

DIE METALL–KOHLENSTOFF-BINDUNG IN CARBEN- UND CARBIN-KOMPLEXEN. AUSSAGEN DER ^{183}W – ^{13}C -KOPPLUNGEN

FRANK HERWIG KÖHLER *, HANS JÜRGEN KALDER und ERNST OTTO FISCHER

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, D-8000 München-2, Arcisstrasse 21 (Deutschland)

(Eingegangen den 28. Januar 1976)

Summary

The nuclear spin coupling constants $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ and in some cases $^2J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ and $^3J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ are determined for 10 tungsten carbene and 9 tungsten carbyne complexes. 1J is of analytical importance, being characteristically greater for $\text{W}\equiv\text{C}$ than for $\text{W}=\text{C}$ bonds. This is due to different hybridisation at the carbon atom, and provides information about bond angles and polarities of $\text{W}-\text{C}$ and $\text{W}-\text{C}-\text{R}$ units.

Substituents R and R' in $(\text{CO})_5\text{W}=\text{CRR}'$ and $\text{X}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CR}$ as well as the halogens X lead to minor changes in 1J . These changes are comparable to those of $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ in correspondingly substituted methanes. Unexpectedly 1J increases with $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. $^2J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ though being much smaller than 1J reflects different hybridisation at the β carbon atom.

Zusammenfassung

Von zehn Wolfram-Carben- und neun Wolfram-Carbin-Komplexen wurden die Kernspinkopplungskonstanten $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ sowie teilweise auch $^2J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ und $^3J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ bestimmt.

1J hat analytische Bedeutung, da es für $\text{W}\equiv\text{C}$ -Bindungen charakteristisch grösser als für $\text{W}=\text{C}$ -Bindungen ist. Dies ist auf die unterschiedliche Hybridisierung am C-Atom zurückzuführen und vermittelt Informationen über Bindungswinkel sowie Polarität von $\text{W}-\text{C}$ - und $\text{W}-\text{C}-\text{R}$ -Einheiten.

Substituenten R und R' in $(\text{CO})_5\text{W}=\text{CRR}'$ und $\text{X}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CR}$ sowie die Halogene X führen zu geringeren Änderungen von 1J . Diese Änderungen sind denen von $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ in entsprechend substituierten Methanen vergleichbar. Entgegen der Erwartung wächst $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

Obwohl $^2J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ wesentlich kleiner als 1J ist, spiegelt es die unterschiedliche Hybridisierung am β -C-Atom wider.

1. Einleitung

Carben-Komplexe sind Verbindungen, in denen ein Molekül $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array}$ durch Bindung an ein Übergangsmetall stabilisiert wird [1–3]. Entsprechend führt die Fixierung eines Restes $:\text{C}-\text{R}$ an ein Metallkomplexfragment zu Carbin-Komplexen [4]. Die zugehörigen Struktureinheiten sind: $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{M}-\text{C} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array}$ und $\text{M}-\text{C}-\text{R}$.

Die diese beiden Verbindungsklassen charakterisierenden Metall–Kohlenstoff-Mehrfachbindungen direkt, schnell und ohne grösseren Aufwand diagnostizieren zu können, ist in höchstem Masse wünschenswert. Diesen Anforderungen kommt die Untersuchung der Kernkopplungskonstanten besonders gut nach.

Die grösste Vielfalt an Carben-Komplexen liegt für die Elemente der Gruppe VIA vor; ungeladene Carbin-Komplexe sind bisher nur von diesen Metallen bekannt. Damit konzentriert sich unser Interesse auf $^{183}\text{W}-^{13}\text{C}$ -Kopplungen.

^{183}W (Kernspin $1/2$) hat eine natürliche Häufigkeit von 14,3%. Ein Molekülfragment $\text{W}-\text{C}$ ergibt demnach ein ^{13}C -NMR-Signal, dessen ^{183}W -Satelliten 8,3% seiner Intensität erreichen können. Um so erstaunlicher ist es, dass bisher nur vereinzelt und von wenigen Verbindungen $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ ermittelt worden sind [5]. Es handelt sich dabei stets um Kopplungen im Fragment $\text{W}=\text{C}=\text{O}$.

Unlängst haben wir kurz berichtet, dass verschiedene Molekülteile $\text{W}-\text{R}$ gut vermittels der $^{183}\text{W}-^{13}\text{C}$ -Kopplungen unterschieden werden können [6]. Dieser Befund hat uns veranlasst, eine Reihe von Wolfram-Carben- und -Carbin-Komplexen zu untersuchen.

2. Merkmale der $^{183}\text{W}-^{13}\text{C}$ -Kopplung

NMR-aktive Kerne kann man sich als magnetische Dipole denken. Sind zwei solche Kerne über eine oder mehrere Bindungen verknüpft, so treten sie miteinander durch Bahneffekte des Dipols sowie durch Korrelation mit den Spins der Bindungselektronen in Wechselwirkung. Nach Ramsey [7] hat die Kernkopplungskonstante J folglich einen Orbital- (J^{orb}) sowie einen dipolaren Anteil (J^{dip}). Von wesentlich grösserer Bedeutung ist jedoch der Kontaktanteil (J^{con}). Er kommt durch die Fermikontakt-Wechselwirkung der Kernspins mit den Spins der Bindungselektronen zustande.

In einer LCAO-Behandlung des Kopplungsproblems fanden Pople and Santry [8], dass $^1J(AB)$ für die Elemente bis Fluor einen Anteil von J^{orb} enthält, der nur für $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ 3% übersteigt; auch J^{dip} ist sehr klein. Jameson und Gutowsky haben in Fortführung dieser Arbeiten gezeigt, dass auch für Kerne M mit höherer Ordnungszahl $J^{\text{dip}}(\text{M}-^{13}\text{C})$ klein ist [9]. Ihre Rechnungen gelten nur für $\text{M}-\text{C}$ -Fragmente, in denen eine σ -Bindung, gebildet aus einem Kohlenstoff- $2p$ - und einem Metall- np -Orbital, vorliegt. In Wolfram-Carben- und -Carbin-Komplexen liegen jedoch Mehrfachbindungen vor, die auch d -Orbitale einbeziehen. Zugleich sind diese Bindungen stark verkürzt [3,4]. Daher scheint eine gesonderte Rechnung wünschenswert.

Gestützt auf die bisherigen Erfahrungen, insbesondere eine genaue Untersuchung von $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ in $(\text{CO})_5\text{W}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ [10] gehen wir jedoch davon aus, dass J^{con} dominiert. In Analogie zu McCannels Formulierung [11] ergibt sich dann:

$$^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) \sim |S_{\text{W}}(\text{O})|^2 \cdot |S_{\text{C}}(\text{O})|^2 \cdot ({}^3\Delta E)^{-1} \cdot P_{S(\text{W})S(\text{C})}^2 \quad (1)$$

$|S_{\text{W}}(\text{O})|^2$ und $|S_{\text{C}}(\text{O})|^2$ sind die Werte der Elektronendichte im Wolfram-6s- bzw. Kohlenstoff-2s-Orbital am Kernort, ${}^3\Delta E$ ist die mittlere Triplet-Anregungsenergie und $P_{S(\text{W})S(\text{C})}^2$ ist ein Term, in dem die W-C-Bindungsordnung sowie die Polarität der Bindung in Form der Ladungsdichteverteilung enthalten sind.

Der Vergleich der UV-Spektren von $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ [12] und *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_5$ [13] ergibt weitgehende Übereinstimmung. Daraus schliessen wir, dass sich die mittleren Anregungsenergien beider Moleküle, wie auch in der Reihe der $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{R})\text{R}'$ [12], nicht wesentlich unterscheiden. Es wird sich zeigen, dass die $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ dieser Mitteilung gut verstanden werden können, wenn ${}^3\Delta E$ konstant ist.

Aus den in Gl. 1 verbleibenden Grössen geht näherungsweise hervor:

- $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ erlaubt gute Aussagen über die W-C- σ -Bindung.
- W-C- π -Bindungen wirken sich auf $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ als Störungen in Form synergetischer Effekte und/oder geänderter Abschirmung der s-Elektronen gegenüber dem Kern aus.
- $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ wird bestimmt durch den s-Anteil in den Hybridorbitalen, die die W-C-Bindung bilden.
- $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ wird bestimmt durch die relative Ladung auf dem Wolfram- und, abgeschwächt, auf dem Kohlenstoffatom.

3. Ergebnisse

Aus den eingangs erwähnten Intensitätsverhältnissen geht hervor, dass ^{183}W -Satelliten in ^{13}C -NMR-Spektren gut zu beobachten sind, wenn der fragliche ^{13}C -Kern nicht zu langsam relaxiert. Diese Erfahrung haben wir mit $(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)\text{WCH}_2\text{R}$ gemacht [6]. Ungünstig lange Kernspinrelaxationszeiten von Carbonylkohlenstoffatomen werden häufig durch magnetische Äquivalenz mehrerer CO-Liganden ausgeglichen. Weniger gut sind die Bedingungen für die *trans*-CO-Gruppe in $(\text{CO})_5\text{WL}$, weswegen die entsprechenden $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ früher nur in vier Fällen bestimmt werden konnten [5]. Da Carben- und Carbin-Kohlenstoffatome in der Regel noch grössere T_1 als CO-Liganden aufweisen, wurden für die Spektren in der Regel 32 K und 65 K Durchläufe gesammelt. Zum Einsatz kam ein Bruker HX 90 Spektrometer mit Nicolet 1080 Dateneinheit. Die digitale Genauigkeit betrug 2.44 Hz pro Adresse. Fig. 1 zeigt als Beispiel ein ^{13}C -Spektrum von $\text{J}(\text{CO})_4\text{WC}(\text{C}_6\text{H}_5)$.

In analoger Weise haben wir die Spektren der übrigen Verbindungen erhalten. (Für Carben-Komplexe bei 28 bis 38°C, ausgenommen X bei 2°C, für Carbin-Komplexe bei -20 bis -30°C). Die Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Arbeiten von McFarlane et al. legen nahe, dass die $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ positiv sind [10].

Die Zuordnung der Signale erfolgt zwanglos aus den Verschiebungen, Multi-

(Fortsetzung s. S. 16).

TABELLE 1

 ^{13}C -NMR-VERSCHIEBUNGEN ^a UND ^{183}W - ^{13}C -KOPPLUNGSKONSTANTEN ^b VON WOLFRAM-CARBEN- UND-CARBIN-KOMPLEXEN

Verbindung	Lit.	<i>cis</i> -CO		<i>trans</i> -CO	
		δ	<i>J</i>	δ	<i>J</i>
I ^c 	14	198.6	127.0	203.7	129.4
II ^c 	15	197.0	129.4	203.2	117.2
III ^c 	16	199.1	127.0	203.8	129.4
IV ^c 	17	200.2	127.0	204.7	127.0
V ^{c,g} 	16	197.3	127.0	205.5	119.6
VI ^d 	18	198.1	127.0	215.0	102.5
VII ^d 	19	198.4	124.5	201.3	131.8
VIII ^d 	19	197.5	124.5	200.7	131.8
IX ^e 	20	205.4	127.0	211.5	136.7
X ^e 	20	210.6	129.4		
XI ^{c,g}	(CO) ₆ W	191.0	124.5	191.0	124.5
XII ^d	[(CO) ₅ WJ(N(CH ₃) ₄) ⁺	197.1	127.0	201.6	175.8
XIII ^f	J(CO) ₄ W≡C ¹ -CH ₃ ²	189.9	129.4		
XIV ^f	Br(CO) ₄ W≡C ¹ -CH ₃ ²	192.3	127.0		
XV ^f	Cl(CO) ₄ W≡C ¹ -CH ₃ ²	193.8	129.4		
XVI ^f	J(CO) ₄ W≡C ¹ -C ₆ H ₅	189.5	129.4		
XVII ^f	Br(CO) ₄ W≡C ¹ -C ₆ H ₅	191.9	127.0		

C(1)		C(2)		C(3)		Sonstige δ
δ	J	δ	J	δ	J	
253.3	92.8	55.3	<15			N(CH ₃) ₂ : 40.9, 41.5
332.9	102.5	51.5	<15			OCH ₃ : 69.8
242.7	89.1	119.1	<25	143.9	<5	C ₆ H ₅ : C(1) 137.0, C(2/6)-(3/5) 128.1, 128.7, C(4) 128.4 [N(CH ₃) ₂]: 41.2; N(CH ₃) ₂ : 43.8, 52.2
269.7	92.8	121.2	<25	159.7	<5	C ₆ H ₅ : C(1) 137.7, C(2/6)-(3/5) 127.8, 128.9, C(4) 128.9, [N(CH ₃) ₂]: 41.6; OCH ₂ CH ₃ 75.9, 14.1
286.1	102.5	130.0		97.2	<5	C ₆ H ₅ : C(1) 120.9, C(2/6)(3/5) 132.3, 128.8, C(4) 131.4; OCH ₂ CH ₃ : 75.8, 14.5
357.9	92.8	166.9 = Phenyl C(1')	26.9			C ₆ H ₅ : C(2/6)(3/5) 128.9, 126.8, C(4) 132.2
178.1	100.1					NCH ₃ : 40.5; C=C: 123.3
180.5	97.7					NCH ₃ : 41.7, 37.4; N=C: 144.6
187.1	92.8					NCH ₃ : 38.8; C=C: 122.3
183.1	87.9					NCH ₃ : 39.7; C=C: 122.3
						NCH ₃ : 55.3
286.2	185.5	38.3	34.2			
288.0	178.2	38.3	34.2			
289.0	168.5	38.6	34.2			
268.3	180.7	145.4 = Phenyl C(1')	36.6			C ₆ H ₅ : C(2/6)-(3/5) 130.4, 128.2, C(4) 131.4
271.0	173.3	146.1 = Phenyl C(1')	36.6			C ₆ H ₅ : C(2/6)-(3/5) 130.6, 128.1 C(4) 131.2

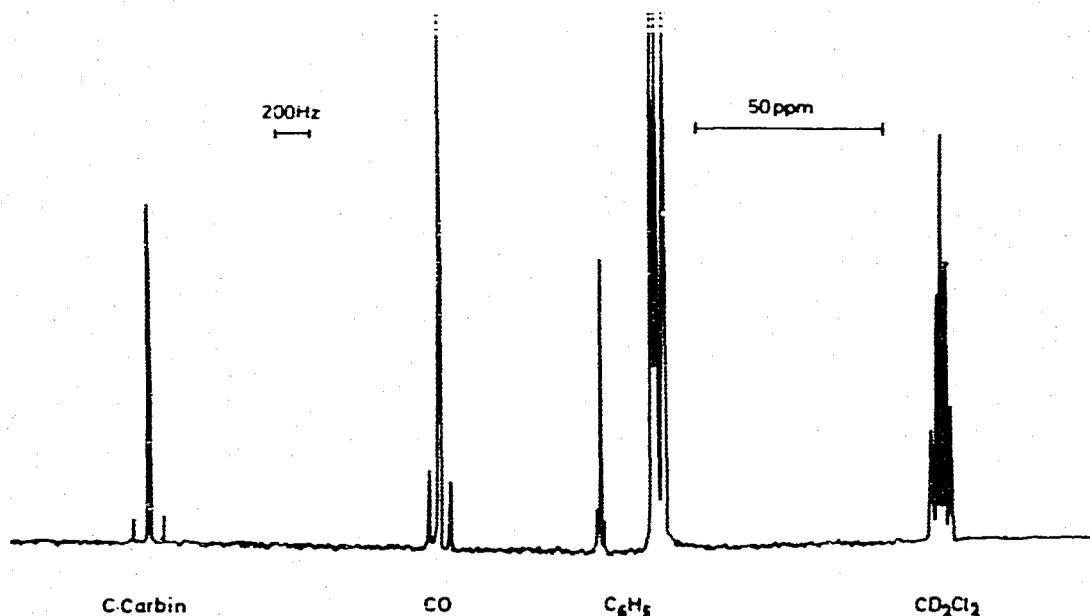
(fortgesetzt)

TABELLE I (Fortsetzung)

	Verbindung	Lit	cis-CO		trans-CO	
			δ	J	δ	J
XVIII ^f	$\text{Cl}(\text{CO})_4\text{W}=\overset{1}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$	22	193.4	129.4		
XIX ^f	$\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}=\overset{1}{\text{C}}-\overset{2}{\text{N}}(\overset{3}{\text{CH}_2\text{CH}_3})_2$	23	193.8	124.5		
XX ^{f,g}	$\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}=\overset{1}{\text{C}}-\overset{2}{\text{C}}=\overset{3}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$	24	191.5	127.0		
XXI ^{f,g}	$\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}=\overset{1}{\text{C}}-\overset{2}{\text{CH}}-\overset{3}{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}(\text{CH}_3)_2$	24	193.7	129.4		

^a Gemessen rel. Lösungsmittel, umgerechnet rel. TMS. ^b In Hz, digitale Genauigkeit = 2.44 Hz/Adr.
^c In CDCl_3 . ^d In $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. ^e In $(\text{CD}_3)_2\text{CO}/\text{HMPT}$ (1/3). ^f In CD_2Cl_2 .

plizitäten und Intensitäten. Zur Unterscheidung von C(2/3) in XX und XXI wurde ${}^2J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ herangezogen. In III, IV und V konnten wir diese Kopplung nicht beobachten. Die Zuordnung gründet sich in IV auf ${}^2J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 7.3$ Hz, welche das Carben- ^{13}C -Signal aufspaltet. III haben wir analog IV und V analog XX zugeordnet. Auf die Unterscheidung von C(2/6) und C(3/5) in Phenylsubstituenten wurde generell verzichtet.

Fig. 1. ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{J}(\text{CO})_4\text{W}=\text{CC}_6\text{H}_5$.

C(1)		C(2)		C(3)		Sonstige δ
δ	J	δ	J	δ	J	
272.6	168.5	146.7	36.6			C ₆ H ₅ : C(2/6)-(3/5) 130.9, 128.1 C(4) 130.9
		= Phenyl C(1')				
235.2	197.8			44.7	12.2	CH ₃ : 13.7
230.6	185.5	105.8	53.7	72.2	9.8	C ₆ H ₅ : C(1) 118.5, C(2/6)-(3/5) 133.1, 128.6, C(4) 130.8
283.9	168.5	108.5	34.2	166.9	<5	C ₆ H ₅ : C(1) 133.2, C(2/6)-(3/5) 128.0, 127.8, C(4) 128.9; NCH ₃ : 41.0, 38.8

4. Diskussion

A. Unterscheidung von Carben- und Carbin-Komplexen

Stellt man wie in Fig. 2 die chemischen Verschiebungen $\delta(^{13}\text{C})$ und Kopplungskonstanten $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ der Carben- und Carbin-Kohlenstoffatome (der *trans*-

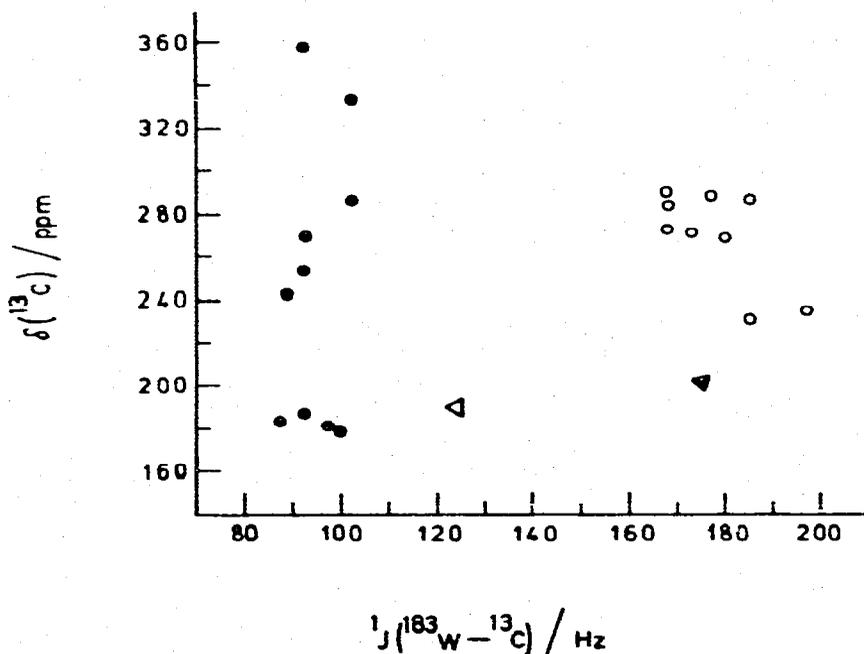


Fig. 2. Gegenüberstellung von $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}(1))$ und $\delta(\text{C}(1))$. ● Carben-Komplexe (I-X), ○ Carbin-Komplexe (XIII-XXI), △ XI, ▲ XII.

CO-Liganden in XI und XII aus Vergleichsgründen) gegenüber, so wird deutlich: Die $\delta(^{13}\text{C})$ liegen wenig signifikant über einen grossen Bereich verstreut, weswegen eine sichere Unterscheidung zwischen Carben- und Carbinkomplexen mittels δ nicht möglich ist. Die $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ haben hingegen für beide Bindungsarten charakteristisch verschiedene Werte, die nur in geringem Masse mit den Substituenten variieren.

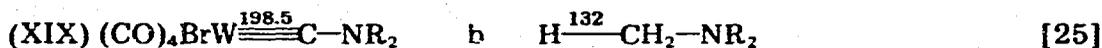
Nach den Überlegungen in Abschnitt 2 und Ref. 6 ist die Vergrösserung von $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ beim Gang von Carben- zu Carbin-Komplexen auf den erhöhten *s*-Anteil der σ -Bindung und den Austausch *trans*-CO/Halogen zurückzuführen. Um beide Einflüsse näherungsweise zu separieren, haben wir $[(\text{CO})_5\text{WJ}]$ (XII) in die Untersuchung einbezogen. Der Vergleich der $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ von XI–XVIII ergibt, dass der Austausch *trans*-CO/Br diese Kopplungskonstante um ca. 45 Hz vergrössert. Das mittlere $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ der Monocarben-Komplexe liegt bei 96 Hz, das der Carbinkomplexe (ausser XIX; bzgl. Ausnahmestellung s.u.) bei 176 Hz, abzüglich des Halogeneinflusses von 45 Hz, bei 131 Hz. Das Verhältnis 131/96 (= 1.36) dieser Kopplungskonstanten sollte demnach auf die unterschiedliche Hybridisierung am Carben- bzw. Carbin-Kohlenstoffatom zurückzuführen sein. Das lässt sich am Verhältnis der *s*-Anteile in *sp*- und *sp*²-Hybridorbitalen überprüfen. Es beläuft sich auf $\sqrt{3}/\sqrt{2}$ (= 1.22). Die Übereinstimmung ist angesichts der Näherungen gut. Wir leiten daraus einen unabhängigen (vgl. Ref. 1–4) Nachweis der quasi trigonal ebenen Koordination am Carben-C- und der quasi linearen Koordination am Carbin-C-Atom ab.

B. Einfluss der Halogeno-Liganden

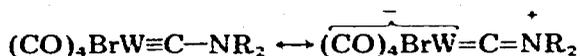
Die oben erwähnte Zunahme von $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ bei Substitution einer Carbonylgruppe durch Halogene findet eine Parallele in der Zunahme von $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ beim Gang von Äthan [$^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 125$ Hz] zu Methylhalogenid [$^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 150$ Hz] [25]. Innerhalb der Reihe der Methylhalogenide treten nur geringe und unsystematische Unterschiede der $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ auf. Hingegen nimmt in Carbin-Komplexen, wie wir für zwei Verbindungsreihen (XIII–XV und XVI–XVIII) fanden, $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ vom Chlor zum Jod hin zu. Dies entspricht dem Gang der Dipolmomente [4] und steht im Gegensatz zu den Elektronegativitäten der Halogene. Mit ihren Polarisierbarkeiten besteht jedoch Übereinstimmung. Es folgt daraus, dass die Ladungstrennung in der X–W-Bindung für die Reihe der Halogene Cl, Br, J vornehmlich durch zunehmendes π -Donorverhalten verändert wird. Das an der X–W-Bindung beteiligte Wolfram- π -Orbital ist ein Hybrid, dessen *s*-Anteil solche Veränderungen in $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ sichtbar werden lässt.

C. Einfluss organischer Reste

Unter den Carbin-Komplexen zeichnet sich $\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (XIX) durch ein besonders grosses $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ aus. Zum Verständnis vergleichen wir die Kopplungskonstanten (in Hz über der jeweiligen Bindung) folgender Moleküle:

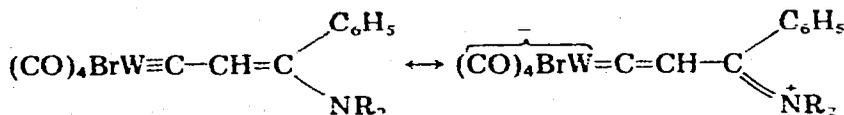


Der Schritt von XIV nach XIX bzw. a nach b verändert $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ und $^1J(^{183}\text{W}-^1\text{H})$ ähnlich. Eine vergleichbare Beeinflussung der C-Atome ist dann gegeben, wenn NR_2 in XIX eine positive Teilladung trägt. Von den für XIX möglichen Grenzstrukturen:



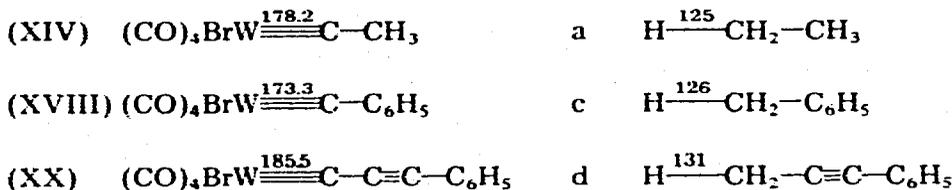
herrscht demnach die rechte vor.

Auch für das vinyloge XXI lassen sich solche Grenzstrukturen formulieren:



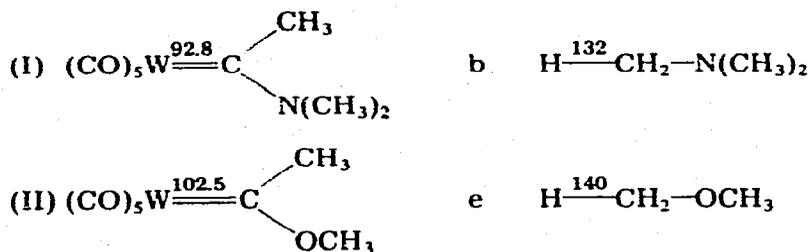
Hier ist die positive Ladung jedoch weit vom Carbin-C-Atom entfernt, so dass $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ wieder im üblichen Bereich liegt.

Insgesamt sollten bei invariantem $\text{X}(\text{CO})_4\text{W}$ -Rest die gleichen Trends für $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ gelten, die für $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ organischer Verbindungen gefunden werden (Vgl. Ref. 25). Das lässt sich in der nachfolgenden Gegenüberstellung bestätigen (Kopplungskonstanten in Hz über der jeweiligen Bindung).



Der Austausch $\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5$ ändert die Kopplungskonstante nicht wesentlich, eine eingeschobene $-\text{C}\equiv\text{C}-$ Gruppe vergrößert sie.

Auch Carben-Komplexe zeigen solche Analogien.

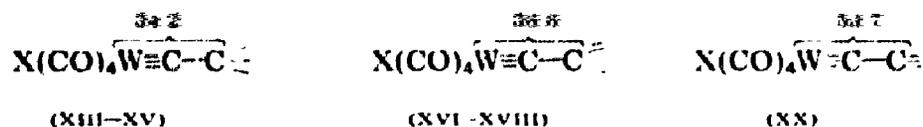


Wir ziehen daraus einen für künftige Synthesen hilfreichen Schluss: Substituenten an Carben- bzw. Carbin-C-Atomen leisten zur Polarität der $\text{W}-\text{C}$ -Bindung einen ähnlichen Beitrag wie für die Polarität der $\text{C}-\text{H}$ -Bindung eines entsprechend substituierten Methans.

D. $^{183}\text{W}-^{13}\text{C}$ -Kopplung über zwei Bindungen

Für die Carbin-Liganden in den Komplexen XIII–XVIII, XX und XXI konnten auch die Kopplungen über zwei Bindungen beobachtet werden. $^2J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ wird

wie $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ wesentlich durch die Hybridisierung des betreffenden Kohlenstoffatoms beeinflusst. Sie wächst von den sp^3 -hybridisierten Methylgruppen in XIII–XV über die sp^2 -hybridisierten Phenyl-C(2) in XVI–XVIII zum sp -Hybrid in XX an (Kopplungskonstanten in Hz über den jeweiligen Bindungen).



Trotz der Fehlergrenze dieser Messungen von 2.44 Hz betrachten wir auch das Anwachsen der $^2J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ vom sp^3 - zum sp^2 -Hybrid infolge gleicher Werte für die jeweils drei Verbindungen als signifikant.

E. Dicarbenmetall-Komplexe und Carbonyl-Liganden

Die beiden vermessenen Dicarben-Komplexe IX und X gehören zum Imidazolotyp [20].

Zunächst ist festzustellen, dass $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ VII–X als typische Carbenkomplexe ausweist, auch wenn ihnen auf Grund von $\delta(^{13}\text{C})$ eine Sonderstellung zuzukommen scheint. In der Reihe Monocarben-Komplex (VII), *cis*-Di- (IX) und *trans*-Dicarbenkomplex (X) nimmt $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}(1))$ ab. (Vgl. Fig. 3).

Solche systematischen Änderungen einer Kopplung zwischen zwei Kernen A und Y, deren Hybridisierung näherungsweise gleich bleibt, können unterschiedlich verstanden werden. Einmal durch die erwähnte Änderung der Polarität der A–Y-Bindung [8,25], zum anderen durch kombinierte Änderung von σ -Donor- und π -Akzeptorverhalten der Liganden oder allein durch Änderung des Donorverhaltens [26]. Alle Erklärungen laufen jedoch auf eine Änderung der σ -Elektronendichte in der A–Y-Bindung und ihrer Verteilung hinaus.

Wir knüpfen an die Argumentation in Abschnitt 4.B. an und stellen fest, dass das σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis für die betrachteten Carben-Liganden grösser als für die Carbonyl-Liganden ist. Während nun σ -Effekte in pseudooktaedrischen Carbonyl-Komplexen im wesentlichen isotrop weitergegeben werden, treten *trans*-Liganden über zwei, *cis*-Liganden jedoch nur über ein d_{π} -Orbital des Zentralatoms miteinander in Wechselwirkung [28].

In Verbindung mit der üblichen synergetischen Betrachtungsweise der $\text{W}=\text{C}$ -Bindung wird somit verständlich, dass bei Übergang vom Mono- zum Dicarben-Komplex die Elektronendichte in den $\text{M}=\text{CO}$ -Bindungen angehoben

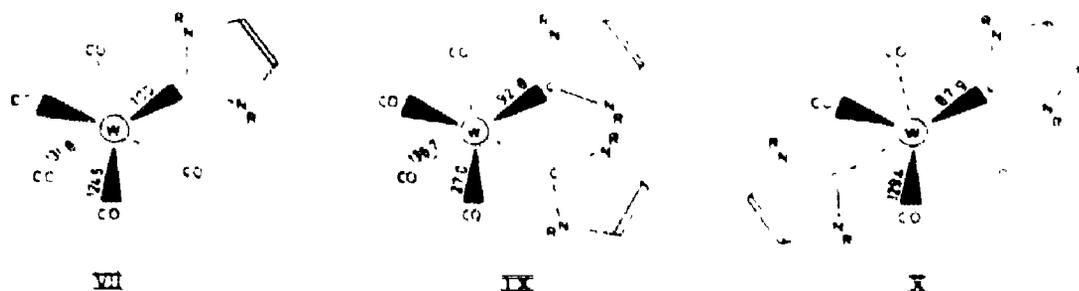


Fig. 3. $^{183}\text{W}-^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstante in Mono-, *cis*-Di- und *trans*-Di-1,3-dimethylimidazol-2-yliden-Komplexen ($^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ in Hz über der jeweiligen Bindung).

wird, womit auch $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ leicht anwächst, und zwar für *trans*-CO stärker als für *cis*-CO, während die Polarität der Wolfram–Carben-Bindung und damit die entsprechende Kopplungskonstante abnimmt. Beim Übergang vom *cis*-Di- zum *trans*-Dicarben-Komplex muss folglich die Polarität der Wolfram–Carben-Bindung, und damit das entsprechende $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$, weiter sinken.

Ein Vergleich der Kopplungskonstanten in I und II; III, IV und V sowie VII, IX und X zeigt, dass die angeführten Überlegungen weitgehend verallgemeinert werden können. Nimmt nämlich $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ einer Wolfram–Carben-Bindung durch geänderte Substitution zu, so sollte die Kopplung zum *trans*-CO entsprechend abnehmen, und umgekehrt.

Zu ähnlichen Ergebnissen kommen Clark, Ward und Mitarbeiter [29] bezüglich $^1J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ in Platin–Carben-Komplexen. Bei grösseren strukturellen Änderungen kann dieses Prinzip jedoch durchbrochen werden (vgl. V und VI). Es leuchtet ein, dass die Einflüsse auf die Kopplung zu den *cis*-CO wesentlich geringer sind.

5. Schlussfolgerungen

Wenn präparative Voraussetzungen bei der Darstellung neuer Komplexe von Metallen der Gruppe VIA die Wahl zwischen Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Verbindungen als Ausgangsmaterial zulassen, empfiehlt sich die Wahl von Wolfram als Zentralmetall. Die erhaltenen $^{183}\text{W}-^{13}\text{C}$ -Kopplungen ermöglichen im Gegensatz zu $\delta(^{13}\text{C})$ eine schnelle und sichere Unterscheidung der möglichen Komplextypen.

Selbst geringere elektronische Unterschiede in der W–C-Bindung können analysiert werden. So erhält man zum Beispiel Hinweise auf die relativen Bindungsstärken von *trans*-CO-Liganden oder die relativen Polaritäten von Wolfram–Carben- und Wolfram–Carbin-Bindungen, was für die Planung neuer Synthesen und für Abspaltungsreaktionen von Nutzen sein dürfte.

Die Strukturaufklärung zu erwartender komplizierterer Moleküle, die verschiedene Carben- und Carbin-Liganden enthalten oder in denen zusätzlich die Gruppe

O

C

R

tritt, sollte durch die Auswertung der $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ wesentlich erleichtert werden.

Dank

Für die Überlassung von Substanzen aus ihren laufenden Forschungsarbeiten sind wir Herrn Dr. K. Öfele, Frl. Dipl. Chem. M. Schiuge und den Herren Dipl. Chem. W. Held, W. Kleine, W.R. Wagner und S. Walz sehr verbunden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg danken wir für die Bereitstellung des Kernresonanzgerätes.

Literatur

- 1 E.O. Fischer, Rev. Pure Appl. Chem., 24 (1970) 407.
- 2 D.J. Cardin, B. Cetinkaya und M.F. Lappert, Chem. Rev., 72 (1972) 545.

- 3 E.O. Fischer, Nobelvortrag 1973, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 651.
- 4 E.O. Fischer und U. Schubert, *J. Organometal. Chem.*, 100 (1975) 59.
- 5 (a) O.A. Gansow, B.Y. Kimura, G.R. Dobson und R.A. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 5922; (b) B.E. Mann, *Chem. Commun.*, (1971) 976; (c) J.A. Connor, E.M. Jones, E.W. Randall und E. Rosenberg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1972) 2419; (d) P.S. Braterman, D.W. Milne, E.W. Randall, und E. Rosenberg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 1027; (e) B.E. Mann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 2012.
- 6 F.H. Köhler, H.J. Kalder und E.O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 85 (1975) C19.
- 7 N.F. Ramsey, *Phys. Rev.*, 91 (1953) 303.
- 8 J.A. Pople und D.P. Santry, *Mol. Phys.*, 8 (1964) 1.
- 9 C.J. Jameson und H.S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, 51 (1969) 2790.
- 10 W. McFarlane und D.S. Rycroft, *Chem. Commun.*, (1973) 336.
- 11 H.M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, 24 (1956) 460.
- 12 E.O. Fischer, C.G. Kreiter, H.J. Kollmeier, J. Müller und R.D. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) C39.
- 13 E.O. Fischer, H.J. Kalder und W. Hub, unveröffentlicht.
- 14 E.O. Fischer, K.R. Schmid, W. Kalbfus und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 3893.
- 15 E.O. Fischer und A. Maasböl, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 645, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 3 (1964) 580.
- 16 E.O. Fischer und F.R. Kreissl, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) C47.
- 17 E.O. Fischer und H.J. Kalder, unveröffentlicht.
- 18 C.P. Casey und T.J. Burkhardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5833.
- 19 K. Öfele und E. Roos, unveröffentlicht.
- 20 K. Öfele und M. Herberhold, *Z. Naturforsch. B*, 28 (1973) 306.
K. Öfele und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 21 E.W. Abel, J.S. Butler und J.G. Reid, *J. Chem. Soc.*, (1963) 2068.
- 22 E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 618; *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 12 (1973) 564.
- 23 E.O. Fischer, G. Kreis, F.R. Kreissl, W. Kalbfus und E. Winkler, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) C53.
- 24 E.O. Fischer, H.J. Kalder und F.H. Köhler, *J. Organometal. Chem.*, 81 (1974) C23.
- 25 J.B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press., New York, 1971.
- 26 D.M. Grant und W.M. Litchman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3994.
- 27 J.F. Nixon und A. Pidcock, *Ann. Rev. NMR Spectroscopy*, 2 (1969) 363.
- 28 W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 315 und dort zitierte Literatur.
- 29 M.H. Chrisholm, H.C. Clark, L.E. Manzer, J.B. Stothers und J.E.H. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8574; H.C. Clark und J.E.H. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1741.