.91 (d, J = 6.7, 3H); <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 175.17, 159.07, 158.73, 158.54, 158.39, 157.89, 157.53, 138.77, 129.09, 128.17, 125.99, 50.54, 49.91, 48.49, 45.83, 45.25, 44.54, 44.32, 37.01, 19.76, 18.70; MS: berechnet 626.37, gefunden 626.82 (M<sup>+</sup>), 649.20 [(M + Na)<sup>+</sup>], 664.99 [(M + K)<sup>+</sup>]; IR (KBr): ν[cm<sup>-1</sup>] = 1458, 1498, 1505, 1562, 1567, 1644, 2921, 3450; Schmp. 125–127 °C.
- [12] In Einklang mit dem Einbuchstaben-Code für Aminosäuren wird der zusätzliche Wasserstoff am N-Terminus nicht gekennzeichnet. Diese Konvention vermeidet Doppeldeutigkeiten, denn H steht im Einbuchstaben-Code für Histidin.
- [13] YG · CH<sub>2</sub>G<sup>u</sup> · CH<sub>2</sub>F<sup>u</sup> · L-Amid **9** wurde durch HPLC gereinigt. Retentionszeit: 20.1 min (von 20% CH<sub>3</sub>CN auf 80% CH<sub>3</sub>CN in 35 min). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.37 (s, 1H), 8.71 (t, J = 5.6 Hz, 1H), 8.07 (d, br, J = 1.5 Hz, 1H), 7.96 (m, 1H), 7.28–7.24 (m, 2H), 7.19 (d, J = 7.3, 3H), 7.09

(d,  $J = 22.1$  Hz, 1H), 7.01 (d,  $J = 20.5$  Hz, 1H), 6.91 (s, 1H), 6.70 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H), 6.12 (s, 1H), 6.05–6.01 (m, 2H), 5.95 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 4.05 (m, 1H), 3.97 (m, 1H), 3.79 (dd,  $J = 16.5, 5.8$  Hz, 1H), 3.73–3.69 (m, 2H), 3.10–2.92 (m, 7H), 2.82 (dd,  $J = 14.2, 8.1$  Hz, 1H), 2.70 (dd,  $J = 13.7, 5.7$  Hz, 1H), 2.59 (dd,  $J = 13.6, 7.4$  Hz, 1H), 1.60–1.51 (m, 1H), 1.42–1.28 (m, 3H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 165.37, 156.08, 155.99, 147.16, 143.90, 140.72, 137.59, 134.11, 132.19, 131.43, 129.81, 129.33, 127.56, 127.02, 125.35, 125.13, 120.09, 114.68, 66.30, 65.11, 46.74, 41.96, 34.42$ ; IR (KBr):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1438, 1455, 1517, 1559, 1671, 2934, 3380$ ; MS: berechnet für  $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{N}_9\text{O}_6$  [ $M^+ + \text{H}$ ]: 613.3462, gefunden 613.3481.

[14] J. S. Nowick, N. A. Powell, E. J. Martinez, E. M. Smith, G. Noronha, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3763–3765.

[15] S. M. Hutchins, K. T. Chapman, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 4055–4058.

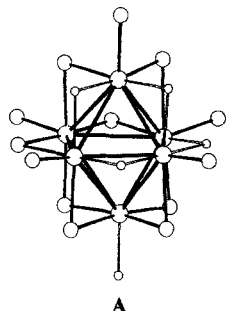
[16] B. T. Chait, R. Wang, R. C. Beavis, S. B. H. Kent, *Science* **1993**, 262, 89–92.

## Komplexe mit polaren W-W-Mehrfachbindungen: $[\text{W}_2(\text{OiPr})_4\text{L}(\text{dmpe})_2]$ ( $\text{L} = (\text{H})_2, \text{CO}$ ) und $[\text{W}_2(\text{O})_4(\mu\text{-O})\{\text{W}(\text{CO})(\text{dmpe})_2\}_2]$ \*\*

Malcolm H. Chisholm\*, Keith S. Kramer und William E. Streib

Professor F. Albert Cotton zum 65. Geburtstag gewidmet

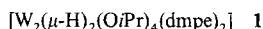
Durch das kürzlich veröffentlichte Highlight von Herberhold und Jin<sup>[1]</sup> wurde die Aufmerksamkeit auf Heterometallkomplexe mit unverbrückten, polaren Metall-Metall-Bindungen gelenkt. Wir beschreiben hier Reaktionen, die von einem symmetrischen Homometallkomplex mit W-W-Dreifachbindung ausgehen und zu asymmetrischen Komplexen mit polaren W-W-Bindungen führen, unter anderem zu einem neuen, wasserlöslichen, vierkernigen Komplex mit unverbrückten W-W-Bindungen und Wolframatom in den Oxidationsstufen +5 und 0.



Schema 1. Das  $\text{W}_6\text{H}_5\text{O}_{13}$ -Gerüst **A** von  $[\text{W}_6(\text{H})_5(\text{OiPr})_{13}]$ .

Die Verbindung  $[\text{W}_2(\text{iBu})_2(\text{OiPr})_4]$  und Wasserstoff reagieren in Kohlenwasserstoffen zu dem sechskernigen Hydridowolframcluster  $[\text{W}_6(\text{H})_5(\text{OiPr})_{13}]$ <sup>[2]</sup>, dessen  $\text{W}_6\text{H}_5\text{O}_{13}$ -Gerüst **A** in Schema 1 dargestellt ist. Wir glauben, daß  $[\text{W}_6(\text{H})_5(\text{OiPr})_{13}]$  schrittweise durch Kupplung reaktiver  $[\text{W}_2(\text{H})_2(\text{OiPr})_4]$ -Komplexfragmente entsteht. Die Liganden werden dabei umorganisiert und zwischen den Bausteinen ausgetauscht. Die Wolframzentren behalten beim schrittweisen Aufbau des Clusters die formale Oxidationsstufe +3 bei.

Deshalb versuchten wir, durch Hydrierung von  $[\text{W}_2(\text{iBu})_2(\text{OiPr})_4]$  in Gegenwart von chelatisierenden Phosphanen  $[\text{W}_2(\text{H})_2(\text{OiPr})_4]$  abzufangen<sup>[3]</sup>. In Gegenwart von Bis(dimethylphosphano)ethan (dmpe) wurde der zweikernige Komplex **1**



als dunkelbrauner, kristalliner Feststoff erhalten. Die Festkörperstruktur von **1** (Abb. 1) zeigt, daß an einem der Wolfram-Atome vier OiPr-Liganden und am anderen die beiden dmpe-

[\*] Prof. M. H. Chisholm, Dr. K. S. Kramer, Dr. W. E. Streib  
Department of Chemistry and Molecular Structure Center  
Indiana University  
Bloomington, IN 47405 (USA)  
Telefax: Int. + 812/855-7148  
E-mail: Chisholm@UCS.Indiana.Edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Department of Energy, Office of Basic Sciences, Chemistry Division, gefördert. dmpe = Bis(dimethylphosphano)ethan.

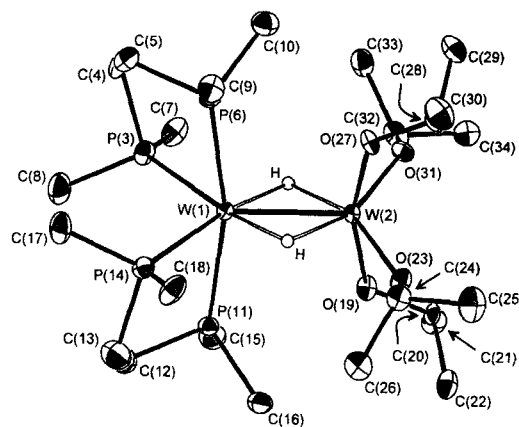


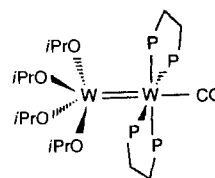
Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **1** im Kristall (Ellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°], teilweise gemittelt: W-W 2.496(1), W-O 1.96(1), W-P (6,11) 2.424(2), W(1)-P(3,14) 2.486(2); W-W-P(6,11) 97.5(1), W-W-P(3,14) 130.3(1), W-W-O(23,31) 120.3(2), W-W-O(19,27) 99.4(2).

Liganden gebunden. Oberflächlich betrachtet ähnelt die Struktur von **1** der von  $[\text{Mo}_2(\text{OiPr})_4(\text{dmpe})_2]$ <sup>[4]</sup>, jedoch ist der M-M-Abstand in **1** ( $M = \text{Metall}$ ) bedeutend länger und die Koordination der  $M(\text{dmpe})_2$ -Einheiten anders. So liegen in  $[\text{Mo}_2(\text{OiPr})_4(\text{dmpe})_2]$  alle Mo-Mo-P-Bindungswinkel im Bereich von 98.0(1)–100.8(1)° und die Mo-Mo-Bindungslänge ist mit 2.236(1) Å typisch für eine Mo-Mo-Dreifachbindung. In Verbindung **1** dagegen ist die W-W-Bindungslänge mit 2.496(1) Å in der Größenordnung, die für eine W-W-Doppelbindung erwartet wird. Die beiden Paare von W-W-P-Bindungswinkeln [97.5(1) und 130.3(1)°] entsprechen vier Positionen eines Oktaeders um das W(2)-Atom. Die in Abbildung 1 vorgeschlagenen Positionen für die zwei  $\mu\text{-H}$ -Liganden sind nach XHYDEX<sup>[5]</sup>, einem Programm zur Lokalisierung von Hydriden, zulässig, und somit kann Komplex **1** durch die Formel  $[\text{W}_2(\mu\text{-H})_2(\text{OiPr})_4(\text{dmpe})_2]$  beschrieben werden. In Lösung zeigt **1** dynamisches Verhalten, und bei tiefen Temperaturen liegen mindestens zwei Isomere vor, wie anhand der Signale der Hydrid- und Phosphorkerne ersichtlich ist. Aufgrund der Verbreiterung der Signale lieferte das bei  $-80^\circ\text{C}$  aufgenommene,  $^1\text{H}$ -gekoppelte  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum keine brauchbare Information. Das Vorhandensein zweier Hydridoliganden wird jedoch durch das im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $-60^\circ\text{C}$  gefundene Gesamtverhältnis der Hydrid- zu den Methinresonanzsignalen der OiPr-Liganden von 1:2 gestützt.

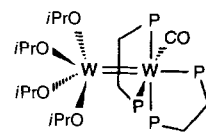
In Kohlenwasserstoffen reagiert **1** mit Kohlenmonoxid unter Freisetzung von  $\text{H}_2$  zu Komplex **2**. Durch das  $^1\text{H}$ -NMR-spek-



roskopische Verfolgen der Reaktion in  $\text{C}_6\text{D}_6$  konnte man einen zweistufigen Reaktionsverlauf ermitteln. Im ersten Schritt wird  $\text{H}_2$  freigesetzt ( $\delta = 4.5$ ), wobei die entsprechenden NMR-Spektren auf die Bildung einer Verbindung mit Struktur **B** hinweisen



**B**



**C**