

NMR-Untersuchungen an den η^5 -Cyclopentadienyl- und η^5 -Indenylkomplexen $C_5H_5W(CO)_2(C_2H_4)CH_3$ und $C_9H_7W(CO)_2(C_2H_4)CH_3$ Metallacyclopropane oder Ethylen- π -Komplexe?

Cornelius G. Kreiter*^a, Kurt Nist^a und Helmut G. Alt^b

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern^a,

Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern, und

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth^b,

Postfach 3008, D-8580 Bayreuth

Eingegangen am 15. Oktober 1980

Die pseudo-tetragonal-pyramidalen Komplexe $C_5H_5W(CO)_2(C_2H_4)CH_3$ (**1**) und $C_9H_7W(CO)_2(C_2H_4)CH_3$ (**2**) zeigen eine Hinderung der Rotation des Ethylenliganden um die Wolfram-Ethylen-Bindung. Die Aktivierungsparameter dieser Ligandbewegung wurden ¹H-NMR-spektroskopisch an Komplexen mit den teildeutierten Ethylenliganden *trans*-C₂H₂D₂ und 1,1-C₂H₂D₂ bestimmt. Für **1** wurde $\Delta G_{283}^\ddagger = 60.1 \pm 0.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, für **2** $\Delta G_{308}^\ddagger = 62.7 \pm 0.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ermittelt. — Die ¹³C-NMR-Spektren von **1** und von $C_5H_5W(CO)_2(C_2H_2)CH_3$ (**3**) liefern anhand der ¹J_{183W,13C}-Kopplung des Ethylen- und Acetylenliganden Hinweise auf deutliche s-Anteile der Wolfram-Kohlenstoff-Bindung, d. h., es liegen Metallacyclopropan- bzw. -propenderivate vor.

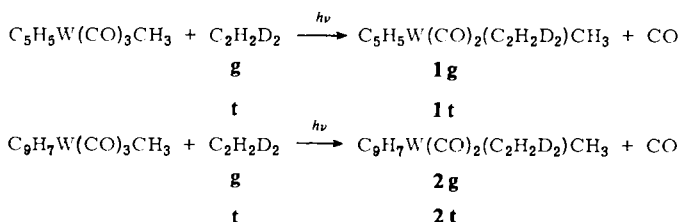
NMR Studies of the η^5 -Cyclopentadienyl and η^5 -Indenyl Complexes $C_5H_5W(CO)_2(C_2H_4)CH_3$ and $C_9H_7W(CO)_2(C_2H_4)CH_3$ and $C_5H_5W(CO)_2(C_2H_2)CH_3$

Metallacyclopropanes or Ethylene Complexes?

The pseudo tetragonal-pyramidal complexes $C_5H_5W(CO)_2(C_2H_4)CH_3$ (**1**) and $C_9H_7W(CO)_2(C_2H_4)CH_3$ (**2**) show a hindered rotation of the ethylene ligands around the tungsten-ethylene bonds. The parameters of activation for this ligand movement were determined by ¹H NMR spectroscopy on complexes with the partially deuterated ethylene ligands *trans*-C₂H₂D₂ and 1,1-C₂H₂D₂. $\Delta G_{283}^\ddagger = 60.1 \pm 0.8 \text{ kJ/mol}$ for **1**, and $\Delta G_{308}^\ddagger = 62.7 \pm 0.8 \text{ kJ/mol}$ for **2**, respectively, were found. — The ¹J_{183W,13C} coupling in the ¹³C NMR spectra of the ethylene and acetylene ligands of **1** and $C_5H_5W(CO)_2(C_2H_2)CH_3$ (**3**) indicate a distinct s-character of the tungsten-carbon bonds in these complexes; that means, derivatives of metallacyclopropanes and metallacyclopropenes are present.

Die Bindungsbeziehung zwischen einem Metall und einem Olefin bzw. Alkin kann als Wechselwirkung von bindenden und antibindenden Olefin- π -Orbitalen mit geeigneten Metallorbitalen beschrieben werden^{1,2}. Mitunter werden Ethylenkomplexe auch als Metallacyclopropane mit σ -Bindungen zwischen dem Metall und den beiden Ethylenkohlenstoffatomen diskutiert^{3,4}. Argumente für das eine oder andere Bindungsmodell liefern die Aktivierungsbarrieren der Olefinrotation und NMR-Parameter wie Kopplungskonstanten und chemische Verschiebungen der Olefin- bzw. Acetylenligan-

den. Von besonderem Gewicht sind die Metall-Kohlenstoff-Kopplungskonstanten, die vom *s*-Charakter der Bindung abhängen⁵. Solche Spin-Spin-Wechselwirkungen sind bei Wolfram-Olefin-Komplexen zu erwarten, weswegen wir NMR-Untersuchungen an $C_5H_5W(CO)_2(C_2H_4)CH_3$ (**1**) und $C_9H_7W(CO)_2(C_2H_4)CH_3$ (**2**)⁶ durchgeführt haben, in die auch der Acetylenkomplex $C_5H_5W(CO)(C_2H_2)CH_3$ (**3**)⁷ einbezogen wurde. Bei diesen Komplexen besteht vor allem die Möglichkeit, die ^{183}W - ^{13}C -Kopplung einer *W*-*CH*₃-Bindung mit der von koordiniertem Ethylen und Acetylen zu vergleichen. Zum eindeutigen Nachweis der bevorzugten Einstellung des Ethylenliganden in **1** und **2**, zur bequemen Bestimmung seiner *trans*- und *gem*-Kopplungskonstanten und der Aktivierungsbarriere der Ethylenrotation wurden die 1,1-[D₂]- und *trans*-[D₂]Ethylen-Komplexe **1g**, **1t**, **2g** und **2t** synthetisiert.



NMR-Spektren

Die 1H -NMR-Spektren von **1**, **1g**, **1t**, **2**, **2g** und **2t** wurden innerhalb eines größeren Temperaturintervalls in [D₈]Toluol gemessen (Tab. 1). Bei 233 K werden die Tieftemperaturgrenzspektren erhalten. Die Liganden η^5 -Cyclopentadienyl und Methyl ergeben über den gesamten Bereich Singulets. Der η^5 -Indenylrest zeigt zwei Multipletts für die 4 Sechsring- und 3 Fünfringprotonen.

Die Signale des koordinierten Ethylens weisen typische AA'BB'-(**1**) bzw. AA'XX'-(**2**) Aufspaltungsmuster auf. Diese vereinfachen sich zu AB-(**1g**, **1t**) und AX-Systemen (**2g**, **2t**) in den teildeutierten Verbindungen.

Die Auflösung der Multiplettlinien ist in [D₈]Toluol unbefriedigend. Wesentlich besser aufgelöste Spektren konnten in [D₂]Methylenchlorid erhalten werden (Abb. 1). Die Kopplungskonstanten für den Ethylenliganden wurden hieraus ermittelt⁸). Die Auflösung kann weiter erhöht werden, wenn das Methylsignal entkoppelt wird. Zwischen Methyl- und Ethylenprotonen ist eine Kopplung von etwa 0.2 bis 0.3 Hz wirksam. Die Bestimmung der Aktivierungsparameter der Olefinrotation wurde an **1g**, **1t**, **2g** und **2t** durchgeführt. Die Linien der AB- bzw. AX-Systeme sind durch Kopplung mit den Methylprotonen, durch 1H - 2H -Kopplung und durch Solvenseffekte verbreitert. Diese Verbreiterung wird näherungsweise als natürliche Linienbreite bei der Spektrensimulation⁹) eingesetzt. Die ermittelten Parameter sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

^{13}C -NMR-Spektren von **1** und $C_5H_5W(CO)(C_2H_2)CH_3$ (**3**) wurden bei eingefrorener Ligandenbewegung in [D₈]Toluol aufgenommen (Tab. 3). Bei diesen Spektren interessierte besonders die ^{183}W - ^{13}C -Kopplung als grobes Maß für den *s*-Charakter der Metall-Kohlenstoff-Bindung von Methyl-, Ethylen- und Acetylenligand.

Tab. 1. 1H -NMR-Chemische Verschiebungen von $C_5H_5W(CO)_2(C_2H_4)CH_3$ (**1**), $C_9H_7W(CO)_2(C_2H_4)CH_3$ (**2**) und der teildeutierten Komplexe **1g**, **1t**, **2g**, **2t**; δ -Werte rel. int. TMS

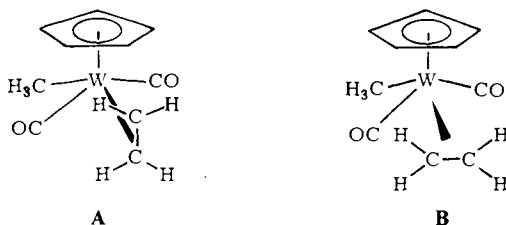
	C_5H_5	C_2H_4	CH_3	T [K]	Lösungs- mittel
$C_5H_5W(CO)_2(C_2H_4)CH_3$ 1	4.31 (s, 5)	1.54 (s, 4)*	0.56 (s, 3)	313	C_7D_8
	4.12 (s, 5)	1.58 (m, 2) 1.37 (m, 2)	0.59 (s, 3)	233	C_7D_8
	5.10 (s, 5)	1.92 (m, 2) 1.65 (m, 2)	0.39 (s, 3)	223	CD_2Cl_2
$C_5H_5W(CO)_2(H_2C = CD_2)CH_3$ 1g	4.31 (s, 5)	1.53 (s, 2)*	0.56 (s, 3)	323	C_7D_8
	4.12 (s, 5)	1.55 (d, 1) 1.35 (d, 1)	0.60 (s, 3)	203	C_7D_8
$C_5H_5W(CO)_2(HDC = CHD)CH_3$ 1t	4.32 (s, 5)	1.53 (s, 2)*	0.56 (s, 3)	313	C_7D_8
	4.11 (s, 5)	1.57 (d, 1) 1.35 (d, 1)	0.59 (s, 3)	233	C_7D_8
$C_9H_7W(CO)_2(C_2H_4)CH_3$ 2	C_9H_7	C_2H_4	CH_3		
	6.69 (m, 4)	1.10 (s, 4)*	0.91 (s, 3)	333	C_7D_8
	4.94 (m, 1)				
	4.86 (m, 2)				
	6.55 (m, 4)	1.62 (m, 2)	0.99 (s, 3)	233	C_7D_8
	4.71 (s, 3)	0.22 (m, 2)			
7.23 (m, 4)	1.63 (m, 2)	0.74 (s, 3)	223	CD_2Cl_2	
5.57 (m, 3)	0.48 (m, 2)				
$C_9H_7W(CO)_2(H_2C = CD_2)CH_3$ 2g	6.70 (m, 4)	1.10 (s, 2)*	0.92 (s, 3)	343	C_7D_8
	4.94 (m, 1)				
	4.85 (m, 2)				
	6.54 (m, 4)	1.63 (d, 1)	1.00 (s, 3)	233	C_7D_8
4.70 (s, 3)	0.20 (d, 1)				
$C_9H_7W(CO)_2(HDC = CHD)CH_3$ 2t	6.69 (m, 4)	1.11 (s, 2)*	0.91 (s, 3)	343	C_7D_8
	4.93 (m, 1)				
	4.85 (m, 2)				
	6.54 (m, 4)	1.62 (d, 1)	1.00 (s, 3)	243	C_7D_8
4.70 (s, 3)	0.19 (d, 1)				

* Verbreitert.

Diskussion

Die Anordnung der Liganden in **1** und **2** ist quasi-quadratisch-pyramidal mit dem Cyclopentadienyl- bzw. Indenyl-Liganden im Apex. Die *trans*-Position von Ethylenligand und Methylgruppe folgt aus den νCO -IR-Banden⁵⁾ und wird durch das Carbonylsignal (Tab. 3) im ^{13}C -NMR-Spektrum zusätzlich untermauert. Nimmt man vereinfachend den C_5H_5 - und C_9H_7 -Liganden als rotationssymmetrisch an, so gehören **1** und **2** der Punktgruppe C_s an. Ohne genauere Analyse folgt bereits aus den AA'BB'- bzw. AA'XX'-Spinsystemen, daß eine der beiden Spiegelebenen des Ethylenliganden mit der Spiegelebene der Komplexe zusammenfällt. Zwischen den beiden Möglichkeiten mit chemisch äquivalenten geminalen (**A**) bzw. *cis*-ständigen Protonenpaaren (**B**)

kann anhand der Tieftemperaturspektren der beiden 1,1-[D₂]Ethylenkomplexe **1g** und **2g** entschieden werden.



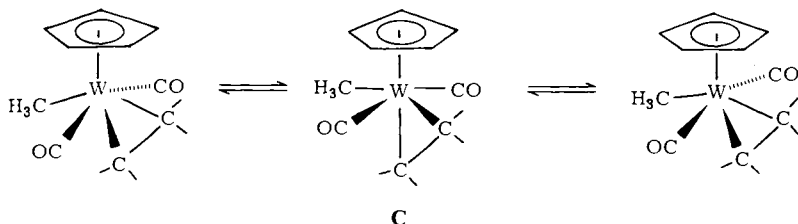
Läßt man die ¹H-²H-Kopplung und die long-range-Kopplung zwischen Ethylenliganden und Methylgruppe außer acht, so sind bei Möglichkeit **A** zwei Singulets, bei **B** ein AB-System zu erwarten. Da letzteres experimentell beobachtet wird, gilt die Orientierung der C-C-Bindung des Ethylenliganden senkrecht zur Spiegelebene der Moleküle **1** und **2** als gesichert. Die Aufspaltung des AB-Systems liefert in guter Näherung die geminalen Kopplungskonstanten des Ethylenliganden in **1** und **2**. Gleichermaßen folgt die *trans*-Kopplung aus den Tieftemperaturspektren von **1t** und **2t**. Die beiden noch zu bestimmenden *cis*-Kopplungskonstanten lassen sich unschwer durch Spektrensimulation⁸⁾ gewinnen, wobei die geminale Kopplung mit negativem Vorzeichen eingeht.

Aufschlußreich ist ein Vergleich der Kopplungskonstanten von Ethylenliganden in verschiedenen Komplexen mit denen von freiem Ethylen und Cyclopropan (Tab. 2).

In den Ethylenkomplexen **1**–**7** sind die ³J_{trans}-Kopplungen mit 12–14 Hz deutlich kleiner als in Ethylen. Dagegen fällt die Verkleinerung der ³J_{cis}-Kopplung weniger ausgeprägt aus.

Die ²J_{gem}-Werte lassen eine Unterteilung der Ethylenkomplexe in zwei Gruppen zu. Solche mit absolut kleinen ²J_{gem}-Werten wie **4**, **5**, **6** und **7** und solche mit großen, negativen Werten wie **1** und **2**. Die Kopplungskonstanten in **1** und **2** entsprechen denen in Cyclopropan und Cyclopropanderivaten.

Dieses Ergebnis legt die Annahme von Metallacyclopropan-Bindungsverhältnissen in **1** und **2** nahe. Die Koordinationssphäre müßte hiernach als quasi-pentagonal-pyramidal angesehen werden. Weitere Argumente hierfür lassen sich aus den ¹³C-chemischen Verschiebungen sowie den ¹J_{13C-1H}- und ¹J_{183W,13C}-Kopplungen von **1** (Tab. 3) gewinnen, die einerseits den Werten in Cyclopropan nahekommen, andererseits s-Anteile an der Ethylen-Wolfram-Bindung beweisen.



Ein wesentlicher Unterschied zwischen Cyclopropan und der formalen Betrachtung von **1** bzw. **2** als Metallacyclopropan muß jedoch in der relativ kleinen Aktivierungs-

barriere für die Drehung der Ethyleneinheiten gegen den $C_5H_5W(CO)_2CH_3$ -Rest gesehen werden. Die niedrige Barriere läßt sich im Falle von **1** und **2** mit einem verzerrt quasi-oktaedrischen Übergangszustand **C** jedoch plausibel machen.

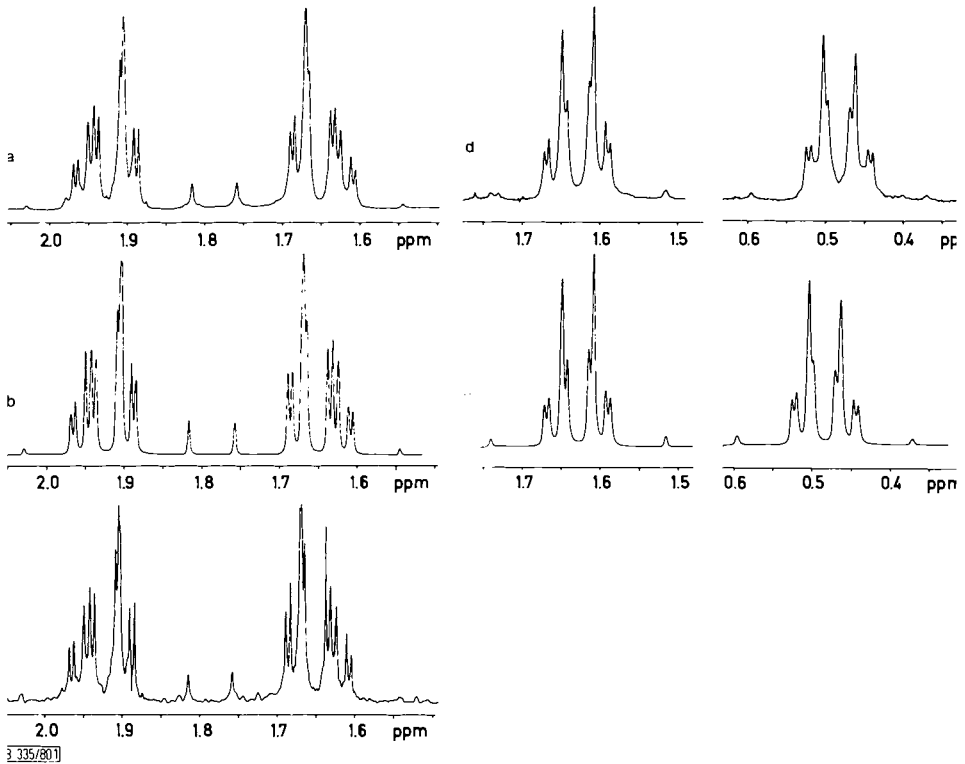


Abb. 1. Ethylensignale von $C_5H_5W(CO)_2(C_2H_4)CH_3$ (**1**) und $C_9H_7W(CO)_2(C_2H_4)CH_3$ (**2**) in CD_2Cl_2 bei 223 K. Meßfrequenz 200 MHz.

a) **1**, beobachtete Signale; b) **1**, berechnete Signale; c) **1**, Signale bei Homoentkopplung der Methylgruppe; d) **2**, beobachtete Signale; e) **2**, berechnete Signale

Ein **1** entsprechender Acetylenkomplex ist unbekannt, unter gleichen Reaktionsbedingungen wird die um einen CO-Liganden ärmere Spezies $C_5H_5W(CO)(C_2H_2)CH_3$ (**3**)⁷⁾ gebildet.

Auch bei diesem Komplex deuten 1H - 1H -⁷⁾ und ^{183}W - ^{13}C -Kopplungskonstanten (Tab. 3) auf eine Änderung der Hybridisierung der Acetylenkohlenstoffatome und auf einen beträchtlichen s-Anteil an der W-C-Bindung hin. $C_5H_5W(CO)(C_2H_2)CH_3$ (**3**) kann daher als ein Metallacyclopropen angesehen werden. Im Gegensatz dazu sprechen die 1H - und ^{13}C -NMR-Daten des Acetylenliganden im Komplex $C_5H_5Cr(CO)(NO)C_2H_2$ ¹⁸⁾ (Tab. 3) eindeutig für eine π -Bindung des Alkinliganden an das Metall.

Aus den NMR-Daten ist im Gegensatz zu **1** und **2** kein eindeutiger Schluß auf die bevorzugte Orientierung des Acetylenliganden in **3** möglich. Die Geometrie der Koordinationssphäre könnte sowohl verzerrt quasi-quadratisch-pyramidal oder quasi-trigonal-

Tab. 2. ^1H - ^1H -Kopplungskonstanten von Ethylenkomplexen; in Hz

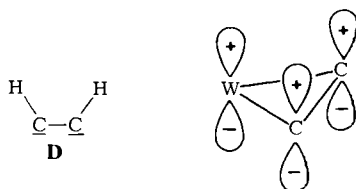
	$^2J_{gem}$	$^3J_{cis}$	$^3J_{trans}$	T	ΔG^\ddagger [kJ·mol ⁻¹]	ΔH^\ddagger [kJ·mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	
1	$\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{CH}_3$	-3.8	9.2 10.4	11.8	283	60.1	50.3	-34.4
2	$\text{C}_9\text{H}_7\text{W}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{CH}_3$	-3.8	9.3 10.5	12.0	308	62.7	47.2	-29.7
4	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4$	0.5	7.2	13.0	168	35.2	10)	10)
5	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})\text{C}_2\text{H}_4$	0.4 -1.0	9.5	13.1 14.3	238	47.7	10)	10)
6	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$	-0.06	8.8	12.2	328	65.7	11)	11)
7	acac PtBr(C_2H_4)	0	9.5	14.4	253	53.2	12)	12)
	C_2H_4	2.3	11.5	19.1			13)	13)
	C_3H_6	-4.34	8.97	5.58			14)	14)

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Parameter von 1, 3 und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})\text{C}_2\text{H}_4$. Lösungsmittel [D_8]Toluol. δ -Werte, J in Hz

	CO	C_3H_5	C_2H_4	CH_3	T [K]
1 $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{CH}_3$	δ	221.5	21.0	-19.9	223
	$J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$	≈ 4.5	158.6	133.2	
	$J_{^{13}\text{W}-^{13}\text{C}}$		12.0	24.0	
3 $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$	δ	241.3	C_2H_5	-16.3	243
	$J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$	7.5	193.6/188.5	124.9	
	$J_{^{13}\text{W}-^{13}\text{C}}$		211.8/206.2; 7.4	95.3	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})\text{C}_2\text{H}_4$ (in [D_8]Aceton)	δ	242.6	89.8/75.5	-	203
	$J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$	6.0	243.0/240.0;	-	
			32.2/29.3	-	
δ $J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$	C_2H_4 ¹³⁾	C_3H_6 ^{15,16)}	C_2H_2 ¹³⁾	C_3H_4 ¹⁷⁾	
	123	-3.8	248.7; 49.7	108.7; 2.3	
	156.2; -2.4	166.5		228.2; 167	

bipyramidal sein, wobei wir die erstgenannte Möglichkeit für wahrscheinlicher halten. Die gehinderte Rotation des Acetylenliganden könnte dann über den quasi-trigonal-bipyramidalen Zustand ablaufen.

Die Abspaltung von zwei CO-Liganden bei der Synthese zeigt, daß Acetylen in **3** formal als 4-Elektronendonator fungiert. Legt man die Metallacyclopropen-Struktur zugrunde, ist eine Wechselwirkung der C=C-Doppeldbindung mit einem geeigneten Wolframorbital wahrscheinlich, wobei ein aromatisches π -System über drei Zentren, gefüllt mit 2 Elektronen, resultiert. Die Bindungsverhältnisse entsprechen gleichzeitig einem „Biscarben“-Komplex mit dem zweizähligen „Carbenliganden“ **D**.



Für die Unterstützung unserer Untersuchungen sind wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* zu sehr großem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter katalytisch von Sauerstoff befreitem und mit $Mg(ClO_4)_2$ und P_2O_5 getrocknetem Stickstoff ausgeführt. Die benutzten Lösungsmittel waren nach den üblichen Verfahren absolutiert und mit Stickstoff gesättigt.

NMR-Spektren: Puls-FT-NMR-Spektrometer WP-200 der Firma Bruker Physik AG, Karlsruhe, Meßfrequenz 200 (1H) bzw. 50.3 (^{13}C) MHz. Lösungsmittel: $[D_8]$ Toluol und $[D_2]$ Methylenchlorid.

Elementaranalysen: Ultramikroschnellverfahren von *Walisch*¹⁹⁾ bzw. Verfahren von *Mertz* und *Pfab*²⁰⁾.

Die Darstellung der Ausgangsmaterialien Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)methylwolfram²¹⁾, Tricarbonyl(η^5 -indenyl)methylwolfram¹⁰⁾ und *trans*- $[D_2]$ Ethylen²¹⁾ erfolgte nach Literaturvorschriften. 1,1- $[D_2]$ Ethylen wurde von Sharp & Dohme GmbH, München, bezogen.

Die Synthese von Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(ethylen)methylwolfram (**1**)⁶⁾, Dicarbonyl(ethylen)(η^5 -indenyl)methylwolfram (**2**)⁶⁾ und (Acetylen)carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)methylwolfram (**3**) ist bereits anderweitig beschrieben.

1) *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)(*trans*- $[D_2]$ ethylen)methylwolfram (**1t**): 0.93 g (2.67 mmol) $C_5H_5W(CO)_3CH_3$ werden in 100 ml Pentan unter Durchleiten eines leichten Stromes von *trans*- $C_2H_2D_2$ bei 253 K 105 min lang bestrahlt (TQ 150 Original Hanau-Heraeus GmbH). Filtration der braunen Lösung über Filterflocken und Entfernung des Lösungsmittels i. Hochvak. liefert analysenreine, dunkelbraune Kristalle von $C_5H_5W(CO)_2CH_3(C_2H_2D_2)$ (**1t**). Ausb. 0.39 g, (42%, bez. auf $C_5H_5W(CO)_3CH_3$).

$C_{10}H_{10}D_2O_2W$ (350.1) Ber. C 34.31 H + D 3.48

Gef. C 34.2 H + D 3.39 Molekülmasse 350 (MS)

2) *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)(1,1- $[D_2]$ ethylen)methylwolfram (**1g**): Analog zu 1) werden 1.05 g (3.01 mmol) $C_5H_5W(CO)_3CH_3$ mit 1,1- $C_2H_2D_2$ umgesetzt. Dunkelbraune Kristalle von $C_5H_5W(CO)_2CH_3(C_2H_2D_2)$ (**1g**). Ausb. 0.43 g (41%, bez. auf $C_5H_5W(CO)_3CH_3$).

3) *Dicarbonyl(trans-[D₂]ethylen)(η⁵-indenyl)methylwolfram (2t)*: Unter Durchleiten eines leichten Stromes von *trans*-C₂H₂D₂ werden 0.74 g (1.86 mmol) C₉H₇W(CO)₃CH₃ in 100 ml Pentan bei 253 K 90 min lang bestrahlt. Die ockergelbe Reaktionslösung wird entsprechend 1) aufgearbeitet. Ockergelbe Kristalle von C₉H₇W(CO)₂CH₃(C₂H₂D₂) (**2t**). Ausb. 0.18 g (24%, bez. auf C₉H₇W(CO)₃CH₃).

C₁₄H₁₂D₂O₂W (400.1) Ber. C 42.03 H + D 4.03 Gef. C 42.2 H + D 3.39

4) *Dicarbonyl(1,1-[D₂]ethylen)(η⁵-indenyl)methylwolfram (2g)*: Die Darstellung erfolgt entsprechend 3) aus 0.61 g (1.51 mmol) C₉H₇W(CO)₃CH₃ unter Durchleiten eines leichten Stromes von 1,1-C₂H₂D₂ und 100 min Bestrahlungsdauer. Ockergelbe Kristalle von C₉H₇W(CO)₂CH₃(C₂H₂D₂) (**2g**). Ausb. 0.43 g (80%, bez. auf C₉H₇W(CO)₃CH₃).

C₁₄H₁₂D₂O₂W (400.1) Ber. C 42.03 H + D 4.03 Gef. C 42.1 H + D 3.49

- ¹⁾ M. J. S. Dewar, Bull. Soc. Chim. Fr. **18**, C79 (1951).
- ²⁾ J. Chatt und L. A. Duncanson, J. Chem. Soc. **1953**, 2939.
- ³⁾ J. L. Thomas, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1838 (1973); Inorg. Chem. **17**, 1507 (1978).
- ⁴⁾ J. L. Petersen und L. Griffith, Inorg. Chem. **19**, 1852 (1980).
- ⁵⁾ F. H. Köhler, H. J. Kalder und E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. **113**, 11 (1976).
- ⁶⁾ H. G. Alt, J. A. Schwärzle und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. **153**, C7 (1976).
- ⁷⁾ H. G. Alt, J. Organomet. Chem. **127**, 349 (1977).
- ⁸⁾ PANIC, NMR Simulation and Iteration, Spectrospin AG, Zürich-Fällanden, Aug. 1979.
- ⁹⁾ G. Binsch und D. A. Kleier, AEC-Document No. COO-38-652, Dept. Chem. Radiation Lab., Notre Dame Univ., Indiana 1969.
- ¹⁰⁾ H. Alt, M. Herberhold, C. G. Kreiter und H. Strack, J. Organomet. Chem. **77**, 353 (1974).
- ¹¹⁾ R. Cramer, J. B. Kline und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **91**, 2519 (1969); R. Cramer und J. J. Mrowca, Inorg. Chim. Acta **5**, 528 (1971).
- ¹²⁾ C. E. Holloway, G. Hulley, B. F. G. Johnson und J. Lewis, J. Chem. Soc. A **1970**, 1653.
- ¹³⁾ D. M. Graham und C. E. Holloway, Can. J. Chem. **41**, 2114 (1963).
- ¹⁴⁾ K. M. Creely, V. S. Watts und J. H. Goldstein, J. Mol. Spectrosc. **30**, 184 (1969).
- ¹⁵⁾ J. J. Burke und P. Lauterbur, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1870 (1964).
- ¹⁶⁾ D. J. Patel, M. E. H. Howden und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3218 (1963).
- ¹⁷⁾ H. Günther und H. Seele, Org. Magn. Reson. **8**, 299 (1976).
- ¹⁸⁾ M. Herberhold, H. Alt und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. **42**, 413 (1972).
- ¹⁹⁾ W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).
- ²⁰⁾ W. Mertz und W. Pfab, Microchim. J. **10**, 346 (1966).
- ²¹⁾ H. G. Alt, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 1139 (1977).

[335/80]