

- c) F. Arias, Q. Xie, Y. Wu, Q. Lu, S. R. Wilson, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6388–6394; d) S. N. Davey, D. A. Leigh, A. E. Moody, L. W. Tetler, F. A. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 397–398; e) A. Gügel, A. Kraus, J. Spickermann, P. Belik, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 601–603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 559–561; f) A. Kraus, A. Gügel, P. Belik, M. Walter, K. Müllen, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 9927–9940; g) U. Jonas, F. Cardullo, P. Belik, F. Diederich, A. Gügel, E. Harth, A. Herrmann, L. Isaacs, K. Müllen, H. Ringsdorf, C. Thilgen, P. Uhlmann, A. Vasella, C. A. A. Waldraff, M. Walter, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 243–251; h) F. Arias, L. Echegoyen, S. R. Wilson, Q. Lu, Q. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1422–1427; i) D. A. Leigh, A. E. Moody, F. A. Wade, T. A. King, D. West, G. S. Bahra, *Langmuir* **1995**, *11*, 2334–2336; j) F. Arias, L. A. Godínez, S. R. Wilson, A. E. Kaifer, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6086–6087; k) J. Osterodt, A. Zett, F. Vögtle, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4949–4962; l) F. Arias, P. Boulas, Y. Zuo, O. Domínguez, M. Gómez-Kaifer, L. Echegoyen in *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, Vol. 3 (Hrsg.: K. M. Kadish, R. S. Ruoff), The Electrochemical Society Inc., Pennington, NJ (USA), **1996**, S. 165–176; m) A. Ikeda, C. Fukuhara, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1997**, 407–408; n) S. Wang, R. M. Leblanc, F. Arias, L. Echegoyen, *Langmuir* **1997**, *13*, 1672–1676; o) P. S. Baran, R. R. Monaco, A. U. Khan, D. I. Schuster, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8363–8364; p) M. Kawaguchi, A. Ikeda, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1998**, *2*, 179–184.
- [11] Kraftfeldsimulationen wurden mit dem im Programm Insight II 95.0 des Discover-2.9.7-Programmpakets (Biosym Technologies, San Diego, **1997**) implementierten CVFF-Kraftfeld durchgeführt. Nach den Berechnungen wurde die Stabilitätsreihenfolge *trans*-1 > *trans*-2 > *trans*-3 für die Produkte der Addition von **4** an C₆₀ vorhergesagt.
- [12] A. Reitz, M. A. Avery, M. S. Verlander, M. Goodman, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4859–4863.
- [13] a) C. J. Pedersen, *Org. Synth. Collect. Vol.* **1972**, *6*, 395–400; b) R. N. Greene, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1793–1796.
- [14] Alle neuen Verbindungen wurden vollständig durch ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie sowie FAB-Massenspektrometrie charakterisiert. Für alle Fullerenderivate wurden zusätzlich die UV/Vis-Spektren gemessen; für alle Verbindungen ohne Fullererenkomponente wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.
- [15] W. E. Smith, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3972–3973.
- [16] J. C. Duff, *J. Chem. Soc.* **1941**, 547–550.
- [17] F. Wada, H. Hirayama, H. Namiki, K. Kikukawa, T. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1473–1474.
- [18] a) E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3083–3132; b) E. Bakker, E. Pretsch, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 295–302; c) E. Bakker, M. Willer, M. Lerchi, K. Seiler, E. Pretsch, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 516–521.
- [19] G. G. Guilbault, R. A. Durst, M. S. Frant, H. Freiser, E. H. Hansen, T. S. Light, E. Pungor, G. Rechnitz, N. M. Rice, T. J. Rohm, W. Simon, J. D. R. Thomas, *Pure Appl. Chem.* **1976**, *48*, 129–132.
- [20] Die elektrochemischen Messungen wurden in einer wasserfreien CH₃CN/CH₂Cl₂-Mischung (1/1, 5 mL) in Gegenwart von 0.1M Bu₄NPF₆ in einer Ar-Atmosphäre durchgeführt, wobei die Konzentration des Analyten typischerweise 0.5 mM betrug. Das angegebene Lösungsmittelgemisch wurde aus Löslichkeitsgründen gewählt. [2.2.2]Cryptand und KPF₆ wurden direkt als Feststoffe zugegeben. Für alle Messungen wurde ein Potentiostat/Galvanostat (EG&G Princeton Applied Research Model 263A) verwendet. Eine Glaskohlenstoff-Minielektrode diente als Arbeitselektrode, eine Ag/AgCl-Elektrode von Bioanalytical Systems wurde als Referenzelektrode verwendet, und 0.5 mM Fc wurde als interner Potential-Standard zugesetzt. Die Gegenelektrode war ein Platindraht. Ein typisches CV wurde bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s⁻¹ gemessen ohne Kompensation für den Widerstand der Lösung.

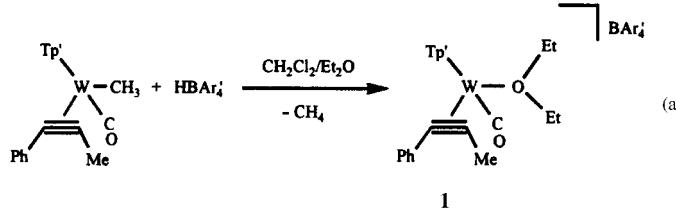
Spektren, Struktur, Ligandenaustausch und Reaktionen eines Ether-Wolfram(II)-Komplexes**

Thomas Brent Gunnoe, Jennifer L. Caldarelli, Peter S. White und Joseph L. Templeton*

Etherliganden können reversibel an Lewis-saure Metallzentren binden und dadurch reaktive Metallverbindungen stabilisieren; auf diese Art helfen sie dabei, Vorstufen für Katalysatoren aus diesen Metallverbindungen zu erhalten.^[1–6] Etherkomplexe von Elementen der 6. Nebengruppe^[6–11] wurden aus Alkylidenskomplexen^[7, 8] und durch Protonierung von [WCp*(Me)(CO)₃] mit HBAr₄⁻ in Ether hergestellt.^[9, 10] Bei Zugabe von Säure zu [WCp(H)(CO)₃] und Benzaldehyd-dimethylacetat entsteht der Etherkomplex [WCp(CO)₃(Ph-CH₂OMe)][X]⁻ (X = CF₃SO₃⁻, BAr₄⁻; Ar' = 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl).^[11] Wichtig sind in diesem Zusammenhang auch die Synthesen von Diethyl- und Dimethyletherkomplexen des Rheniums.^[12]

Uns gelang jetzt die Herstellung des Komplexes [WTp'(CO)(Et₂O)(PhC≡CMe)][BAr₄]⁻ **1** (Tp' = Hydridotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borat). Um die Frage zu klären, ob **1** eine geeignete Vorstufe für das reaktive Kation [WTp'(CO)(PhC≡CMe)]⁺ ist,^[13] untersuchten wir die Substitution des labilen Etherliganden durch Acetonitril und die Zersetzung von **1** in Dichlormethan.

Die Reaktion von [WMeTp'(CO)(PhC≡CMe)]^[14] mit HBAr₄⁻ in CH₂Cl₂/Et₂O (ca. 2:1) liefert **1** in einer Ausbeute von 70% [Gl. (a)]. Dabei wechselt die Farbe von Dunkelblau



nach Hellblau und die Wellenzahl der CO-Streckschwingung nimmt von 1875 auf 1923 cm⁻¹ zu.

In Gegenwart eines Überschusses an Ether ist der Komplex **1** bei Raumtemperatur in Dichlormethan tagelang stabil. Ist kein Ether-Überschuss vorhanden, so zersetzt sich **1** jedoch rasch (in knapp zwei Stunden, siehe unten). Im festen Zustand ist **1** an der Luft wochenlang und in inerter Atmosphäre sogar unbegrenzt haltbar.

Das bei niedriger Temperatur (–80 °C) in CD₂Cl₂ aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum von **1** deutet auf eine ein-

[*] Prof. Dr. J. L. Templeton, T. Brent Gunnoe, J. L. Caldarelli, P. S. White
Department of Chemistry
University of North Carolina at Chapel Hill
Chapel Hill, NC 27599-3290 (USA)
Fax: (+1) 919-962-2388
E-mail: joetemp@unc.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch die National Science Foundation (CHE-9727500) unterstützt. TBG dankt dem Department of Education für ein GAANN-Forschungsstipendium.

geschränkte Rotation um die W-O-Bindung hin. So werden für die vier Methylen-Protonen des Etherliganden vier Multipletts im Bereich $\delta = 3$ bis $\delta = 5$ beobachtet. Jedes dieser Multipletts besteht aus fünf Linien, was auf nahezu gleiche geminale und vicinale Kopplungskonstanten hinweist (${}^2J_{\text{HH}} \approx {}^3J_{\text{HH}} \approx 7$ Hz). Für die Methylgruppen des koordinierten Ethers werden zwei Triplets beobachtet. Das ^{13}C -NMR-Spektrum (-80°C) zeigt typische Resonanzen für die Liganden (Alkin als Vier-Elektronen-Donor) und das Gegenion $[\text{BAr}_4]^-$.^[14] Die Signale der Methylen-Kohlenstoffatome des koordinierten Ethers liegen bei 80.6 ppm und 71.9 ppm (jeweils ein Triplet, ${}^1J_{\text{CH}} = 145$ Hz).

Durch Umkristallisieren aus Ether/Hexan erhielten wir einen für die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) geeigneten Kristall von **1**.^[27] Die Struktur des $[\text{WTp}'(\text{CO})(\text{PhC}\equiv\text{CMe})]^+$

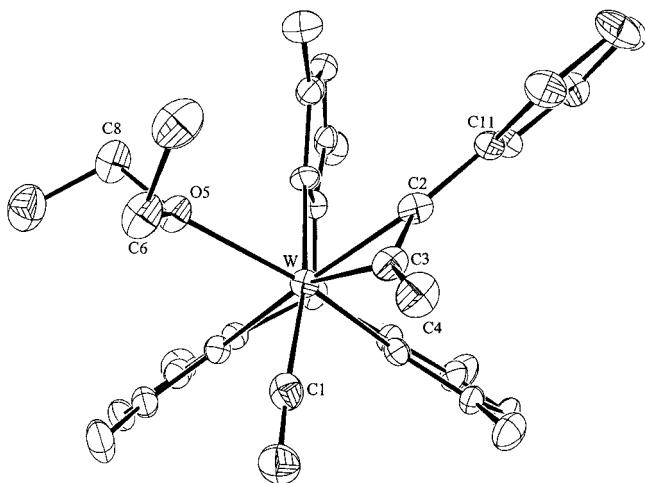


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des Kations von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: W-O5 2.210(4), W-C2 2.027(6), W-C3 2.073(5), W-C1 1.930(7), O5-C8 1.461(8), O5-C6 1.457(7), C2-C3 1.308(9), W-O5-C8 127.4(3), W-O5-C6 119.9(4), C6-O5-C8 112.8(5), W-C1-O1 176.8(5), W-C2-C11 145.4(4), W-C3-C4 147.3(5).

-Ions ähnelt der verwandten Verbindungen.^[15] So liegt die W-O-Bindungslänge (2.210(4) \AA) im Bereich der Werte, die für $[\text{WCp}(\text{CO})_3(\text{PhCH}_2\text{OMe})][\text{OTf}]$ und $[\text{WCp}^*(\text{CO})_3(\text{Et}_2\text{O})][\text{BAr}_4]$ gefunden werden (2.206(11) bzw. 2.197(7) \AA).^[9, 11] Die Bindungswinkel W-O(5)-C(6) und W-O(5)-C(8) betragen 119.9(4) bzw. 127.4(3) $^\circ$. Der größere Winkel resultiert möglicherweise aus der räumlichen Nähe der entsprechenden Ethylgruppe zu dem sperrigen Liganden Tp'.

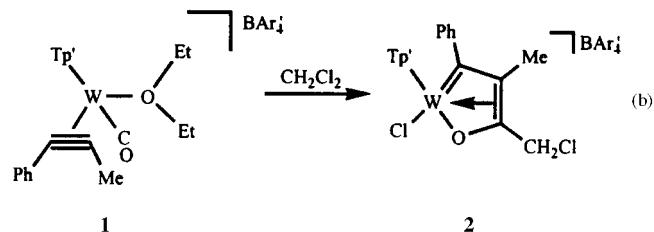
Wird **1** bei -78°C in CD_2Cl_2 gelöst, ein Überschuss an Acetonitril zugegeben und die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, so entsteht quantitativ $[\text{WTp}'(\text{CO})(\text{N}\equiv\text{CMe})-(\text{PhC}\equiv\text{CMe})][\text{BAr}_4]$.^[16] Um die Kinetik dieser Substitutionsreaktion zu untersuchen, setzten wir Acetonitril in verschiedenen Mengen im Überschuss zu (10–45 Äquivalente). Wir verfolgten dann ^1H -NMR-spektroskopisch bei 0°C den Ligandenaustausch unter den Bedingungen pseudo-erster Ordnung. In Anbetracht des Wertebereichs der Standardabweichungen ergeben sich invariante Geschwindigkeitskonstanten für den Austauschprozeß; die Reaktion in Acetonitril folgt einem Geschwindigkeitsgesetz nullter Ordnung.

Danach variierten wir in einer zweiten Versuchsreihe bei Zugabe von 15 Äquivalenten Acetonitril die Temperatur

zwischen -5°C und Raumtemperatur. Eine Eyring-Auftragung der Meßwerte ermöglichte die Bestimmung der Aktivierungsparameter für diese Austauschreaktion: $\Delta\text{H}^\ddagger = 74.0(4.6)$ kJ mol $^{-1}$, $\Delta\text{S}^\ddagger = -15.5(16.3)$ eu. Die große Aktivierungsenthalpie und geringe -entropie deuten auf einen dissoziativen Mechanismus hin, möglicherweise handelt es sich um einen Austauschmechanismus. Die Aktivierungsparameter für den dissoziativen Austausch von Dimethylsulfid bei der Reaktion des Komplexes $[\text{Re}(\text{O})(\text{Ph})\text{Tp}(\text{OSMe}_2)][\text{OTf}]$ ($\text{Tp} = \text{Hydridotris(pyrazol-1-yl)borat}$) mit freiem Me_2S ($\Delta\text{H}^\ddagger = 67.3$ kJ mol $^{-1}$; $\Delta\text{S}^\ddagger = -10.9$ eu)^[17] ähneln den Werten des Acetonitril-Ether-Austausches am Komplex **1**.

Eine wichtige Entwicklung für den Einsatz von positiv geladenen Metallkomplexen ist die Verwendung von nicht-koordinierenden Gegenionen.^[18] Obwohl diese Ionen die Zersetzung von elektrophilen Metallverbindungen verhindern können, können andere Faktoren den Einsatz dieser Verbindungsklasse in der Synthese einschränken. Ein bekanntes Beispiel ist die Fähigkeit von stark elektrophilen Metallkomplexen, eine Vielzahl von Lösungsmitteln zu aktivieren und mit ihnen zu reagieren.

In Dichlormethan zerfällt **1** bei Raumtemperatur, und es entsteht der Metalla-cyclus **2** [Gl. (b)]. Die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung des Zerfalls von **1** in CD_2Cl_2 zeigt, daß nahezu quantitativ deuteriertes **2** gebildet wird.



In Abbildung 2 ist eine ORTEP-Darstellung des Metalla-cyclus **2** dargestellt.^[27] Die W-C6-Bindungslänge von 1.93(1) \AA ist für einen Carbenkomplex typisch.^[19] Damit das zentrale Wolframatom eine Elektronenanzahl von 18 erreicht, muß eine Wechselwirkung zur C2-C4-Verknüpfung bestehen. Tatsächlich sind alle vier Atome des Rings an das Wolfram

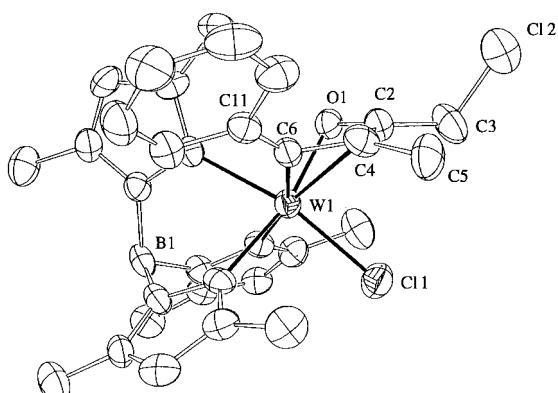
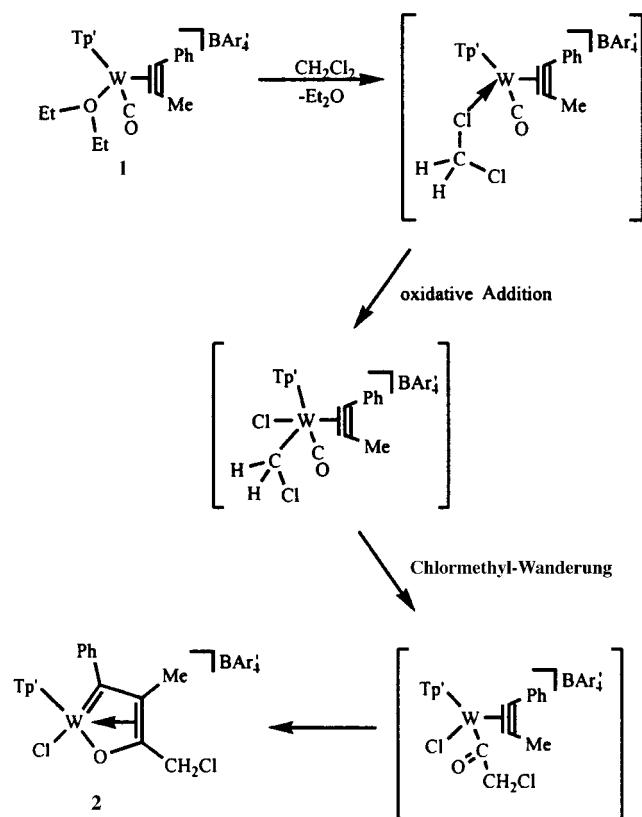


Abb. 2. ORTEP-Darstellung des Kations von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: W-O1 2.016(8), W-Cl1 2.311(4), W-C6 1.931(13), W-C4 2.286(12), W-C2 2.321(13), C4-C6 1.392(18), C2-C4 1.437(20), O1-C2 1.379(16), W-C6-C11 147.3(9), W-O1-C2 84.0(7), W-C6-C4 85.3(8).

gebunden. Die W-C2- und W-C4-Bindungslängen von 2.32(1) bzw. 2.29(1) Å liegen im Bereich von W-C-Einfachbindungen.^[20] Die Länge der W-O-Bindung entspricht mit 2.01(8) Å den in anderen Alkoxowolframkomplexen gefundenen Werten.^[14] Beispiele für η^4 -Metallacylen dieses Typs^[21] sind im Vergleich zum häufigeren η^2 -Koordinationsmodus^[22] selten.

Einen möglichen Mechanismus für die Bildung von **2** zeigt Schema 1. Darin wird zunächst durch Abspaltung von Ether aus **1** eine Koordinationsstelle für die Bindung von CH_2Cl_2



Schema 1. Möglicher Mechanismus für die Bildung des Metallacyclus **2**.

frei. Der Bruch einer C-Cl-Bindung und die anschließende Wanderung der Chlormethylgruppe zum CO-Liganden ergibt dann einen Acylkomplex als weitere Zwischenstufe. Die mechanistischen Einzelheiten dieser Reaktionsfolge sind unbekannt; sie könnte, wie in Schema 1 gezeigt, über die oxidative Addition einer C-Cl-Bindung oder über einen radikalischen Weg verlaufen. Die Entstehung einer siebenfach koordinierten Zwischenstufe durch oxidative Addition an **1** ist vermutlich aus sterischen Gründen ungünstig, so daß ein derartiger Reaktionsweg wenig wahrscheinlich ist.^[23] Allerdings könnte, wie an anderen Metallkomplexen beobachtet, die Ablösung eines Arms des Tp' -Liganden der oxidativen Addition vorausgehen.^[24] Die Verknüpfung des Alkins mit dem Acylfragment würde dann den Komplex **2** ergeben, analog zu der bekannten Bildung von Metallacylen in anderen Systemen.^[21a,b, 25, 26]

Zusammenfassend haben wir mit $[\text{WTp}'(\text{CO})(\text{Et}_2\text{O})-(\text{PhC}\equiv\text{CMe})][\text{BAr}_4]$ **1** einen ungewöhnlich stabilen Etherkomplex strukturell charakterisiert, in dem der Etherligand durch Acetonitril verdrängt werden kann. In Dichlormethan

zerfällt **1** und reagiert mit einem Äquivalent des Lösungsmittels zu einen Wolfram-Metallacyclus.

Experimentelles

1: In einer repräsentativen Umsetzung wurde eine tiefblaue CH_2Cl_2 -Lösung von $[\text{WMeTp}'(\text{CO})(\text{PhC}\equiv\text{CMe})]$ (0.3365 g) bei -78°C über eine Kanüle zu einem, ebenfalls auf -78°C gekühlten Äquivalent (0.532 g) HBAr_4 gegeben. Bei derselben Temperatur wurde dann ein Überschub an Ether hinzugefügt (ca. 15 mL). Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur aufgetaut und das Lösungsmittel bei verminderter Druck entfernt. Das erhaltene blaue Pulver wurde mit Hexan gewaschen (2×20 mL) und im Vakuum getrocknet. Die Umkristallisation aus einer mit Hexan überschichteten Ether-Lösung von **1** lieferte blaue Kristalle in einer Ausbeute von 70%. IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1923 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.70$ (s, br, 8H, o-H von Ar'), 7.55 (s, br, 4H, p-H von Ar'), 7.29, 6.59 (m, 5H, Phenyl-H), 6.13, 5.88, 5.74 (s, 3H, CH von Tp'), 4.69, 4.39, 3.42, 3.14 (quin., 4H, $^2J = 7 \text{ Hz}$, $^3J = 7 \text{ Hz}$, $[\text{W}]\text{-O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 3.80 (3H, Ph_2CH_3), 2.70, 2.56, 2.52, 2.46, 1.30, 1.23 (18H, CH_3 von Tp'), 0.98, 0.82 (t, 6H, $^3J = 7 \text{ Hz}$, $[\text{W}]\text{-O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2) $\delta = 226.5$ (CO), 209.2, 205.0 (Ph_2Me), 162.1 (q, $^1J_{\text{BC}} = 49 \text{ Hz}$, *ipso*-C von Ar'), 153.9, 151.8, 150.6, 147.7, 147.6, 145.6 (CCH_3 von Tp'), 135.0 (*ipso*-Phenyl-C), 134.3 (*o-C* von Ar'), 130.0, 128.7, 128.4 (*o-, m-, p-Phenyl-C*), 128.2 (q, $^2J_{\text{CF}} = 40 \text{ Hz}$, *m-C* von Ar'), 124.3 (q, $^1J_{\text{CF}} = 270 \text{ Hz}$, CF_3), 117.2 (*p-C* von Ar'), 108.2, 108.0, 107.3 (CH von Tp'), 80.6, 71.9 (t, $^1J_{\text{CH}} = 145 \text{ Hz}$, $[\text{W}]\text{-O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 22.2, 15.6, 14.9, 14.1, 12.8, 12.7, 12.5, 11.7, 11.5 (CH_3 von Tp' , Alkin und Et_2O); Elementaranalyse: ber.: C 46.89, H 3.35, N 5.38; gef.: C 47.10, H 3.46, N 5.42.

2: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.73$, 7.56 (s, 8H, Ar'), 7.55–6.82 (m, 5H, Ph), 6.31, 6.12, 5.55 (s, 3H, CH von Tp'), 5.75 (d, 1H, $^2J = 14 \text{ Hz}$, CHHCl), 5.53 (d, 1H, $^2J = 14 \text{ Hz}$, CHCl), 2.91, 2.71, 2.52, 2.45, 2.35, 1.93, 0.84 (s, 21H, CH_3 von Tp' , $\text{W}=\text{C}(\text{Ph})\text{-C}(\text{CH}_3)_2$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 254.1$ (*a-C* des Metallacyclus), 162.2 (q, $^1J_{\text{BC}} = 49 \text{ Hz}$, *ipso*-C von Ar'), 157.3, 154.6, 152.9, 151.9, 148.5, 147.6 (CCH_3 von Tp'), 134.6, 130.8, 128.4, 128.2 (Phenyl-C), 135.2 (br, *o-C* von Ar'), 129.3 (q, $^2J_{\text{CF}} = 31 \text{ Hz}$, *m-C* von Ar'), 125.0 (q, $^1J_{\text{CF}} = 271 \text{ Hz}$, CF_3), 117.9 (br, *p-C* von Ar'), 111.3, 109.8, 109.3 (CH von Tp'), 97.8 (*β -C* des Metallacyclus), 35.9 (CH_2Cl), 17.9, 15.1, 15.0, 14.8, 13.3, 13.2, 12.5 (CH_3 von Tp' und Metallacyclus). Die γ -C-Atome des Metallacyclus konnten aufgrund wahrscheinlicher Überlappungen mit Signalen in der Phenylregion des Spektrums nicht zugeordnet werden. Elementaranalyse: ber.: C 49.06, H 2.82, N 5.34; gef.: C 49.09, H 2.86, N 5.55.

Eingegangen am 27. Oktober 1997,
veränderte Fassung am 22. April 1998 [Z 11084]

Stichwörter: Lewis-Säuren • Metallacylen • O-Liganden • Oxidative Additionen • Wolfram

- [1] a) S. H. Bergens, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 959; b) P. A. White, J. Calabrese, K. H. Theopold, *Organometallics* **1996**, *15*, 5473.
- [2] F. C. Rix, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1137.
- [3] F. C. Rix, M. Brookhart, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2436.
- [4] L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267.
- [5] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.
- [6] E. L. Muetterties, E. Band, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6572.
- [7] A. S. Gamble, J. M. Boncella, *Organometallics* **1993**, *12*, 2814.
- [8] W. M. Vaughan, K. A. Abboud, J. M. Boncella, *Organometallics* **1995**, *14*, 1567.
- [9] C. S. Yi, D. Wódka, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1996**, *15*, 2.
- [10] Für eine ähnliche Cp-Verbindung siehe: K. Sünkel, G. Urban, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290*, 231.
- [11] J. Song, D. J. Szalda, R. M. Bullock, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11134.
- [12] S. K. Agbossou, J. M. Fernández, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 476.

- [13] Für eine Übersicht zu den Reaktionen von $[WTp'(CO)(RC\equiv CR')]^+$ -Ionen siehe: a) J. L. Caldarelli, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10097; b) D. M. Schuster, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1996**, *15*, 5467; c) M. B. Wells, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1997**, *16*, 1857; d) T. B. Gunnoe, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1997**, *16*, 3794; e) T. B. Gunnoe, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6916; f) S. G. Feng, C. C. Philipp, A. S. Gamble, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1991**, *10*, 3504; g) T. B. Gunnoe, P. S. White, J. L. Templeton, L. Casarrubios, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3171.
- [14] J. L. Caldarelli, L. E. Wagner, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2878.
- [15] Siehe z. B.: a) T. B. Gunnoe, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6916; b) L. W. Francisco, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1996**, *15*, 5127.
- [16] Zur Synthese von $[WTp'(CO)(N\equiv CMe)(PhC\equiv CMe)]^+[BF_4^-]$ siehe: a) S. G. Feng, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6477; b) S. G. Feng, J. L. Templeton, *Organometallics* **1992**, *11*, 1295.
- [17] S. N. Brown, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12119.
- [18] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927.
- [19] Siehe z. B.: a) S. G. Feng, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1993**, *12*, 2131; b) S. G. Feng, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2951.
- [20] Siehe z. B.: a) R. R. Schrock, R. M. Kolodziej, A. H. Liu, W. M. Davis, M. G. Vale, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4338; b) M. B. O'Regan, A. H. Liu, W. C. Finch, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4331; c) R. R. Schrock, T. E. Glassman, M. G. Vale, M. Kol, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1760; d) A. H. Liu, R. C. Murray, J. C. Dewan, B. D. Santarsiero, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4282.
- [21] a) M. Etienne, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1993**, *12*, 4010; b) M. D. Curtis, J. Real, W. Hirpo, W. M. Butler, *Organometallics* **1990**, *9*, 66; c) M. Etienne, F. Biasotto, R. Mathieu, J. L. Templeton, *Organometallics* **1996**, *15*, 1106; d) W. Hirpo, M. D. Curtis, *Organometallics* **1994**, *13*, 2706.
- [22] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science, Mill Valley, CA, **1987**, Kap. 9, S. 459–520, zit. Lit.
- [23] Siehe z. B.: a) M. D. Curtis, K. Shiu, W. M. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1550; b) M. D. Curtis, K. Shiu, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1213; c) M. D. Curtis, K. Shiu, W. M. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3335.
- [24] a) S. E. Bromberg, H. Yang, M. C. Asplund, T. Lian, B. K. McNamara, K. T. Kotz, J. S. Yeston, M. Wilkens, H. Frei, R. G. Bergman, C. B. Harris, *Science* **1997**, *278*, 260; b) für verwandte Reaktionen siehe: D. D. Wick, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10235.
- [25] a) C. A. Rusik, M. A. Collins, A. S. Gamble, T. L. Tonker, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2550; b) L. W. Francisco, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1997**, *16*, 2547.
- [26] a) H. G. Alt, H. E. Engelhardt, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 165; b) P. L. Watson, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2055.
- [27] Kristallstrukturanalysen: a) **1**: $C_{61}H_{52}B_2F_{24}O_2N_6W$, $M_r = 1562.54$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 12.735(3)$, $b = 13.356(4)$, $c = 20.296(7)$ Å, $\alpha = 73.19(3)$, $\beta = 76.68(3)$, $\gamma = 82.63(2)$ °, $Z = 2$, $V = 3208.7(17)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.617$ g cm⁻³, blaue Plättchen, Kristallabmessungen: $0.45 \times 0.40 \times 0.06$ mm³, Rigaku-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $T = 173$ K, $5.00^\circ < 2\theta < 46.00^\circ$. Von den gemessenen 8884 unabhängigen Reflexen wurden 7060 mit $I > 2.5\sigma(I)$ in der Verfeinerung verwendet, $R_1 = 0.045$, $R_2 = 0.041$. b) **2**: $C_{58}H_{44}B_2Cl_2F_{24}ON_6W$, $M_r = 1573.35$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 38.016(7)$, $b = 13.562(2)$, $c = 26.329(4)$ Å, $Z = 8$, $V = 12856(4)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.626$ g cm⁻³, blaue Plättchen, Kristallabmessungen: $0.25 \times 0.20 \times 0.20$ mm³, Rigaku-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $T = 295$ K, $5.00^\circ < 2\theta < 45.00^\circ$. Von den gemessenen 8396 unabhängigen Reflexen wurden 4661 mit $I > 2.5\sigma(I)$ in der Verfeinerung verwendet, $R_1 = 0.048$, $R_2 = 0.052$. c) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101794 and CCDC-101793“ (**1** bzw. **2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Photolumineszente, starre Molekülstäbe mit C_n -Cumulenspacern ($n = 3, 4$): Modulierung der elektronischen Wechselwirkung**

Bo Hong* und Jeffrey V. Ortega

Starre, lineare Molekülstäbe („molekulare Drähte“) werden derzeit als wichtige Komponenten für die Synthese von photonischen und elektronischen Geräten im Nanomaßstab untersucht.^[1, 2] In Kombination mit photoaktiven und/oder redoxaktiven Metallzentren ergeben sich Molekülānordnungen, die interessante Eigenschaften für einen weitreichenden Elektronen/Energietransfer sowie für die elektronische Wechselwirkung zwischen zwei entfernt liegenden „Drahtenden“ haben.^[2–5] Für die Richtungseigenschaften in diesen Systemen und für den Aufbau supramolekularer Mehrkomponentensysteme mit definierten Strukturen müssen starre Spacer verwendet werden, die eine eingeschränkte konformative Beweglichkeit und einen kontrollierbaren Abstand zwischen den Struktureinheiten gewährleisten. Spacer wie Polyphenyl-,^[6] Alken-,^[7] oder Alkineinheiten^[5, 8] können als leitfähigkeitsfördernde Komponenten eingesetzt werden, die die elektronische Kopplung über große Entfernung zwischen endständigen Untereinheiten fördern; Spacer wie gesättigte Kohlenwasserstoffeinheiten können als passive Verbindungskomponenten dienen.^[9]

Systeme mit ungesättigten Ketten aus sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen (C_n) zwischen zwei Metallzentren sind eine der wichtigsten Klassen eindimensionaler molekularer Stäbe, wobei die Systeme mit Acetylen- oder anderen Alkinbrücken bislang am intensivsten untersucht worden sind.^[2, 5, 8] Wir berichten hier über photolumineszente und redoxaktive Systeme mit Ruthenium- und Osmiumzentren, die über Allen- (C_3) oder Cumulenbrücken (C_4) verknüpft sind, und über erste Daten zu ihren photophysikalischen und Redoxeigenschaften. Die einzigartigen Strukturen der Allen- und Cumulenbrücken ermöglichen eine Feinabstimmung der elektronischen Wechselwirkung zwischen den endständigen Untereinheiten. Bei den C_3 -Ketten stehen die beiden π -Orbitale orthogonal zueinander, während bei den C_4 -Ketten Konjugation zwischen den endständigen π -Orbitalen besteht (Abb. 1). Folglich kann die elektronische Kopplung über die sp-Kohlenstoffkette leicht dadurch gesteuert werden, daß man die Zahl der Kohlenstoffatome variiert.

Die C_n -verbrückten tetratopen Spacer, 1,1',3,3'-Tetrakis(diphenylphosphanyl)allen („ C_3P_4 “), 1,1',4,4'-Tetrakis(diphenylphosphanyl)cumulen („ C_4P_4 “) und 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ethen („ C_2P_2e “), wurden nach literaturbekannten Metho-

[*] Prof. B. Hong, J. V. Ortega
Department of Chemistry
University of California, Irvine
Irvine, CA 92697-2025 (USA)
Fax: (+1) 714-824-3168
E-mail: BHONG@UCI.EDU

[**] Diese Arbeit wurde von der University of California, Irvine (UCI), dem UCI Physical Sciences Committee on Research und einen CAREER Award der National Science Foundation (CHE-9733546) gefördert. J.V.O. dankt für die Unterstützung im Rahmen des Graduate and Professional Opportunity Program vom US Department of Education.