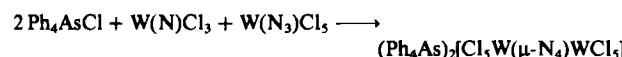


**(Ph<sub>4</sub>As)<sub>2</sub>[Cl<sub>5</sub>W(μ-N<sub>4</sub>)WCl<sub>5</sub>], ein μ-Isotetrazenido(4-)Komplex von Wolfram(VI)**

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

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



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

Wie die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[3]</sup> ergab, sind die beiden WCl<sub>5</sub>-Gruppen im komplexen Anion (Abbildung 1) über sehr kurze WN-Abstände (Tabelle 1) mit der verbrückenden planaren N<sub>4</sub>-Einheit verknüpft. Diese entsteht wahrscheinlich durch nucleophilen Angriff des Nitridoliganden am β-N-Atom eines Azidoliganden.

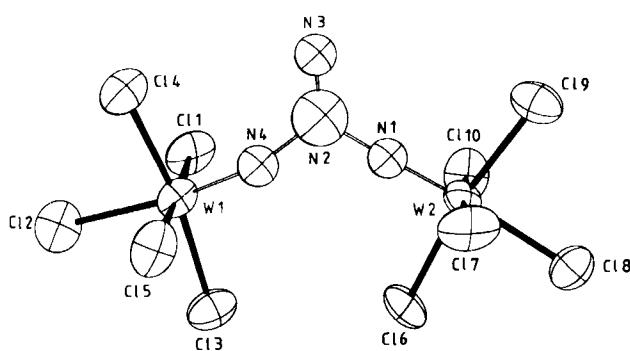
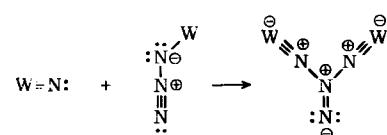


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des Anions [Cl<sub>5</sub>W(μ-N<sub>4</sub>)WCl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup> im Kristall des Tetraphenylarsoniumsalzes (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

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 sp<sup>2</sup>-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 N<sub>2</sub>-Moleküls (N<sub>2</sub>N<sub>3</sub>); 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<sup>-1</sup> – charakteristisch für eine Doppelbindung<sup>[6]</sup> – aufweist. Für ν(W≡N) treten zwei Banden bei 1224 und 1245 cm<sup>-1</sup> auf, die den beiden etwas verschiedenen Gruppen W≡N≡N zugeordnet werden; ihre kurzwellige Lage läßt sich auf starke Kopplung mit ν(N—N) zurückführen<sup>[1,6]</sup>.

Der neue Brückengradient kann als vierfach deprotoniertes Isotetrazen aufgefaßt werden, das isoster mit Harnstoff und im Gegensatz zum gut untersuchten Tetrazen, H<sub>2</sub>NNNNH<sub>2</sub><sup>[4,5]</sup>, noch unbekannt ist.

Eingegangen am 24. Oktober 1983 [Z 600]

CAS-Registry-Nummern:

(Ph<sub>4</sub>As)<sub>2</sub>[Cl<sub>5</sub>W(μ-N<sub>4</sub>)WCl<sub>5</sub>], 88496-01-9; W(N)Cl<sub>3</sub>, 14259-69-9; W(N<sub>3</sub>)Cl<sub>5</sub>, 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,  $\beta$  = 100.21(2)°, *Z* = 8; Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius), Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator,  $\omega$ -Scans,  $\theta$  = 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. B* 34 (1979) 356.

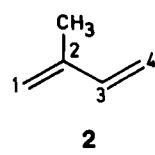
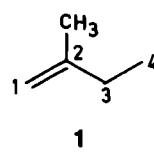
[5] M. Veith, G. Schlemmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 494 (1982) 7.

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

### <sup>13</sup>C-NMR-INADEQUATE-Spektrum mit Breitbandentkopplung durch Supercyclen

Von Peter Bolte, Martin Klessinger\* und Konrad Wilhelm

Die INADEQUATE-Pulsfolge<sup>[1]</sup> macht auch kleine <sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C-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-butene 1 und 2-Methyl-1,3-butadien 2, daß durch eine Kombination der INADEQUATE-Methode mit einer effektiven Pulsfolge für die Protonenentkopplung<sup>[2]</sup> 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  
Oleáns-Ring 23, D-4400 Münster

16 und „R7“<sup>[3]</sup> hat sich „R7“ bei unseren Untersuchungen als die wirksamste erwiesen<sup>[4]</sup>. 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<sup>[5]</sup>. Um eine möglichst gute Hauptsignalunterdrückung zu erreichen, wurde die von Bax<sup>[1]</sup> 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<sup>[11]</sup>). 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.

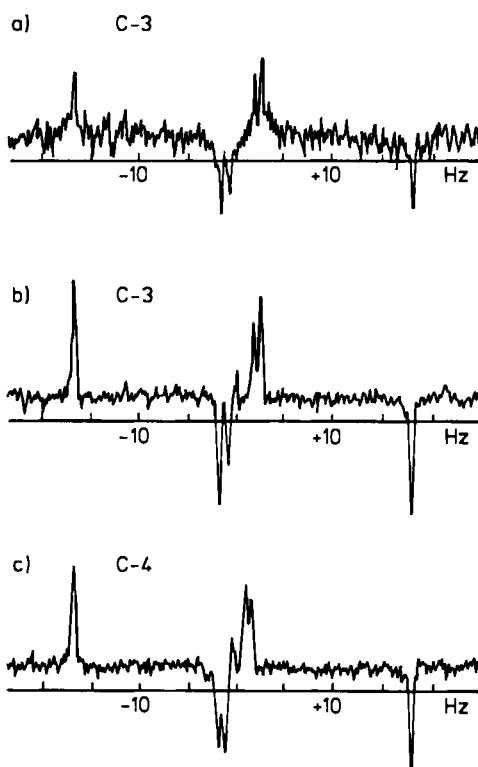


Abb. 1. INADEQUATE-Teilspektren des Butenderivats 1 bei 75 MHz (Bruker WM-300): a) mit Breitband-Rauschentkopplung, b) und c) mit „R7“-Protonenkopplung. 1920 Scans von je 30 s,  $\tau$  eingestellt auf  $J_{CC}=5$  Hz, Meßlösung 80proz. in  $C_6D_6$ , 5mm-Probenröhrchen, Entkopplerleistung 1 W, Punktauflösung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

Die Intensitätsabhängigkeit der Signale von der Größe der Kopplungskonstanten und der Evolutionszeit  $\tau$  erweist sich als ein wichtiges Hilfsmittel zur Spektrenanalyse. Abbildung 1c zeigt das Teilspektrum für C-4 von 1. Neben der  $^1J$ -Kopplung mit C-3 sind wiederum zwei Signalpaare 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 können.

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

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

Molekül	$J_{1,2}$	$J_{1,3}$	$J_{1,4}$	$J_{1,5}$	$J_{2,3}$	$J_{2,4}$	$J_{2,5}$	$J_{3,4}$	$J_{3,5}$	$J_{4,5}$
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“<sup>[6]</sup> 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.

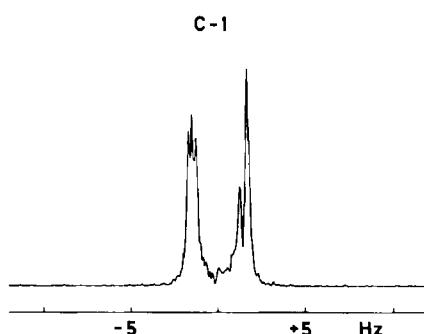


Abb. 2. INADEQUATE-Teilspektrum von 1 bei 75 MHz. Meßbedingungen wie bei Abb. 1. Gauß-Multiplikation des FID-Betrags mit den Exponenten 0.1 und  $-0.001$  und Berechnung des „Power-Spektrums“.

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

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

- [1] A. Bax, R. Freeman, S. P. Kempsell, *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 Pulslängen-, 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.