

## Valenzschwingungsfrequenz und Kraftkonstante der Wolfram-Kohlenstoff-Dreifachbindung<sup>[1]</sup>

Von Ernst Otto Fischer, Nguyen Quy Dao und Wolfgang Rainer Wagner<sup>[\*]</sup>

Um weiteren Einblick in die Natur der Metall-Kohlenstoff-Bindung in den Carbinkomplexen der Übergangsmetalle<sup>[2]</sup> zu gewinnen, haben wir die IR- und Raman-Spektren von *trans*-X(CO)<sub>4</sub>W≡CCH<sub>3</sub> (X=Cl, Br, I) sowie *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>W≡CCD<sub>3</sub> analysiert.

Abbildung 1 zeigt das Raman-Spektrum des undeuterierten Bromokomplexes in kristallinem Zustand; die Spektren der homologen Chloro- und Iodokomplexe weisen die gleichen Charakteristika auf.

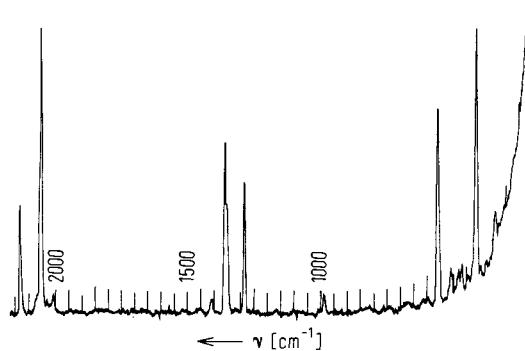


Abb. 1. Raman-Spektrum von kristallinem *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>W≡CCH<sub>3</sub>.

Im Erwartungsbereich der  $\nu(\text{W}\equiv\text{C})$ -Frequenz (800–1500 cm<sup>-1</sup>) treten nur zwei relativ intensive Banden bei 1355 und 1282 cm<sup>-1</sup> sowie eine schwächere Bande bei 1409 cm<sup>-1</sup> auf. Da letztere infolge Deuterierung nach niedrigerer Frequenz verschoben wird, kann man sie eindeutig der Deformationsschwingung  $\delta_d(\text{CH}_3)$  zuordnen. Auch die problematische Zuordnung der beiden starken Banden [ $\nu(\text{W}\equiv\text{C})$  versus  $\delta_s(\text{CH}_3)$ ] gelang durch Vergleich mit dem Spektrum des analogen Trideuteriomethylcarbinkomplexes. Für *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>W≡CCD<sub>3</sub> beobachtet man in diesem Bereich des Festkörper-Raman-Spektrums nur eine einzige intensive Absorption. Das Lösungsspektrum weist diese Bande als polarisiert und somit zu einer totalsymmetrischen Schwingung gehörig aus. Wir ordnen sie der Strettschwingung der Wolfram-Kohlenstoff-Dreifachbindung zu.

In der nicht deuterierten Verbindung koppelt diese Schwingung mit der symmetrischen Deformationsschwingung der Methylgruppe, da sie im gleichen Bereich auftritt und der gleichen Symmetrieklasse angehört. Aufgrund von Fermiresonanz<sup>[3]</sup> erscheinen zwei Banden ähnlicher Intensität ober- und unterhalb (1355 und 1282 cm<sup>-1</sup>) der beim deuterierten Komplex gefundenen Frequenz von 1315 cm<sup>-1</sup>; beide sind in gleicher Weise polarisiert und daher tatsächlich eine Mischung der Normalschwingungen  $\nu_s(\text{W}\equiv\text{C})$  und  $\delta_s(\text{CH}_3)$ .

Die IR-Spektren (KBr-Preßling) zeigen ebenfalls die Lage der mit einer intensiven Bande auftretenden W≡C-Strettschwingung (vgl. Tabelle 1).

Bei einer Gegenüberstellung mit der W≡N-Strettschwingung in den Komplexen Cl<sub>4</sub>WNC<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> und Cl<sub>3</sub>CCN(Cl<sub>4</sub>)WNC<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub><sup>[4]</sup> (intensive Bande bei 1286 cm<sup>-1</sup>) entspricht das Verhältnis der Frequenzen  $\nu(\text{W}\equiv\text{C})$ :  $\nu(\text{W}\equiv\text{N})$  = 1.02 größtenteilsmäßig dem theore-

[\*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. W. R. Wagner, Dr. Nguyen Quy Dao [\*\*]

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Alexander-von-Humboldt-Stipendiat. Ständige Adresse: CNRS, École centrale des arts et manufactures, F-92290 Châtenay-Malabry (Frankreich).

Tabelle 1. W≡C-Valenzschwingung in X(CO)<sub>4</sub>W≡CCR<sub>3</sub>; Fehlergrenzen: IR  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ; Raman (RA)  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ .

X R	Cl		Br		I		Br	
	H	RA	H	RA	H	RA	D	
	RA	IR	RA	IR	RA	IR	RA	IR
	1361 1353 [a]	1355 1347 [a]	1355 1347 [a]	1352	1358	1353		
							1315	1312
	1283	1272	1282	1274	1280	1276		

[a] Diese Banden erscheinen als Doppelbanden.

tischen Frequenzverhältnis von 1.074 bei Annahme eines zweiatomigen harmonischen Oszillators. Anhand einer Normalkoordinatenanalyse ergibt sich für die Kraftkonstante der W≡C-Bindung ein Wert von 7.4 mdyn Å<sup>-1</sup>.

Unsere Befunde beweisen unabhängig die aus früheren Strukturuntersuchungen abgeleitete Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung in Carbinkomplexen.

### Experimentelles

*trans*-Br(CO)<sub>4</sub>W≡CCD<sub>3</sub>: 3.85 g (10 mmol) (CO)<sub>5</sub>W≡C(OCH<sub>3</sub>)(CD<sub>3</sub>)<sup>[5]</sup> werden analog der nicht deuterierten Verbindung<sup>[6]</sup> mit BBr<sub>3</sub> in Pentan umgesetzt, das Produkt wird durch Chromatographie mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> an Kieselgel bei -35°C gereinigt. Nach Umkristallisation und Trocknen im Hochvakuum bei -10°C erhält man den Bromocarbinkomplex in farblosen Kristallen. Ausbeute 2.6 g (65%).

Die Raman-Spektren (Coderg PH 1 mit He-Ne-Laser, Modell Spectra Physics 125) wurden am Festkörper bei -196°C, in Lösung (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) bei -25°C aufgenommen. – Die IR-Spektren (Beckman IR 10) wurden bei Raumtemperatur gemessen.

Eingegangen am 17. Oktober 1977 [Z 861]

CAS-Registry-Nummern:

Br(CO)<sub>4</sub>W≡CCH<sub>3</sub>: 50726-31-3 / Cl(CO)<sub>4</sub>W≡CCH<sub>3</sub>: 50726-30-2 / I(CO)<sub>4</sub>W≡CCH<sub>3</sub>: 50726-32-4 / Br(CO)<sub>4</sub>W≡CCD<sub>3</sub>: 64784-32-3 / (CO)<sub>5</sub>W≡C(OCH<sub>3</sub>)(CD<sub>3</sub>): 64784-31-2 / BBr<sub>3</sub>: 10294-33-4.

- [1] Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, 35. Mitteilung. – 34. Mitteilung: E. O. Fischer, S. Walz, W. R. Wagner, J. Organomet. Chem. 134, C 37 (1977).
- [2] Übersicht: E. O. Fischer, U. Schubert, J. Organomet. Chem. 100, 59 (1975).
- [3] G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II. Van Nostrand, New York 1964, S. 215.
- [4] M. B. G. Drew, K. C. Moss, N. Rolfe, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7, 1219 (1971).
- [5] C. G. Kreiter, E. O. Fischer, Chem. Ber. 103, 1561 (1970).
- [6] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, Angew. Chem. 85, 618 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 564 (1973).

### Einfluß von Verschiebungsreagentien auf NMR-Kopplungskonstanten

Von Geoffrey Brian Porter und Jon Simpson<sup>[\*]</sup>

Die Anwendung paramagnetischer Lanthanoidverbindungen als „Verschiebungsreagentien“ (LSR) hat sich zu einer Standard-Technik bei der Auflärung komplizierter NMR-Spektren entwickelt, jedoch findet man auch in neuesten Übersichten<sup>[1]</sup> nur spärliche Hinweise auf Veränderungen von Kopplungskonstanten, die durch solche Reagentien hervorgerufen werden. In einigen Fällen wurde versucht, diese Kopplungskonstantenänderung mit dem induktiven Effekt des Me-

[\*] Dr. G. B. Porter, J. Simpson  
Chemistry Branch, Royal Military College of Science  
Shrivenham, Swindon SN6 8LA (England)