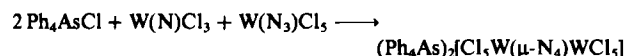


**(Ph₄As)₂Cl₅W(μ-N₄)WCl₅],
ein μ-Isotetrazenido(4-)Komplex von Wolfram(vi)**

Von Werner Massa, Richard Kujanek, Gerhard Baum und Kurt Dehnicke*

Der terminale Nitridoligand in Übergangsmetallkomplexen L_nM≡N: hat schwach basische Eigenschaften, die häufig zu gestreckten Brückenbindungen M≡N[⊖]-M mit sehr verschiedenen MN-Bindungslängen führen^[1]. Zur Synthese von Nitrido-Komplexen wird meistens die Thermolyse von Azido-Komplexen benutzt^[1,2]. Bei einer dieser Umsetzungen fanden wir nun, daß bereits entstandenes Nitrid mit noch vorhandenem Azid unter Bildung des bisher nicht bekannten tetraanionischen Isotetrazen-Brückenliganden reagiert:



Bei Anwesenheit von Tetraphenylarsoniumchlorid läßt sich der zweikernige Wolframkomplex aus Dichlormethan als Salz in roten Einkristallen isolieren.

Wie die Röntgen-Strukturanalyse^[3] ergab, sind die beiden WCl₅-Gruppen im komplexen Anion (Abbildung 1) über sehr kurze WN-Abstände (Tabelle 1) mit der verbrückenden planaren N₄-Einheit verknüpft. Diese entsteht wahrscheinlich durch nucleophilen Angriff des Nitridoliganden am β-N-Atom eines Azidoliganden.

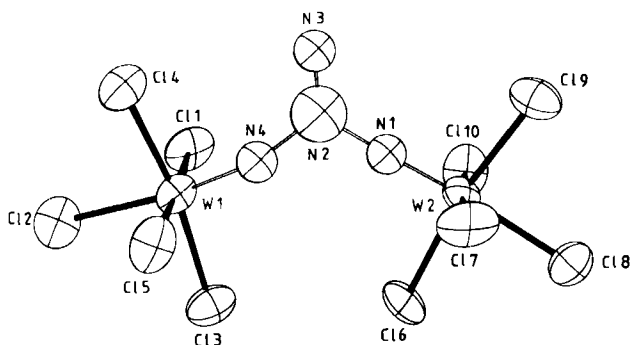
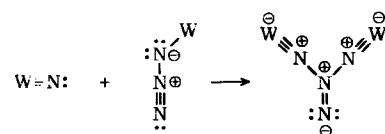


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des Anions [Cl₅W(μ-N₄)WCl₅]²⁻ im Kristall des Tetraphenylarsoniumsalzes (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 1. Wichtige Atomabstände [pm] und Bindungswinkel [°].

W1-N4	165(1)	W1-N4-N2	164(1)
W2-N1	162(1)	W2-N1-N2	177(1)
N2-N4	148(2)	N1-N2-N4	109(1)
N2-N1	150(2)	N1-N2-N3	126(1)
N2-N3	123(2)	N4-N2-N3	125(2)
W1-Cl2	242.3(4)	N4-W1-Cl(1,3,4,5)	93.9(4) [a]
W1-Cl(1,3,4,5)	232.7(4) [a]	N1-W2-Cl(6,7,9,10)	94.4(4) [a]
W2-Cl8	244.8(4)	N4-W1-Cl2	170.0(4)
W2-Cl(6,7,9,10)	232.4(4) [a]	N1-W2-Cl8	175.8(3)

[a] Mittelwert.



[*] Prof. Dr. K. Dehnicke, Doz. Dr. W. Massa, Dr. R. Kujanek, G. Baum
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 1929, D-3550 Marburg 1

Das angegriffene N-Atom wird hierbei sp²-hybridisiert (Bindungswinkel an N2 von 109 bis 126°, vgl. Tabelle 1). Die auffällig langen Bindungen N1-N2 und N2-N4 signalisieren die leichte Abspaltbarkeit eines N₂-Moleküls (N2N3); der Abstand N2-N3 entspricht mit 123 pm einer Doppelbindung.

Mit den strukturellen Befunden ist das IR-Spektrum in Einklang, das für ν(N=N) eine Bande bei 1640 cm⁻¹ - charakteristisch für eine Doppelbindung^[6] - aufweist. Für ν(W≡N) treten zwei Banden bei 1224 und 1245 cm⁻¹ auf, die den beiden etwas verschiedenen Gruppen W≡N[⊖]-N zugeordnet werden; ihre kurzweilige Lage läßt sich auf starke Kopplung mit ν(N-N) zurückführen^[1,6].

Der neue Brückenligand kann als vierfach deprotoniertes Isotetrazen aufgefaßt werden, das isomer mit Harnstoff und im Gegensatz zum gut untersuchten Tetrazen, H₂NNNNH₂^[4,5], noch unbekannt ist.

Eingegangen am 24. Oktober 1983 [Z 600]

CAS-Registry-Nummern:

(Ph₄As)₂Cl₅W(μ-N₄)WCl₅], 88496-01-9; W(N)Cl₅, 14259-69-9; W(N₃)Cl₅, 88495-99-2.

[1] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* 93 (1981) 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 413.

[2] K. Dehnicke, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 26 (1983) 169.

[3] Kristalldaten (-40°C): Raumgruppe C2/c, a = 3990.0(9), b = 1202.7(5), c = 2314.7(7) pm, β = 100.21(2)°, Z = 8; Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius), MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator, ω-Scans, θ = 2-18°, 3430 beobachtete unabhängige Reflexe, Verfeinerung für C und N isotrop, H berechnet, R_w = 0.037. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50642, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[4] N. Wiberg, H.-W. Häring, S. K. Vasisht, *Z. Naturforsch. B34* (1979) 356.

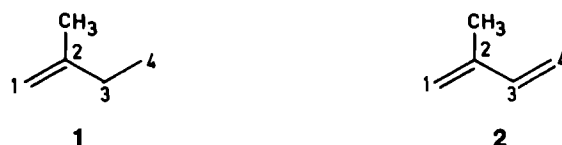
[5] M. Veith, G. Schlemmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 494 (1982) 7.

[6] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke: *Schwingungsspektroskopie*, Thieme, Stuttgart 1982.

**¹³C-NMR-INADEQUATE-Spektrum mit
Breitbandentkopplung durch Supercyclen**

Von Peter Bolte, Martin Klessinger* und Konrad Wilhelm

Die INADEQUATE-Pulsfolge^[1] macht auch kleine ¹³C-¹³C-Kopplungskonstanten bei Proben mit natürlicher Isotopenverteilung zugänglich, doch oft werden die experimentellen Möglichkeiten durch große Linienbreite und schlechte Unterdrückung des Hauptsignals erheblich eingeschränkt. Wir zeigen hier an den Spektren von 2-Methyl-1-buten 1 und 2-Methyl-1,3-butadien 2, daß durch eine Kombination der INADEQUATE-Methode mit einer effektiven Pulsfolge für die Protonenentkopplung^[2] diese Schwierigkeiten auch im Routinebereich überwunden werden können.



Von den für diesen Zweck getesteten Pulsfolgen („Supercyclen“) zur Protonenentkopplung MLEV-64, WALTZ-

[*] Prof. Dr. M. Klessinger, P. Bolte, Dr. K. Wilhelm
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

16 und „R7“^[3] hat sich „R7“ bei unseren Untersuchungen als die wirksamste erwiesen^[4]. Einen Vergleich zwischen INADEQUATE-Spektren mit Breitband-Rauschentkopplung und „R7“-Entkopplung bietet Abbildung 1a, b. Da die gleichzeitige Rechnersteuerung von Entkoppler-Sequenz und Doppelquanten-Pulsprogramm nicht immer einfach ist, wurde eine externe „black-box“-Entkopplersteuerung entwickelt^[5]. Um eine möglichst gute Hauptsignalunterdrückung zu erreichen, wurde die von Bax^[1] angegebene Sequenz von 128 Phasenbefehlen verwendet.

In dem in Abbildung 1b gezeigten INADEQUATE-Teilspektrum von 1 ist das Hauptsignal von C-3 fast vollständig unterdrückt; die Halbwertsbreite der Linien beträgt 0.25 Hz (entsprechend einer Linienbreite von 0.12 Hz für Einquantenübergänge^[11]). Neben der Kopplung $^1J_{3,4} = 34.6$ Hz sind die beiden möglichen geminalen Kopplungen $^2J_{1,3} = 2.6$ Hz und $^2J_{3,5} = 4.2$ Hz zu beobachten. Alle hier diskutierten NMR-Spektren wurden mit einer Fokussierungszeit $\tau = 0.05$ s aufgenommen; nach der Beziehung $I \sim \sin(2\pi J\tau)$ für die Intensität der Dublett-Komponenten fällt die Kopplung $^1J_{2,3} = 41.2$ Hz in ein Intensitätsminimum und ist daher in Abbildung 1 nicht zu beobachten.

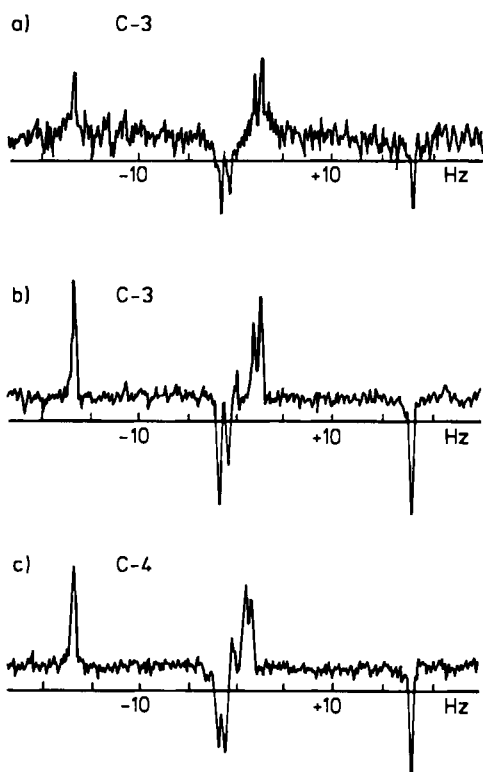


Abb. 1. INADEQUATE-Teilspektren des Butenderivats 1 bei 75 MHz (Bruker WM-300): a) mit Breitband-Rauschentkopplung, b) und c) mit „R7“-Protonenentkopplung. 1920 Scans von je 30 s, τ eingestellt auf $J_{CC} = 5$ Hz, Meßlösung 80proz. in C_6D_6 , 5mm-Probenröhrchen, Entkopplerleistung 1 W, Punktauflösung 0.06 Hz/Pkt.

Die Intensitätsabhängigkeit der Signale von der Größe der Kopplungskonstanten und der Evolutionszeit τ erweist sich als ein wichtiges Hilfsmittel zur Spektralanalyse. Abbildung 1c zeigt das Teilspektrum für C-4 von 1. Neben der 1J -Kopplung mit C-3 sind wiederum zwei Signalaare zu beobachten. Die beiden äußeren Signale entsprechen den Dublett-Komponenten der Kopplung $^3J_{1,4} = 3.4$ Hz, das innere Signalpaar muß jedoch aufgrund seiner Intensität nach der angegebenen Formel von zwei Kopplungen

herrühren, und zwar von $^2J_{2,4} = 2.3$ Hz und $^3J_{4,5} = 2.1$ Hz, die jeweils am koppelnden Kern aufgelöst werden konnten.

Alle Kopplungskonstanten von 1 und 2 sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Abbildung 2 verdeutlicht, inwieweit

Tabelle 1. ^{13}C - ^{13}C -Kopplungskonstanten [Hz] der Kohlenwasserstoffe 1 und 2 [a].

Mole- kül	$J_{1,2}$	$J_{1,3}$	$J_{1,4}$	$J_{1,5}$	$J_{2,3}$	$J_{2,4}$	$J_{2,5}$	$J_{3,4}$	$J_{3,5}$	$J_{4,5}$
1	72.5	2.6	3.4	2.1	41.2	2.3	41.9	34.6	4.2	2.1
2	71.2	2.7	7.7	2.2	52.0	1.4	42.9	69.2	2.8	2.8

[a] Die 1J -Kopplungen wurden teilweise durch konventionelle Messungen bestimmt.

diese Kopplungskonstanten in unserem Experiment noch aufgelöst und einzeln bestimmt werden konnten: Durch extreme Gauß-Multiplikation des FID-Betrages in Verbindung mit einem „Power-Spektrum“^[16] gelang es, die drei indirekten Kopplungen an C-1 in 1 aufzulösen. Mit Breitband-Rauschentkopplung ist dies nur mit erheblich höherer Entkopplerleistung erreichbar, wobei dann die inhomogene Erhitzung der Probe eine Aufspaltung oder Verbreiterung der Linien bewirken kann.

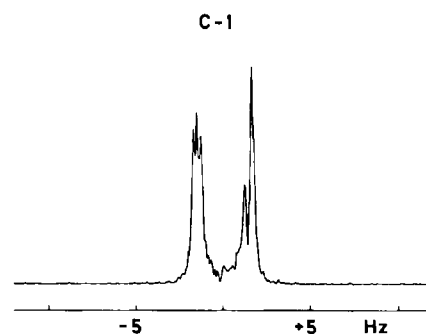


Abb. 2. INADEQUATE-Teilspektrum von 1 bei 75 MHz. Meßbedingungen wie bei Abb. 1. Gauß-Multiplikation des FID-Betrags mit den Exponenten 0.1 und -0.001 und Berechnung des „Power-Spektrums“.

Die Kombination der INADEQUATE-Pulsfolge mit einer effektiven Breitbandentkopplungssequenz empfiehlt sich als eine vorteilhafte Methode zur schnellen Bestimmung von ^{13}C -Kopplungskonstanten. Diese Kombination sollte somit auch die Möglichkeiten der Strukturaufklärung mit INADEQUATE nach Buddrus et al.^[7] sowie der Konformationsanalyse erweitern.

Eingegangen am 13. September,
in veränderter Fassung am 9. Dezember 1983 [Z 547]

- [1] A. Bax, R. Freeman, S. P. Kempell, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4849; A. Bax: *Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids*, Delft University Press, Delft 1982.
- [2] A. J. Shaka, J. Keeler, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* 53 (1983) 313.
- [3] A. J. Shaka, T. Frenkiel, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* 52 (1983) 159; J. S. Waugh, *ibid.* 49 (1982) 517; A. J. Shaka, J. Keller, T. Frenkiel, R. Freeman, *ibid.* 52 (1983) 335.
- [4] Die Wirksamkeit der verschiedenen Supercyclen ist stark von den in der Praxis vorkommenden Pulsängen-, Phasen- und Amplitudenfehlern abhängig [2, 5].
- [5] R. Plettendorf, K. Wilhelm, unveröffentlicht.
- [6] J. C. Lindon, A. G. Ferrige, *J. Magn. Reson.* 44 (1981) 566.
- [7] J. Buddrus, H. Bauer, H. Gotthardt, R. Jung, *Angew. Chem.* 95 (1983) 565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 548.