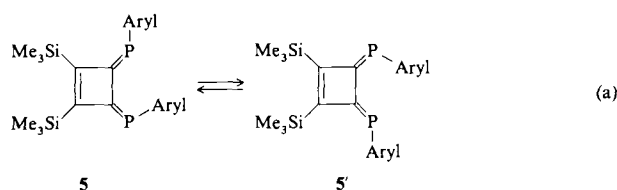


- [7] **4**: 25%, Umkristallisation aus EtOH;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.17$  (s;  $\text{SiMe}_3$ ), 1.41 (s; *p*-*t*Bu), 1.49 (s; *o*-*t*Bu), 7.32 (br. s; Phenyl-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 234.02$  (br. d,  $^1J(\text{P/C}) = 37.6$  Hz; C-2), 115.60 (dd,  $^2J(\text{P/C}) = 18.7$  Hz,  $^3J(\text{P/C}) = 13.2$  Hz; C-3), 0.45 (s; C-4), 130.16 (d,  $^1J(\text{P/C}) = 66.3$  Hz; C-5), 154.77 (d,  $^2J(\text{P/C}) = 2.6$  Hz; C-6), 122.04 (s; C-7), 149.59 (s; C-8); UV (*n*-Hexan);  $\lambda_{\text{max}} = 218$  nm ( $\lg \epsilon = 4.69$ ), 260 (4.54), 310 (sh, 4.01)[8].
- [8] Die Phosphaallene  $\text{Aryl-P}=\text{C}=\text{CHR}$  absorbieren bei 220 nm, die molaren Extinktionen  $\epsilon = 20\,000$ – $25\,000$  betragen etwa die Hälfte der Extinktion von **4**.
- [9] a) Die  $\Delta G^\circ$ -Werte der thermischen *s*-*cis*/*s*-*trans*-Racemisierung wurden für mehrere 2,4-Hexadiene bestimmt. Für das Strukturelement  $=\text{CCl-CCl}=\text{}$  wurden  $\Delta G^\circ$ -Werte von 68–70[9a], für  $=\text{CBr-CBr}=\text{}$  Werte von 102–104[9b, 9c] und für  $=\text{CMe-CMe}=\text{}$  Werte von 58–73  $\text{kJ mol}^{-1}$ [9d] gefunden. b) H.-O. Bödecker, V. Jonas, B. Kolb, A. Mannschreck, G. Köbrich, *Chem. Ber.* 108 (1975) 3497; c) M. Rösner, G. Köbrich, *Angew. Chem.* 86 (1974) 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 741; d) G. Becher, A. Mannschreck, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2365; e) *ibid.* 116 (1983) 264.
- [10] **6a**: 15%, Umkristallisation aus Benzol/ $\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = -0.25$  (s;  $\text{SiMe}_3$ ), 1.39 (s; *p*-*t*Bu), 1.70 (s; *o*-*t*Bu), 7.47 (br. s; Phenyl-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 180.9$  (pt,  $J = 6.6$  Hz; C-3), 177.8 (pt,  $J = 6.2$  Hz; C-1), 127.9 (pt,  $J = 8.8$  Hz; C-7),  $-0.40$  (s, C-15); UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}} = 230$  nm ( $\lg \epsilon = 4.40$ ), 289 (4.51), 306 (4.42), 360 (sh, 3.97).
- [11] Die Tatsache, daß in **5** trotz der unsymmetrischen Struktur alle NMR-Signale nur einfach auftreten, kann also nicht mit einer raschen Ringöffnung **5**  $\rightarrow$  **4** und erneutem entgegengesetzt conrotatorischem Ringschluß erklärt



werden. Der Mechanismus einer nach den NMR-Daten vorliegenden raschen degenerierten Umlagerung (a) – unter Ausschluß einer synchronen Inversion am Phosphor – ist noch unklar.

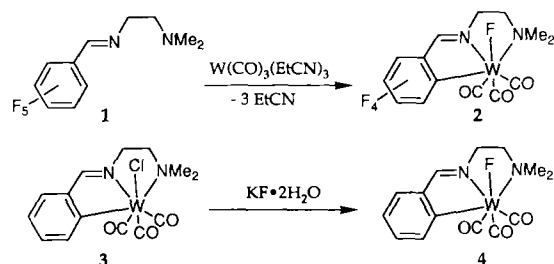
## Überraschende Basizität einiger Carbonyl(fluoro)übergangsmetall-Komplexe mit Metallen in niedrigen Oxidationsstufen; kristallographische Charakterisierung einer $\text{sp}^2\text{-CH}\cdots\text{F}$ -Wasserstoffbrückenbindung\*\*

Von Carolyn E. Osterberg, Margaret A. King, Atta M. Arif und Thomas G. Richmond\*

Obwohl die Chemie organischer Wirtverbindungen („Rezeptoren“) für organische<sup>[1]</sup> und anorganische<sup>[2]</sup> Gastmoleküle recht weit entwickelt ist, hat die molekulare Erkennung auf der Basis von Übergangsmetallkomplexen trotz der im Vergleich zu rein organischen Verbindungen vielfältigeren Reaktionsmöglichkeiten wenig Aufmerksamkeit gefunden<sup>[3]</sup>. Die Wasserstoffbrückenbindung gehört zu den wichtigen nichtkovalenten Wechselwirkungen, die beim Design molekularer Rezeptoren verwendet werden. Obwohl Wasserstoffbrückenbindungen bei kristallographischen Untersuchungen anorganischer Feststoffe häufig beobachtet werden, hat man erst vor kurzem durch Gleichgewichtsmessungen in Lösung die hohe Basizität von Alkoxoliganden in Komplexen

von Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen nachgewiesen<sup>[4]</sup>. Hier berichten wir über zwei Synthesewege zu ungewöhnlichen Carbonyl(fluoro)wolfram(II)-Komplexen, und wir zeigen, daß der Fluoroligand es in der Fähigkeit, Wasserstoffbrücken zu Phenolen zu bilden, mit Pyridin aufnehmen kann. Eine Tieftemperatur-Röntgenbeugungsuntersuchung von **2** beweist, daß im Festzustand eine  $\text{sp}^2\text{-CH}\cdots\text{F}$ -Wasserstoffbrückenbindung vorliegt.

Wie aufgrund unserer früheren Untersuchungen<sup>[5]</sup> erwartet, läuft die chelatunterstützte Einschlebung von Wolfram in eine *ortho*-C–F-Bindung des unsymmetrischen Schiff-Base-Liganden<sup>[6]</sup> **1** leicht ab, wobei der Wolfram(II)-Komplex **2** mit einer Ausbeute von 66% erhalten wird. Die Behandlung des Chlorids **3** mit Kaliumfluorid im Überschuß liefert **4** mit 94% Ausbeute. Der chelatbildende monoanionische C,N,N'-Ligand bietet dem  $\text{W}^{\text{II}}$ -Zentrum eine relativ harte Ligandenumgebung<sup>[7]</sup>. Dies mag für die hohe Stabilität dieser Carbonyl(fluoro)metall-Komplexe verantwortlich sein; Tricarbonyl(cyclopentadienyl)wolfram-Komplexe sind im Gegensatz hierzu unbekannt<sup>[8]</sup>.



Die kristallographische Charakterisierung von **2** (Abb. 1) ließ sich mit hoher Qualität bei  $-140^\circ\text{C}$  durchführen und ergab eine Struktur, in der das an C10 gebundene Imin-Wasserstoffatom H1 lokalisiert und isotrop verfeinert werden konnte<sup>[9]</sup>. Die Inspektion einer Elementarzelle von **2** (Abb. 1 unten) zeigte, daß unendliche Ketten vorliegen, die durch  $\text{C10}'\cdots\text{H1}\cdots\text{F}\cdots\text{W}$ -Wechselwirkungen verknüpft sind (mit  $\text{C10}'\cdots\text{H}$  0.98(9) Å,  $\text{C10}'\cdots\text{F}$  3.099(5) Å,  $\text{C10}'\cdots\text{H1}'\cdots\text{F}$  172(7)°,  $\text{H1}'\cdots\text{F}$  2.13(9) Å). Der  $\text{H1}'\cdots\text{F}$ -Abstand ist deutlich kürzer als der  $\text{H}\cdots\text{F}$ -van-der Waals-Abstand (2.6 Å)<sup>[10]</sup>. Wir schreiben die Packung von **2** im Festkörper der Fähigkeit des koordinierten Fluorids zu, eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung sogar zu dem nur schwach sauren Proton am Iminkohlenstoffatom auszubilden<sup>[11]</sup>. Von allen C–H-Bindungen, bei denen eine Beteiligung an Wasserstoffbrücken angenommen wurde, waren diejenigen von  $\text{sp}^2\text{-CH}$ -Gruppen am umstrittensten<sup>[12]</sup>. Schwache Wechselwirkungen wie  $\text{CH}\cdots\text{X}$ -Wasserstoffbrückenbindungen bestimmen jedoch häufig die Packung im Festkörper<sup>[13]</sup>. Dieses Ergebnis läßt darauf schließen, daß das koordinierte Fluorid in diesem Komplex eine deutliche Basizität behält<sup>[5, 6]</sup>.

Wir haben daher die Gleichgewichtsassoziation von **2** und **4** mit 4-Chlorphenol in mehreren Lösungsmitteln bestimmt, indem wir die chemische Verschiebung des dem Wolfram gebundenen Fluoroliganden zuzuordnenden  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signals zu höherem Feld als Funktion der Phenolkonzentration registriert haben. Für das Addukt **2**·4-Chlorphenol wird in  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  eine Assoziationskonstante von  $K = 1\text{ M}^{-1}$  bestimmt, sie steigt jedoch auf  $K = 15\text{ M}^{-1}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wie eine Scatchard-Analyse der Titrationsdaten für eine 1:1-Komplexierung ergibt<sup>[14]</sup>. Der Komplex **4** ist eine noch stärkere Base:  $K = 32\text{ M}^{-1}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $K = 330\text{ M}^{-1}$  in Toluol. Die Wechselwirkung von 4-Chlorphenol mit **4** zeigt sich auch darin, daß im Infrarotspektrum eine breite neue  $\nu_{\text{OH}}$ -

[\*] Prof. T. G. Richmond, Dr. C. E. Osterberg, Dr. M. A. King, Dr. A. M. Arif  
Department of Chemistry, University of Utah  
Salt Lake City, UT 84112 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation durch einen Presidential Young Investigator Award an T. G. R. (CHEM-895845), von der Enraf-Nonius Corporation (USA), von den National Institutes of Health (NIH-BRSG), der American Cancer Society (IN-178) und der Camille & Henry Dreyfus Foundation (New Faculty Fellowship für T. G. R.) gefördert.

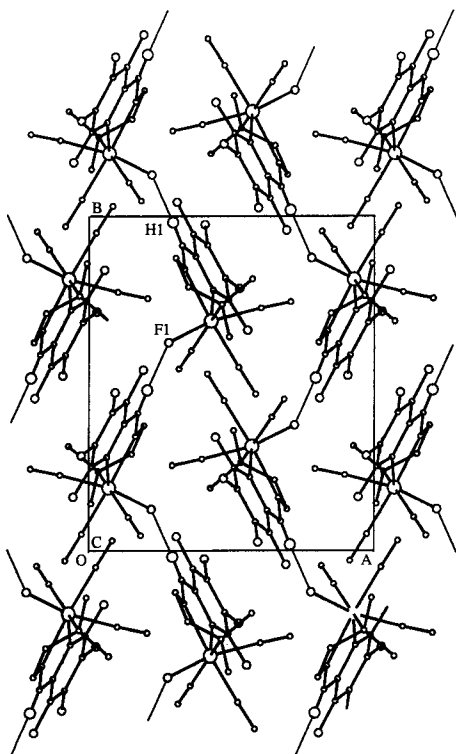
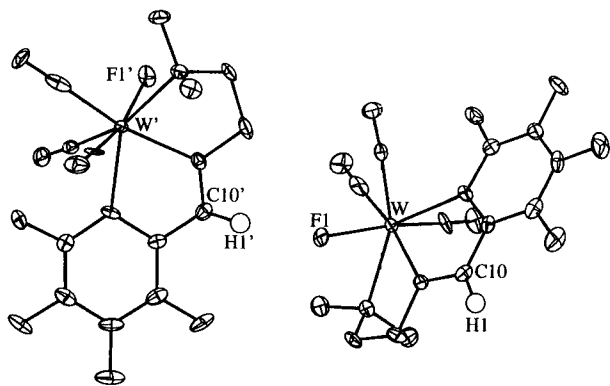
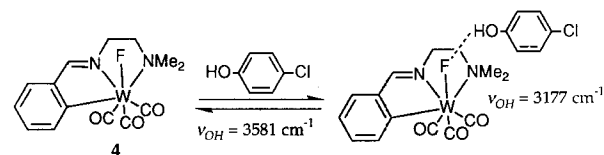


Abb. 1. Oben: Struktur von **2** im Kristall (zwei benachbarte Moleküle). Unten: PLUTO-Elementarzelldarstellung von **2** (Blick in Richtung der *c*-Achse). Die intermolekularen CH...F-Wasserstoffbrückenbindungen, die die Moleküle zu Ketten verknüpfen, sind durch dünne Linien angedeutet.

Absorption bei  $3177\text{ cm}^{-1}$  erscheint und die terminalen  $\nu_{\text{CO}}$ -Werte für **4** erhöht sind (Schema 1).

Diese Ergebnisse demonstrieren, daß die Wolfram(II)-Komplexe **2** und **4** überraschend starke Lewis-Basen sind, die



$\nu_{\text{CO}} = 2016, 1919, 1883\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

$\nu_{\text{CO}} = 2021, 1924, 1890\text{ cm}^{-1}$

Schema 1.

starke Wasserstoffbrückenbindungen bilden können<sup>[15]</sup>. Bemerkenswerterweise liegen die Gleichgewichtskonstanten im gleichen Bereich wie die für die Pyridin/4-Chlorphenol-Assoziation in  $\text{CCl}_4$  beobachteten<sup>[16]</sup>. Die signifikante Basizität dieser „niederwertigen“ Metallfluoride schreiben wir

ihrer elektronisch gesättigten 18-Elektronenkonfiguration und dem Fehlen geeigneter leerer Metallatomorbitale zur Aufnahme von  $\pi$ -Elektronendichte vom Fluorid zu<sup>[17]</sup>. Die Neigung des Fluorids, Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen, ist ein Resultat des ionischen Charakters der  $\text{W}^{\text{II}}$ -F-Bindung. Niederwertige Metallfluoride sollten daher beim Design molekularer Rezeptoren, die Wasserstoffbrückenbindungen zur Erkennung verwenden, von Nutzen sein.

#### Arbeitsvorschriften

**2:** Beim Auflösen von  $1.10\text{ g}$  ( $2.54\text{ mmol}$ )  $\text{W}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$  und  $0.676\text{ g}$  ( $2.54\text{ mmol}$ ) **1** in  $25\text{ mL}$  THF in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre erhielt man eine tiefrote Lösung. Nach  $0.5\text{ h}$  wurde die Lösung zur Trockne eingedunstet, um EtCN zu entfernen; dann wurden  $45\text{ mL}$  THF zugesetzt. Nach  $2\text{ h}$  Rühren wurde die Lösung an Luft filtriert, und durch Zusatz von Hexan und Abkühlen auf  $-10^\circ\text{C}$  erhielt man  $0.896\text{ g}$  ( $1.67\text{ mmol}$ ,  $66.4\%$ ) orangefarbene Kristalle. Ausgewählte Daten der Charakterisierung: IR (THF) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $\tilde{\nu} = 2020(\text{s})$ ,  $1934(\text{vs})$ ,  $1900(\text{s})$ ;  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $282\text{ MHz}$ ),  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$ :  $\delta = -114.27$  (dd,  $1\text{F}$ ),  $-141.12$  (dd,  $1\text{F}$ ),  $-154.12$  (dd,  $1\text{F}$ ),  $-164.46$  (dd,  $1\text{F}$ ),  $-214.6$  (br. s,  $1\text{F}$ ); C,H,N-Analyse.

**4:** Eine Lösung von  $3.42\text{ g}$  ( $7.15\text{ mmol}$ ) **3** in  $50\text{ mL}$  THF wurde mit  $1.35\text{ g}$  ( $14.3\text{ mmol}$ )  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Das Gemisch wurde über Nacht gerührt, an Luft filtriert und das Filtrat zur Trockne eingedunstet. Der Feststoff wurde auf einer Glasfritte mit  $20\text{ mL}$   $\text{H}_2\text{O}$  und  $20\text{ mL}$   $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Umkristallisation aus THF ergab  $3.10\text{ g}$  ( $6.70\text{ mmol}$ ,  $93.7\%$ ) **4**. Ausgewählte Daten der Charakterisierung:  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = -229.2$  (br. s); C,H,N-Analyse.

Eingegangen am 8. März 1990 [Z 3844]

- [1] D. J. Cram, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1039; *ibid.* **100** (1988) 1041 bzw. **25** (1988) 1009; J. Rebek, Jr., *ibid.* **102** (1990) 261 bzw. **29** (1990) 245.
- [2] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1021; H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* **98** (1986) 483 bzw. **25** (1986) 487.
- [3] C. E. Osterberg, A. M. Arif, T. G. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6903; T. J. Meade, K. J. Takeuchi, D. H. Busch, *ibid.* **109** (1987) 725.
- [4] S. E. Kegley, C. J. Schaverien, J. J. Freudenberger, R. G. Bergman, S. P. Nolan, C. D. Hoff, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6563; Y.-J. Kim, K. Osakada, A. Takenaka, A. Yamamoto, *ibid.* **112** (1990) 1096.
- [5] T. G. Richmond, C. E. Osterberg, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 8091.
- [6]  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Komplexe mit dem Liganden **1**: C. M. Anderson, R. J. Puddephatt, G. Ferguson, A. J. Lough, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1297.
- [7] G. Backes-Dahmann, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4049.
- [8] W. Beck, K. Schlöter, *Z. Naturforsch.* **B33** (1978) 1214.
- [9] Kristalldaten für **2** bei  $-140^\circ\text{C}$ : Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 10.903(4)$ ,  $b = 12.387(3)$ ,  $c = 11.374(3)\text{ Å}$ ,  $\beta = 101.45(3)^\circ$ ,  $V = 1505.7\text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 2.356\text{ g cm}^{-3}$ . 2751 unabhängige Reflexe gemessen ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $4.0 < 2\theta < 130.0$ ), davon 2527 mit  $I > 3\sigma(I)$  für die Lösung und Verfeinerung mit empirischer Absorptionskorrektur ( $\mu = 151.4\text{ cm}^{-1}$ ) verwendet. Verfeinerung (230 Variable) bis  $R = 0.0440$ ,  $R_w = 0.0488$  und GOF = 4.03. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441.
- [11] Ein Beispiel für eine intramolekulare CH...F-Wechselwirkung ist beschrieben: J. A. K. Howard, S. A. R. Knox, N. J. Terrill, M. I. Yates, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 640.
- [12] R. D. Green: *Hydrogen Bonding by C-H Groups*, MacMillan, London 1984; W. C. Hamilton, J. A. Ibers: *Hydrogen Bonding in Solids*, Benjamin, New York 1968; R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5063.
- [13] W. Tam, J. C. Calabrese, *Chem. Phys. Lett.* **144** (1988) 79; J. A. R. P. Sarma, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **19** (1986) 222; P. Seiler, G. R. Weisman, E. D. Glendening, F. Weinhold, V. B. Johnson, J. D. Dunitz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1175; M. C. Etter, P. W. Baures, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 639.
- [14] Die Assoziationskonstanten sind innerhalb von  $\pm 5\%$  reproduzierbar: K. A. Connors: *Binding Constants*, Wiley, New York 1987.
- [15] Cyclohexylfluorid bildet in  $\text{CCl}_4$  schwache Wasserstoffbrückenbindungen mit Phenol: R. West, D. L. Powell, L. S. Whatley, M. K. T. Lee, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 3221.
- [16] J. Rubin, B. Z. Senkowski, G. S. Panson, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 1601; J. Mullens, J. Yperman, J. P. Francois, L. C. Van Poucke, *ibid.* **89** (1985) 2937.
- [17] J. M. Mayer, *Comments Inorg. Chem.* **8** (1988) 125.