

### Preliminary communication

## $^{13}\text{C}$ — $^{183}\text{W}$ -KOPPLUNGEN ALS SONDE FÜR METALL—CARBIN-, —CARBEN- UND —ALKYL-BINDUNGEN

FRANK HERWIG KÖHLER, HANS JÜRGEN KALDER und ERNST OTTO FISCHER

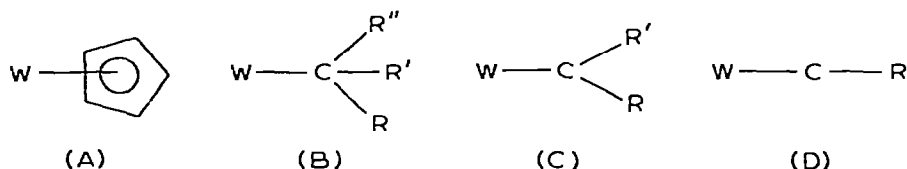
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (B.R.D.)

(Eingegangen den 21. November 1974)

Im Bemühen um ein besseres Verständnis von Metall—Kohlenstoff-Bindungen, besonders von Carbin- und Carben-Bindungen, haben wir die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ausgewählter Wolfram-Komplexe mit dem Ziel aufgenommen, die  $^{13}\text{C}$ — $^{183}\text{W}$ -Kopplungen zu ermitteln. Zugrunde liegt die allgemein anerkannte Tatsache, dass solche Kopplungen im wesentlichen skalar sind und durch die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung vermittelt werden [1]. In zahlreichen Untersuchungen zu  $J(\text{CH})$  wird deutlich [2], dass diese Wechselwirkung massgeblich durch die Hybridisierung des fraglichen C-Atoms beeinflusst wird. Die Kopplungskonstante wächst mit dem s-Orbital-Anteil der Bindung zwischen den untersuchten Kernen; als Beispiel seien die  $J(\text{CH})$  für Äthan (125.0 Hz), Äthylen (156.2 Hz) und Acetylen (248.7 Hz) aufgeführt [3].

Dementsprechend sind aus der relativen Grösse von  $J(\text{CW})$  Hinweise auf die Hybridisierung des an Wolfram gebundenen Carbin-, Carben- sowie Alkyl-C-Atoms und damit auf die Geometrie dieses Molekülteils zu erwarten. Die spektroskopischen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

In der Reihe der untersuchten Verbindungen liegen folgende Wolfram—Kohlenstoff-Einheiten vor:



Hier soll der Formalismus  $\text{W—C}$  keine Aussage über die Art der Bindung machen. Man erkennt in Tabelle 1, dass  $J(\text{CW})$  in der Reihe A bis D stark zunimmt. Der Grenzfall A ist in I und II vertreten, es wird keine  $^{13}\text{C}$ — $^{183}\text{W}$ -Kopplung beobachtet. Auf diesem Wege lässt sich demnach kein Kohlenstoff-2s-Anteil an der Bindung des Cyclopentadienylringes nachweisen. Die Fälle B bis D sind an C(1) in I bis VI ablesbar. Wir schliessen hier auf eine erhebliche Zunahme der Beteiligung von Kohlenstoff-2s-Orbitalen an der  $\text{W—C}$ -Bindung. Das entspricht dem Übergang von einem  $sp^3$ - über  $sp^2$ - zu einem  $sp$ -ähnlichen Hybrid am Kohlenstoff; auf die

TABELLE 1  
 $^{13}\text{C}$ -NMR-VERSCHIEBUNGEN<sup>a</sup> UND  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -W-KOPPLUNGSKONSTANTEN<sup>b</sup> VON WOLFRAMKOMPLEXEN

Verbindung	Lösungs- mittel	cis-CO		trans-CO		C(1)		C(2)		C(3)		Sonstige $\delta$
		$\delta$	J	$\delta$	J	$\delta$	J	$\delta$	J	$\delta$	J	
(I) $(\text{CO})_2\text{W}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-CH}_2\overset{1}{\text{C}}\overset{2}{\text{C}}\overset{3}{\text{H}}=\text{CH}_2$	$\text{C}_7\text{D}_8$	217.7 <sup>c</sup>	161.0	220.7 <sup>c</sup>	129.5	-0.0	29.5	146.0	-	107.3	-	$\text{C}_6\text{H}_5$ , 92.6
(II) $(\text{CO})_2\text{W}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-CH}_2\overset{1}{\text{C}}\overset{2}{\text{C}}\overset{3}{\text{C}}\text{E}=\text{CH}$	$\text{C}_7\text{D}_8$	217.5 <sup>c</sup>	158.5	230.2 <sup>c</sup>	129.5	-33.2	29.5	93.4	-	68.3	-	$\text{C}_6\text{H}_5$ , 92.7
(III) $(\text{CO})_2\text{W}(\overset{1}{\text{C}}\overset{2}{\text{C}}\overset{3}{\text{C}}\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-OCH}_2\text{CH}_3$	$\text{CDCl}_3$	107.3	127.0	205.5	119.5	286.1	102.5	130.0	- <sup>d</sup>	97.2	-	$\text{C}_6\text{H}_5$ , 132.9, 131.4, 128.8, 120.9 $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , 76.8, 14.5
(IV) $(\text{CO})_2\text{W}^{\text{c}}$	$\text{CDCl}_3$			191.0	124.5							$\text{C}_6\text{H}_5$ , 133.2, 128.9, 128.0, 127.8 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , 41.0, 38.8 $\text{C}_6\text{H}_5$ , 133.1, 130.8, 128.6, 118.5
(V) $(\text{CO})_2\text{BrW}=\overset{12}{\text{C}}\overset{3}{\text{C}}\text{H}=\overset{13}{\text{C}}\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CDCl}_3$	193.7	129.5			283.0	168.5	108.5	34.0	166.0	-	
(VI) $(\text{CO})_2\text{BrW}=\overset{12}{\text{C}}\overset{3}{\text{C}}\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	101.5	127.0			230.0	185.5	105.8	53.5	72.2	10.0 <sup>f</sup>	

<sup>a</sup> Gemessen rel. Lösungsmittel, umgerechnet [4] rel. TMS; digitale Genauigkeit  $\pm 0.1$  ppm. <sup>b</sup> In Hz; digitale Genauigkeit  $\pm 2.5$  Hz; fehlende Angaben bedeuten  $J < 5$  Hz. <sup>c</sup> "cis" bzw. "trans" zur Alkylgruppe. <sup>d</sup> Mögliche Beobachtung durch Flanken der Aromatensignale beeinträchtigt. <sup>e</sup> In Übereinstimmung mit Ref. 5. <sup>f</sup> Weniger sicher; erkennbar nach Multiplikation des Interferogramms mit positiver Exponentialfunktion.

Winkel  $\text{W}-\text{C}-\text{R}$  angewandt heisst das:  $\text{I} < \text{III} < \text{VI}$ . In Carbin-Komplexen ist dieser Winkel demnach gegenüber Carben-Komplexen erheblich aufgeweitet. Dieser Sachverhalt wurde zuerst durch die Röntgenstrukturanalyse belegt [6, 7], jetzt liegt auch der Nachweis in Lösung vor.

Die genaue Betrachtung von Tabelle 1 zeigt, dass die Korrelation zwischen Hybridisierungsgrad und  $^{13}\text{C}-^{183}\text{W}$ -Kopplung nicht sehr gut ist. Das entspricht der Erwartung, da die Liganden am Wolfram einerseits und die Gruppen an C(1) andererseits jeweils verschieden sind. Dieser Einfluss, der über die effektive Kernladung von  $^{13}\text{C}$  und  $^{183}\text{W}$  auf die Kopplung wirkt, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Sehr nützlich ist schliesslich die unseres Wissens bisher nicht beschriebenen  $^{13}\text{C}-^{183}\text{W}$ -Kopplung über mehr als eine Bindung hinweg. Nach dem oben Gesagten ist sie um so grösser, je stärker gestreckt der fragliche Teil des Moleküls ist. Der günstigste Fall liegt in VI vor, wo noch die Kopplung über drei Bindungen hinweg beobachtet werden kann.  $^2J(\text{CW})$  und  $^3J(\text{CW})$  ermöglichen die auf anderem Wege bisher nicht zu treffende Zuordnung von C(2/3) in VI und V, wenn man davon ausgeht, dass  $^nJ(\text{CW})$  mit wachsendem  $n$  kleiner wird. Die Zuordnung ergibt neben einer überraschenden Vertauschung der Signale von C(2/3) in diesen beiden Verbindungen den entscheidenden Beweis für die Richtung der Addition von sek. Amin an VI [8]: Durch Verknüpfung von  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  mit C(3) und H mit C(2) entsteht V.

### Experimentelles

Alle Lösungsmittel wurden absolutiert und mit  $\text{N}_2$  gesättigt, sämtliche Umsetzungen unter Schutzgas ( $\text{N}_2$ ) ausgeführt.

$(\text{CO})_3-\pi-\text{C}_5\text{H}_5\text{WC}_3\text{H}_5$  (I) s. Ref. 9.

$(\text{CO})_3-\pi-\text{C}_5\text{H}_5\text{WCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$  (II). 3.8 g (8.3 mMol)  $(\text{CO})_3-\pi-\text{C}_5\text{H}_5\text{WNa}$  [10] werden unter kräftigem Rühren bei  $-10^\circ\text{C}$  in 40 ml THF vorgelegt und sodann 0.8 ml (10.6 mMol) frisch destilliertes Propargylbromid aus einer Pipette zugegropft. Es wird 45 min ohne Kühlung gerührt und dann das Lösungsmittel bei  $-10^\circ\text{C}$  mit der Ölpumpe abgezogen. Aus dem öligen Rückstand wird der Komplex mit 50 ml Toluol extrahiert, der Extrakt über eine mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  überschichtete Fritte (G3) filtriert, das Filtrat bei  $-20^\circ\text{C}$  im Hochvakuum zur Trockne eingeeengt, mit 20 ml Pentan aufgerührt und dann noch 8 Stunden bei  $-20^\circ\text{C}$  im Hochvakuum getrocknet. Gelbe Kristalle (Fp.  $34-37^\circ\text{C}$ ), Ausbeute: ca. 500 mg (18% bez. auf  $(\text{CO})_3-\pi-\text{C}_5\text{H}_5\text{WNa}$ ). (Gef.: C, 35.92; H, 2.27.  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3\text{W}$  ber.: C, 35.51; H, 2.17%; Mol.-Gew. 372.03.)

$(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$  (III) s. Ref. 11.

$\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCC}(\text{H})=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (V) s. Ref. 8.

$\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$  (VI) s. Ref. 12.

Die NMR-Spektren wurden an einem Bruker HX 90/8-15 Spektrometer in Fourier-Transform-Technik unter Protonenbreitbandentkopplung aufgenommen.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für die Bereitstellung der Kernresonanzgerätes.

## Literatur

- 1 A. Carrington und A. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*, Kap. 5, Harper, New York, 1969.
- 2 G.C. Levy und G.L. Nelson, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, Wiley-Interscience, New York, 1972; J.B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1971.
- 3 D.M. Graham und C.E. Holloway, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 2114.
- 4 G.C. Levy und J.D. Cargoli, *J. Magn. Res.*, 6 (1972) 143.
- 5 B.E. Mann, *Advan. Organometal. Chem.*, 12 (1974) 192.
- 6 G. Huttner, H. Lorenz und W. Gartzke, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 667; *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 13 (1974) 609.
- 7 E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 618; *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 12 (1973) 564.
- 8 E.O. Fischer, H.J. Kalder und F.H. Köhler, *J. Organometal. Chem.*, 81(1974)C23.
- 9 M.L.H. Green and A.N. Stear, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 230.
- 10 T.S. Piper and G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104.
- 11 E.O. Fischer und F.R. Kreissl, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) C47.
- 12 G. Kreis, Diss. TU München 1973.