

*Journal of Organometallic Chemistry*, 146 (1978) 135–141  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**$^{13}\text{C}$ -NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG DER  
 TRICARBONYL(1,2,3,4,5,2'- $\eta$ -ETHYLCYCLOPENTADIEN-1,2'-DIYL)-  
 KOMPLEXE DES MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS. DEFORMIERTE  
 $\sigma$ -ALKYL- $\pi$ -CYCLOPENTADIENYL-METALL-KOMPLEXE**

SIEGMAR BRAUN <sup>\*</sup>, PETER DAHLER und PETER EILBRACHT

*Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt,  
 Petersenstrasse 22, D-6100 Darmstadt (B.R.D.)*

(Eingegangen den 5. September 1977)

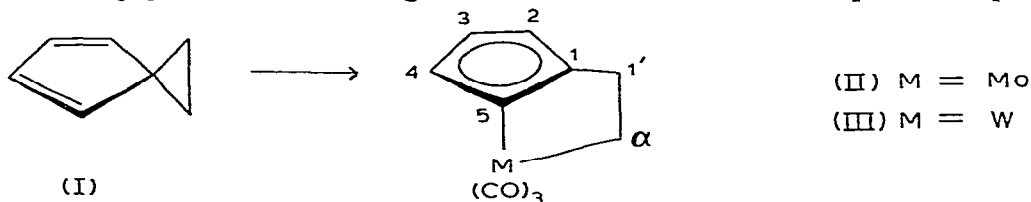
**Summary**

In order to gain further insight in the bond structure of bridged  $\sigma$ -alkyl- $\pi$ -cyclopentadienyl complexes, obtained from spiro[2.4]hepta-4,6-diene their  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded, analyzed, and compared with those of analogous compounds. It was concluded that the 3-membered ring of the starting hydrocarbon is completely opened and a "homofulvene" structure can be discarded.  $^{13}\text{C}$  NMR spectra further suggest strong steric deformations in the ethano bridged compounds.

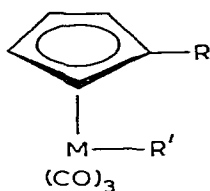
**Zusammenfassung**

Um tieferen Einblick in die Bindungsverhältnisse der aus Spiro[2.4]hepta-4,6-dien zugänglichen überbrückten  $\sigma$ -Alkyl- $\pi$ -cyclopentadienylkomplexe zu erhalten, wurden deren  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen, analysiert und mit denen analoger Verbindungen verglichen. Danach ist der Dreiring des Ausgangskohlenwasserstoffs vollständig geöffnet worden und eine "Homofulvenstruktur" auszuschliessen. Weiter weisen die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren auf eine starke sterische Deformation in den ethanoüberbrückten Verbindungen hin.

Bei der Umsetzung von Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (I) mit  $\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_3$  ( $\text{L}_3 = (\text{CH}_3\text{CN})_3$ , Diglyme oder  $(\text{THF})_3$ ) entstehen unter C—C-Bindungsspaltung die ethanoüberbrückten  $\sigma$ -Alkyl- $\pi$ -cyclopentadienyl-metalltricarbonyl-Komplexe II und III [1]. Diese Verbindungen unterscheiden sich in ihren spektroskopischen



Eigenschaften, insbesondere im Elektronen- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, auffällig von den offenkettigen Analoga des Typs IV und V sowie den überbrückten Systemen VI und VII, in denen die Ethanobrücke in II bzw. III durch eine Tetra-



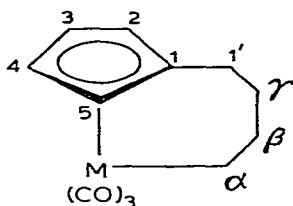
(IV)  $M = \text{Mo}$

(V)  $M = \text{W}$

a,  $R = \text{H}$ ;  $R' = \text{CH}_3$ ;

b,  $R = \text{CH}_3$ ;  $R' = \text{CH}_3$ ;

c,  $R = \text{H}$ ;  $R' = \text{C}_2\text{H}_5$

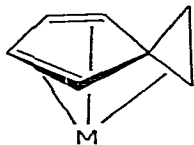


(VI)  $M = \text{Mo}$

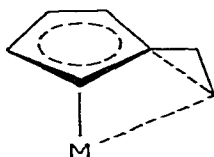
(VII)  $M = \text{W}$

methyleneinheit ersetzt ist. Ebenso ist eine höhere Reaktivität gegenüber  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  sowie eine stärkere Tendenz zur Oligomerisierung zu beobachten [1].

Aufgrund dieser Besonderheiten stellt sich die Frage, ob im vorliegenden Fall ein starker Spannungseffekt wirksam ist oder ob gar ungewöhnliche Bindungsverhältnisse vorliegen. So könnte man z.B. bei einer bindenden Wechselwirkung zwischen dem substituierten C-Atom des Cyclopentadienyl-Liganden (C-1) und dem mit dem Metallatom verknüpften Kohlenstoff ( $\alpha$ -C) die Verbindungen II und III als "Homofulvenkomplexe" (VIIIa bzw. VIIIb) betrachten.



(VIII a)



(VIII b)

Derartige Strukturen, in denen statt einer C—C- $\pi$ -Bindung eine Cyclopropaneinheit in vergleichbarer Weise an der Metall—Ligand-Bindung teilnimmt, sind bisher bereits an einigen Beispielen diskutiert bzw. nachgewiesen worden [2]. Auch bei zahlreichen unter C—C-Bindungsspaltung ablaufenden Reaktionen werden solche Bindungsverhältnisse häufig bei Zwischenstufen diskutiert [3].

Zur Klärung der Struktur und der Bindungsverhältnisse in II bzw. III soll hier über die Ergebnisse  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischer Untersuchungen berichtet werden. Die Schlussfolgerungen werden mit den Daten einer Röntgenstrukturanalyse von II verglichen.

### Methodik

Zunächst wurden aus den  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelten 25.16 MHz- $^{13}\text{C}$ -PFT-NMR-Spektren von II und III sowie drei weiteren Vergleichsverbindungen IV—VII

die chemischen Verschiebungen bestimmt und mit den üblichen Methoden wie Spektrenvergleich, off-resonance- $^1\text{H}$ -Entkopplung, selektive  $^1\text{H}$ -Entkopplung usw. die Zuordnungen getroffen. Um diese Zuordnungen sicherzustellen und um Strukturinformationen auch aus den  $^{13}\text{C}$ ,H-Kopplungskonstanten zu erhalten, wurden ferner die unentkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen, die z.T. höherer Ordnung sind, so dass die weitreichenden  $^{13}\text{C}$ ,H-Kopplungen nicht in allen Fällen direkt dem Spektrum entnommen werden konnten. Als wertvoll erwiesen sich ferner Doppelresonanzexperimente, bei denen die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren unter Hochauflösungsbedingungen bei gleichzeitiger Einstrahlung der Resonanzfrequenz einer bestimmten Protonensorte registriert werden. Auf diese Weise kann man z.B. zwischen C-2/C-5 einerseits und C-3/C-4 andererseits unterscheiden, da, wie auch aus Untersuchungen an alkylsubstituierten Ferrocenen [4] hervorgeht, nur C-2 und C-5, nicht aber C-3 und C-4 mit den zum Cyclopentadienyling  $\alpha$ -ständigen Protonen koppeln. Umgekehrt kann bei Spektren 1. Ordnung durch Doppelresonanzexperimente auch die Zuordnung von Kopplungen ermöglicht werden.

### $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen

Betrachtet man zunächst nur die für die Molybdänverbindungen ermittelten  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen (Tab. 1) und beschränkt sich auf den Vergleich von IVa–IVc sowie VI, so findet man für die beiden Sorten von Carbonyl-C-Atomen keine signifikanten Unterschiede, und auch bei C-2/C-5 und C-3/C-4 ist die Variationsbreite infolge kleiner  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Effekte (vgl. auch Ferrocene [4]) nicht sehr gross. Der Substituenteneinfluss einer Methylgruppe auf C-1 ( $\alpha$ -Effekt) beträgt 18.9 ppm, wie der Vergleich von IVa und IVb zeigt, und von gleicher Grösse ist auch der  $\alpha$ -Effekt einer Methylgruppe auf  $\alpha$ -C(Mo) (18.2 ppm; vgl. IVa und IVc). Der  $\beta$ -Effekt auf  $\alpha$ -C(Mo) schliesslich lässt sich aus dem Vergleich von IVc und VI zu +6 bis +7 ppm abschätzen, wenn man unter Vernachlässigung des  $\delta$ -Effekts einen  $\gamma$ -Effekt von –2 bis –3 ppm annimmt\*.

Gegenüber diesen Vergleichsdaten beobachtet man in II Abweichungen, die für  $\alpha$ -C und C-1 besonders drastisch sind. So liegt das Signal von  $\alpha$ -C bei einer um 40 ppm höheren Feldstärke als erwartet, und eine unerwartete Hochfeldverschiebung von ca. 40 ppm ist auch für C-1 charakteristisch. Während sich C-2/C-5 und C-3/C-4 weitgehend normal verhalten, zeigen die Carbonyl-C-Atome bei ca. 30°C eine breite Absorption, die bei Temperaturerniedrigung in zwei Singulets aufspaltet; wegen der thermischen Empfindlichkeit von II konnte die Verschärfung des breiten CO-Signals durch Temperaturerhöhung nicht verfolgt werden. Danach tritt also in II ein intramolekularer *cis/trans*-Austausch der Carbonylliganden auf, der in Verbindungen des Typs  $\text{CpM}(\text{CO})_2\text{R}$  ( $\text{R} \neq \text{H}$ ) bisher nicht direkt beobachtet wurde [5–7]\*\*; bei IVa als der thermisch stabilsten der untersuchten Verbindungen konnte bei 80°C noch keine Verbreiterung der CO-Signale festgestellt werden.

\* Positives bzw. negatives Vorzeichen bedeuten Tieffeld- bzw. Hochfeldverschiebung.

\*\* In  $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$  wurde der intramolekulare Ligandenaustausch aufgrund der Temperaturabhängigkeit der  $^{13}\text{CO}$ ,H-Kopplung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $^{13}\text{C}$ -Satelliten) erkannt [7].

TABELLE 1  
<sup>13</sup>C-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER UNTERSUCHTEN MOLYBDÄN- UND WOLFRAM-KOMPLEXE ( $\delta_c(\text{TMS}) = 0$  ppm, in  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

	CO		C-1	C-2/C-5	C-3/C-4	C-1'	$\alpha$ -C	$\beta$ -C $\gamma$ -C
	trans	cis						
II	236.3	231(br)	67.0	88.0	89.6	21.9	-49.6	
III	227.5	228.9 <sup>a</sup> 220(br)	70.8	86.5	87.4	21.7	-61.7	
IVa	240.3	218.7 <sup>a</sup> 227.2	92.4	92.4	92.4	12.9	-22.1	
IVb	241.0	227.7	111.3	93.2	89.2		-18.6	
IVc	240.3	228.1	92.7	92.7	92.7		-3.9	20.3
Va <sup>b</sup>	229.8	216.8	91.0	91.0	91.0		-34.6	
Vb	230.4	217.6	109.9	92.0	87.9	12.8	-30.7	27.0 <sup>c</sup> ; 28.1
VI	239.9	227.9	110.9	91.2	87.8	25.1 <sup>c</sup>	4.8	26.7 <sup>d</sup> ; 28.1
VII	229.2	218.0	110.0	90.0	86.8	24.9 <sup>d</sup>	-7.4	

<sup>a</sup> In  $\text{CDCl}_3$  bei  $-45^\circ\text{C}$ . <sup>b</sup> Vgl. aber [8]. <sup>c,d</sup> Zuordnungen möglicherweise zu vertauschen.

Die für die entsprechenden Wolframverbindungen erhaltenen  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen, die mit den gleichen Methoden zugeordnet wurden, sind ebenfalls in Tab. 1 enthalten und zeigen für III die gleichen Anomalien wie im Falle von II: die Signale von C-1' und  $\alpha$ -C liegen in III bei viel höherer Feldstärke als in Vb, und von den Carbonyl-C-Atomen, die bei  $32^\circ\text{C}$  ein breites und bei  $-45^\circ\text{C}$  zwei scharfe Signale aufweisen, absorbiert das *trans*-ständige bei höherer Feldstärke als in den Vergleichsverbindungen\*.

Vergleicht man die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen in einem Molybdänkomplex mit denen im entsprechenden Wolframkomplex, so sind die grössten Unterschiede für die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen bei den Carbonyl-Liganden und den  $\alpha$ -C-Atome festzustellen, die in den Wolfram-Komplexen um jeweils 10 bzw. 12 ppm zu höherem Feld verschoben sind. Damit ergeben sich für die Carbonyl-C-Atome in den hier untersuchten Komplexen des Typs  $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{R}$  die gleichen Differenzen wie bei den Hexacarbonylen selbst [5,6]. Dafür sind nach Braterman et al. [9] weniger die Differenzen im  $\pi$ -Bindungsgrad als vielmehr paramagnetische Effekte verantwortlich, die von *d-d*-Übergängen am Metall bestimmt sind und einen direkten Feldeffekt auf die direkt gebundenen Nachbaratome haben.

### $^{13}\text{C,H}$ -Kopplungen

Informationen liefern auch die  $^{13}\text{C,H}$ -Kopplungen (vgl. Tab. 2), sowohl die über eine Bindung als auch die weitreichenden, sowie  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -Doppelresonanzexperimente. Bei den  $^1J(\text{CH})$ -Kopplungen der Mo-Verbindungen fallen die für die beiden Methylen-C-Atome in II beobachteten Werte auf, die hier beträchtlich grösser als in den Vergleichsverbindungen IVb und VI sind (C-1': 135.1 gegenüber ca. 127 Hz;  $\alpha$ -C; 151.9 gegenüber ca. 138 Hz), so dass wegen ihrer Abhängigkeit von der Hybridisierung [10] auf eine merkliche Deformation in II zu schliessen ist.

Weitreichende  $^{13}\text{C,H}$ -Kopplungen werden in II für C-1' sowohl mit 2-H/5-H ( $^3J(\text{CH}) \leq 1$  Hz) als auch mit den Protonen an  $\alpha$ -C ( $^2J(\text{CH})$  1.5 Hz) beobachtet, und umgekehrt sind die Protonen an C-1' sowohl mit C-2/C-5 als auch mit  $\alpha$ -C(Mo) gekoppelt. Für  $\alpha$ -C andererseits beobachtet man ein Triplett mit  $J$  4.3 Hz, welches von der Kopplung mit den Protonen an C-1' und nicht von 2-H/5-H herrührt, wie Doppelresonanz zeigt. Auch besteht keine Kopplung der Protonen an  $\alpha$ -C mit C-2/C-5, denn ihre  $^{13}\text{C}$ -Absorption bleibt beim Einstrahlen der entsprechenden  $^1\text{H}$ -Resonanzfrequenz unverändert. Da indirekte Spin-Spin-Kopplungen i.a. über das Bindungselektronensystem vermittelt werden, ergibt sich aus diesen Befunden, dass zwischen C-1 und  $\alpha$ -C keinerlei Bindungsbeziehung besteht.

Für die  $^1J$ -Werte der entsprechenden Wolframverbindungen (vgl. Tab. 2) ist charakteristisch, dass sie für die Cyclopentadienyl-C-Atome sämtlich um 2 Hz grösser und für  $\alpha$ -C um 2–3 Hz kleiner sind als in den entsprechenden Molybdänverbindungen. Weiterhin führt der Vergleich der  $^1J(\text{CH})$ -Werte von C-1' und  $\alpha$ -C einerseits in III und andererseits in den Wolfram-Vergleichsverbindungen V und VII zu dem gleichen Ergebnis wie für II: die  $^1J(\text{CH})$ -Werte sind mit 135 bzw.

\* Die in [8] für *trans*-CO und  $\alpha$ -C von Va angegebenen  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen stimmen nicht mit den von uns gemessenen Werten überein.

TABELLE 2

 $^{13}\text{C,H}$ -KOPPLUNGSKONSTANTEN (Hz)

	C-2/C-5	C-3/C-4	C-1'	$\alpha$ -C
II	177.5(d), m	178.3(d), m	135.1(t), m <sup>a</sup>	151.9(t), 4.3(t)
III	178(d), m	180(d), m	135(t), m	149.9(t), 4.1(t)
IVa	177.5(d), 6.9(qi) <sup>c</sup>	177.5(d), 6.9(qi)		138.0(q) <sup>c</sup>
IVb	175.0(d), m	177.5(d), m	128.5(q)	137.1(q)
IVc	177.5(d), 6.7(qi)	177.5(d), 6.9(qi)		138.4, +7.6 <sup>b</sup>
Va	179.5(d), 6.7(qi)	179.5(d), 6.7(qi)		135.0(q)
Vb	177.1(d), m	179.0(d), m	129.1(d)	134.6(d)
VI	175.5(d), m	176.5(d), m	125(t), m	138.5(t), 6.7(qi)
VII	177.5(d), m	178(d), m	127(t), m	135(t), m

<sup>a</sup> Bei selektiver Entkopplung von 2-H/5-H: 135.1(t), 1.5(t). <sup>b</sup> Die  $^{13}\text{C,H}$ -Kopplungskonstanten des Methylen-C-Atoms wurden durch vollständige Analyse (mit LAOCN3) ermittelt, da, wie auch im Falle des Methyl-C-Atoms ( $^1J(\text{CH})$  125.2 Hz,  $^2J(\text{CH})$  -3.1 Hz) und der Äthylprotonen ( $J(\text{HH})$  7.7 Hz,  $\Delta\delta$  0.12 ppm) Spektren höherer Ordnung vorliegen. <sup>c</sup> q, quartett; qi, quintett.

150 Hz in III grösser als z.B. in V (129.1 bzw. 134.6 Hz). Sie zeigen eine merkliche Deformation in der Ethanobrücke an.

### Schlussfolgerung

Die Untersuchung zeigt, dass bei der Umsetzung des Spiroheptadiens I der Dreiring durch die Metallkomplexe des Typs  $\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_3$  vollständig geöffnet wird und dass eine "Homofulvenstruktur" VIII auszuschliessen ist. Die Strukturen II und III sind vielmehr als Diorganylverbindungen mit  $C_s$ -Symmetrie und ohne Bindung zwischen C-1 und  $\alpha$ -C zu beschreiben, in denen jedoch, im Gegensatz zu den Vergleichsverbindungen IV–VII, insbesondere C-1 und  $\alpha$ -C infolge sterischer Deformation offenbar eine andersartige Hybridisierung und damit eine stark verschiedene Wechselwirkung mit dem Metall aufweisen.

Dieses Bild wird durch eine Röntgenstrukturanalyse von II voll bestätigt [11]. Bemerkenswert sind der kleine Abstand zwischen dem Zentrum des fünfgliedrigen Rings und dem Molybdänatom von 1.88 Å im Vergleich zu ca. 2.05 Å in anderen Komplexen [12] und der Knick der Bindung C-1–C-1' gegen die Ebene des fünfgliedrigen Rings um ca. 17°. Dieser Knick sowie die Bindungslängen (C-1–C-1' 1.55 Å, C-1'– $\alpha$ -C 1.62 Å) und -winkel ( $\angle$ C-1–C-1'– $\alpha$ -C 99°,  $\angle$ C-1'– $\alpha$ -C–Mo 92°) der Ethanobrücke weisen auf eine starke Spannung in diesem Molekülteil hin.

### Experimenteller Teil

Die PFT- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden bei 25.16 MHz mit einem Spektrometer Varian XL-100 in Hexadeuterobenzol aufgenommen, dessen Deuteriumresonanz zur Feld/Frequenzstabilisierung diente. Die chemischen Verschiebungen wurden relativ zu TMS als innerem Standard bestimmt. Bei den  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelten Spektren betrug die digitale Auflösung 2.0 Hz/Punkt bzw. 1.25 Hz/Punkt (mit bzw. ohne Berücksichtigung der Carbonyl-Signale), während die unentkoppelten Spektren bei einer digitalen Auflösung von 0.25 Hz/Punkt

erhalten wurden. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden bei 100 MHz aufgenommen und die chemischen Verschiebungen relativ zu TMS bestimmt.

## Literatur

- 1 P. Eilbracht, *Chem. Ber.*, **109** (1976) 1429; P. Eilbracht und P. Dahler, *J. Organometal. Chem.*, **127** (1977) C48.
- 2 (a) W.-E. Bleck, W. Grimme, H. Günther und E. Vogel, *Angew. Chem.*, **82** (1970) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **9** (1970) 303; (b) R.L. Beddoes, P.F. Lindley und O.S. Mills, *Angew. Chem.*, **82** (1970) 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **9** (1970) 304; (c) J.A. McGinnety, *J. Organometal. Chem.*, **59** (1973) 429; (d) D.J. Varrow, J.A. Ibers, M. Lenarda und M. Graziani, *J. Organometal. Chem.*, **70** (1974) 133; (e) F. Iwanciw, M.A. Quyser, R.J. Puddephatt und C.F. Tipper, *J. Organometal. Chem.*, **113** (1976) 91; (f) A.-J. Wang, I.C. Paul und R. Aumann, *J. Organometal. Chem.*, **69** (1974) 301.
- 3 L.A. Paquette, in *MTP Int. Rev. Sci., Alicyclic Compounds, Org. Chem. Ser. One*, D.H. Hey (Herausg.) Vol. 5, Butterworth, London, 1973, S. 127.
- 4 S. Braun, T.S. Abraham und W.E. Watts, *J. Organometal. Chem.*, **97** (1975) 429; F. Köhler und G. Matsubayashi, *J. Organometal. Chem.*, **96** (1975) 391.
- 5 B.E. Mann, *Adv. Organometal. Chem.*, **12** (1974) 135.
- 6 L.J. Todd und J.R. Wilkinson, *J. Organometal. Chem.*, **77** (1974) 1.
- 7 J.W. Faller, A.S. Anderson und C.C. Chen, *Chem. Commun.*, (1969) 719.
- 8 L.F. Farnell, E.W. Randall und E. Rosenberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1971) 1078.
- 9 P.S. Bratermann, D.W. Milne, E.W. Randall und E. Rosenberg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 1027.
- 10 Vgl. J.H. Goldstein, V.S. Watts und L.S. Rattet, in J.W. Emsley, J. Feeney und L.H. Sutcliffe (Herausg.) *Progress in Nuclear Magnetic Resonance*, Pergamon Press, Vol. 8, Oxford, 1971, S. 103.
- 11 H.J. Lindner, persönliche Mitteilung.
- 12 (a) M.J. Bennett und R. Mason, *Proc. Chem. Soc.*, (1963) 2732; *Nature*, **201** (1964), 1319; (b) M.R. Churchill und J.P. Fennessey, *Inorg. Chem.*, **6** (1967) 1213; (c) S. Chaiwasie und R.H. Fenn, *Acta Crystallogr. B*, **24** (1968) 525; (d) M.L.H. Green, J.K.P. Ariyaratne, A.M. Bjerrum, M. Ishaq und C.K. Prout, *Chem. Commun.*, (1967) 430.