

*Journal of Organometallic Chemistry*, 384 (1990) C21–C24  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 20603PC

**Preliminary communication**

**Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Liganden**

**XII \*. Das dynamische Verhalten von  
 Carbonyltris(alkin)wolfram-Komplexen in Lösung**

**Jun Okuda \* und K. Heinz Zimmermann**

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4,  
 D-8046 Garching (F.R. Germany)*

(Eingegangen den 1. Dezember 1989)

**Abstract**

Two new carbonyltris(alkyne)tungsten complexes  $W(CO)(RC\equiv CR)_3$  with  $R = i\text{-Pr}$  and  $p\text{-tolyl}$  have been synthesized and their dynamic behavior in solution studied by variable temperature  $^1H$  NMR spectroscopy.

Carbonyltris(alkin)-Komplexe des Wolframs  $W(CO)(RC\equiv CR)_3$  erregten bereits bei ihrer Erstdarstellung einiges Aufsehen [2], da sie offenbar trotz ihrer ausgesprochen hohen thermischen Beständigkeit die 18-Elektronen-Regel nicht zu befolgen schienen. Die Röntgenstrukturanalyse des Tolan-Derivates  $W(CO)(PhC\equiv CPh)_3$  [3], die detaillierte bindungstheoretische Betrachtung durch King [4] sowie die  $^{13}C$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung der Ligandeneigenschaften der Alkine [5] lieferten jedoch in der Folgezeit eine konsistente Erklärung der Bindungsverhältnisse in diesen Komplexen. Wir berichten im folgenden über die Synthese von zwei neuen Vertretern dieser Klasse von potentiell für C–C-Verknüpfung geeigneten Komplexen [6] und über die Beobachtung ihres dynamischen Verhaltens in Lösung mit Hilfe der  $^1H$ -NMR-Spektroskopie.

Die  $^1H$ -NMR-spektroskopischen Daten für die Tris(alkin)-Komplexe dieser Reihe mit 3-Hexin und Tolan lassen bei Raumtemperatur eine starre Konformation mit den beiden Alkin-Substituenten R in chemisch unterschiedlicher Umgebung erkennen [2,7]. Dagegen weist der Komplex mit Dimethylthioacetylen  $W(CO)(MeSC\equiv CSMe)_3$  bis  $-33^\circ C$  äquivalente Alkin-Substituenten auf [8].  $^{13}C$ -NMR-spektroskopisch wurde schliesslich für den Äquilibrierungsprozess der Tolan-Liganden in  $W(CO)(PhC\equiv CPh)_3$  eine Aktivierungsbarriere von  $\Delta G^\ddagger$  17.8

\* XI. Mitteilung; Siehe Ref. 1.

kcal/mol abgeschätzt, während für das anionische Derivat  $[\text{W}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})_3(\text{SnPh}_3)]^-$  ein Wert von  $\Delta G^\ddagger$  13.5 kcal/mol gefunden wurde [9]. Um NMR-spektroskopisch durchsichtigere Verhältnisse zu schaffen, haben wir den zum Tolan-Komplex analogen Di-*p*-tolylacetylen-Komplex  $\text{W}(\text{CO})(p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4p\text{-Me})_3$  synthetisiert. Er weist erwartungsgemäss bei Raumtemperatur Signalsätze für zwei inäquivalente *p*-Tolyl-Gruppen im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum auf. So erkennt man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ; 270 MHz) zwei scharfe Singulets bei 2.04 und 2.09 ppm für die Methyl-Gruppen sowie gut voneinander separierte Signale von zwei AA'XX'-Spinsystemen im aromatischen Bereich. Bei Erhöhung der Mess-temperatur koaleszieren beide Resonanzgruppen jeweils bei 62 bzw. 85 °C, so dass

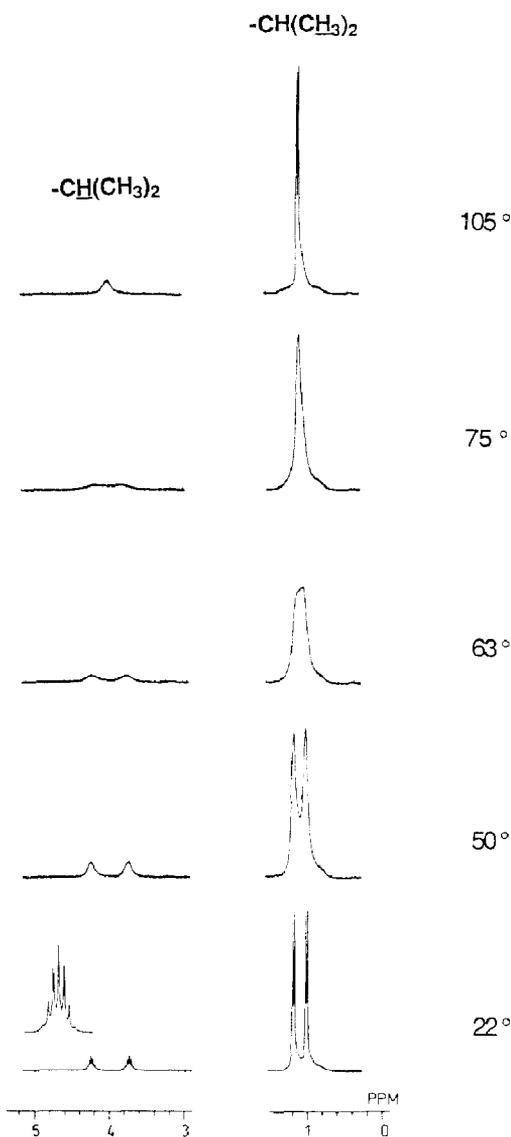


Fig. 1. Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $\text{W}(\text{CO})(i\text{-PrC}\equiv\text{C-i-Pr})_3$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ; 270 MHz).

man bei 105 °C ein Spektrum registriert, das aus einem Singulett bei 2.09 ppm und einer schlecht aufgelösten Signalgruppe bei tiefem Feld besteht. Die freien Aktivierungsenthalpien lassen sich daraus zu  $\Delta G^\ddagger$  17.6 kcal/mol abschätzen.

Um die Substituentenabhängigkeit der Aktivierungsbarrieren für den fluktuierenden Prozess zu ermitteln, haben wir versucht, Alkine mit möglichst grossvolumigen Resten R an das Wolfram-Zentrum zu koordinieren. Während mit Bis(trimethylsilyl)acetylen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen die Darstellung des gewünschten Komplexes nicht gelang, konnte aus Di-*i*-propylacetylen und  $W(CO)_3(CH_3CN)_3$  der entsprechende Komplex  $W(CO)(i-PrC\equiv C-i-Pr)_3$  als blassgelbe Kristalle erhalten und elementaranalytisch, NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert werden. Die temperaturabhängig aufgenommen  $^1H$ -NMR-Spektren ( $C_7D_8$ ; 270 MHz) zeigen wiederum Koaleszenzverhalten der beiden bei Raumtemperatur unterschiedlichen *i*-Propyl-Gruppen, die jeweils als ein Dublett und ein Septett erscheinen (Fig. 1). Aus den beiden Koaleszenztemperaturen von 63 bzw. 77 °C ergibt sich die freie Aktivierungsenthalpie zu  $\Delta G^\ddagger$  16.6 kcal/mol.

Zwar können noch keine Aussagen zum Äquilibrierungsmechanismus der beiden Alkin-Substituenten in den Tris(alkin)-Komplexen getroffen werden, aber wir halten es für möglich, dass neben der "klassischen" Rotation der drei Alkin-Liganden um die Wolfram-Alkin-Achsen die beobachtete Fluktuation durch Inversion über eine quadratisch-planare Anordnung oder über eine dreifach-koordinierte Zwischenstufe nach Ligand-Dissoziation bewerkstelligt wird.

### Experimenteller Teil

**Carbonyltris(di-*p*-tolylacetylen)wolfram.** Die Synthese erfolgt in Analogie zu der des Tolan-Derivatives [2] und ergibt in 84% Ausbeute hellgelbe Mikrokristalle, die bis 260 °C nicht schmelzen.  $^1H$ -NMR ( $C_7D_8$ ; 293 K): 2.04, 2.09 (s, 3H,  $CH_3$ ), 6.90, 6.98 ("d", 2H, *m*-H), 7.40, 7.43 ("d", 2H, *o*-H).  $^1H$ -NMR ( $C_7D_8$ ; 378 K): 2.09 (s, 6H,  $CH_3$ ), 6.95 (br, 4H, *m*-H), 7.45 (br, 4H, *o*-H).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $C_7D_8$ ; 293 K): 21.12, 21.33 ( $CH_3$ ), 128.24, 128.74 (*m*- $C_6H_4$ ), 129.57, 130.52 (*o*- $C_6H_4$ ), 137.17, 139.01 (*i*- $C_6H_4$ ), 137.58, 138.05 (*p*- $C_6H_4$ ), 174.16, 191.91 ( $-C\equiv$ ), 221.86 (CO). IR ( $CH_2Cl_2$ ): 2056  $cm^{-1}$  ( $\nu(CO)$ ). IR (KBr): 2051 vs ( $\nu(CO)$ ), 1687  $w\ cm^{-1}$  ( $\nu(C\equiv C)$ ). EI-MS: *m/e* 830 ( $M^+$ , 1%), 802 ( $M^+ - CO$ , 2%), 298 ( $WC_2(C_7H_6)^+$ , 100%). Anal. Gef. C, 70.75; H, 5.15.  $C_{49}H_{42}OW$  (830.72) ber.: C, 70.85; H, 5.09%.

**Carbonyltris(di-*i*-propylacetylen)wolfram.** Die Darstellung erfolgt wie oben. Man erhält nach Umkristallisation aus Ether/Hexan blassgelbe Kristalle in 48% Ausbeute. Schmp. 158 °C.  $^1H$ -NMR ( $C_7D_8$ ; 293 K): 1.01, 1.19 (d,  $^3J(H,H)$  6.7 Hz, 6H,  $CH_3$ ), 3.74, 4.26 (sept.,  $^3J(H,H)$  6.7 Hz, 1H, CH).  $^1H$ -NMR ( $C_7D_8$ ; 378 K): 1.08 (d,  $^3J(H,H)$  6.4 Hz, 6H,  $CH_3$ ), 3.98 (br, 6H, CH).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $C_7D_8$ ; 293 K): 11.32, 12.16 ( $CH_3$ ), 32.32, 37.10 (CH), 176.74, 192.80 ( $-C\equiv$ ). IR ( $CH_2Cl_2$ ): 2018  $cm^{-1}$  ( $\nu(CO)$ ). IR (KBr): 2011 vs ( $\nu(CO)$ ), 1698  $m\ cm^{-1}$  ( $\nu(C\equiv C)$ ). EI-MS: *m/e* 544 ( $M^+$ , 32%), 399 ( $M^+ - CO$ ,  $-2\ C_4H_{10}$ , 44%). Anal. Gef. C, 55.19; H, 7.62.  $C_{25}H_{42}OW$  (542.46) ber.: C, 55.36; H, 7.80%.

**Dank.** Wir danken der Volkswagen-Stiftung für grosszügige finanzielle Förderung. Herrn Prof. Dr. W.A. Herrmann sind wir für seine stete freundliche Unterstützung zu Dank verpflichtet. Herr G. Boguth war uns bei der Aufnahme der NMR-Spektren hilfreich.

**Literatur**

- 1 J. Okuda, Chem. Ber., im Druck.
- 2 D.P. Tate und J.M. Augl, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 2174; D.P. Tate, J.M. Augl, W.M. Ritchey, B.L. Ross und J.G. Grasselli, *ibid.*, 86 (1964) 3261; W. Strohmeyer und D. von Hobe, Z. Naturf. B, 19 (1964) 959.
- 3 R.M. Laine, R.E. Moriarty und R. Bau, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 1402.
- 4 R.B. King, Inorg. Chem., 7 (1968) 1044.
- 5 J.L. Templeton und B.C. Ward, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 3288.
- 6 G.A. Carriedo, J.A.K. Howard, D.B. Lewis, G.E. Lewis, F.G.A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1985) 905.
- 7 Unsymmetrisch substituierte Alkine  $RC\equiv CR'$  ergeben ein Gemisch von vier denkbaren Isomeren. Vgl. K.J. Odell, E.M. Hyde, B.L. Shaw, und I. Shepherd, J. Organomet. Chem., 168 (1979) 103.
- 8 J.A. Connor und G.A. Hudson, J. Organomet. Chem., 160 (1978) 159; *idem*, *ibid.*, 185 (1980) 385.
- 9 J.M. Maher, J.R. Fox, B.M. Foxman und N.J. Cooper, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 2347.