

Received: February 24, 1983; accepted: May 7, 1983

PERFLUORMETHYL-ELEMENT-LIGANDEN XXVII [1]DARSTELLUNG UND SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG VON W(CO)₅L-KOMPLEXEN (L = R₂EER'₂, R₂EE'R; R, R' = CH₃; CF₃; E = P, As; E' = S, Se, Te)

J. GROBE* UND D. LE VAN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster
(Westf.) Corrensstraße 36, D-4400 Münster/Westf. (B. R. D.)

SUMMARY

W(CO)₅L complexes (L = R₂EER'₂, R₂EE'R; R, R' = CH₃, CF₃; E = P, As; E' = S, Se, Te) have been prepared by reaction of W(CO)₅·THF with L at room temperature or by redistribution reaction of W(CO)₅E₂Me₄ with E₂(CF₃)₄ or E'₂Me₂ as well as by cleavage of E₂(CF₃)₄ with W(CO)₅EMe₂H. The new compounds were characterized by analytical and spectroscopic (IR, NMR, MS) methods; by comparison with of the data of free and coordinated ligands the effects of complexation are studied.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Darstellung der W(CO)₅L-Komplexe (L = R₂EER'₂, R₂EE'R; R, R' = CH₃, CF₃; E = P, As; E' = S, Se, Te) gelingt durch Umsetzung von W(CO)₅·THF mit L bei Raumtemperatur oder durch Dismutation von W(CO)₅E₂Me₄ mit E₂(CF₃)₄ bzw. E'₂Me₂ sowie durch Spaltung von E₂(CF₃)₄ mit W(CO)₅EMe₂H. Die neuen Verbindungen werden durch analytische und spektroskopische (IR, NMR, MS) Methoden charakterisiert. Durch Vergleich der Daten von freien und koordinierten Liganden werden die Koordinationseffekte ermittelt.

*

Dedicated to Prof. H. J. Emeléus on the occasion of his 80th birthday on 22nd June 1983 to express my warmest thanks for his encouragement and help during my postdoctoral period in his laboratory at Cambridge from 1961 to 1963.

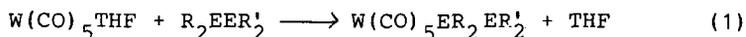
EINLEITUNG

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Ligandeneigenschaften von Organoelement-Element-Verbindungen [1 - 3] haben wir vor einiger Zeit die Komplexe $M(\text{CO})_5\text{L}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}$; $\text{L} = \text{R}_2\text{EER}'_2, \text{R}_2\text{EE}'\text{R}$) dargestellt und spektroskopisch charakterisiert [4, 5]. Zur Klärung des Einflusses der Zentralatome M auf das Bindungssystem $M\text{-ER}_2\text{ER}'_2$ bzw. $M\text{-ER}_2\text{E}'\text{R}$ sowie zur Ableitung einer π -Akzeptorreihe als Funktion von E, E', R und R' wurden in jüngster Zeit weitere ein- und zweikernige Metallcarbonylderivate synthetisiert. - Wir berichten hier über die Darstellung und spektroskopische Untersuchung der $W(\text{CO})_5\text{L}$ -Verbindungen. In Vorbereitung befindet sich eine ausführliche Publikation über die Beschreibung der $M\text{-L}$ -Bindung in solchen Systemen [6].

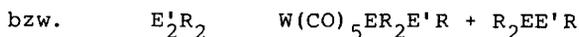
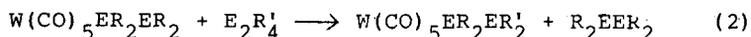
DARSTELLUNG DER KOMPLEXE $W(\text{CO})_5\text{L}$

Die Wolframpentacarbonyl-Komplexe mit Organoelement-Element-Liganden sind in guten bis quantitativen Ausbeuten auf folgenden Wegen zugänglich:

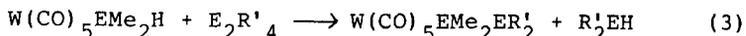
A. Umsetzung der Liganden mit $W(\text{CO})_5\text{THF}$ nach Müller und Strohmeier [7] gemäß Gl. (1)



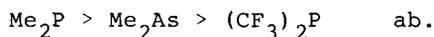
B. Dismutation nach Gl. (2), ein Verfahren, das sich bei der Synthese der freien Liganden sehr gut bewährt hat [8].



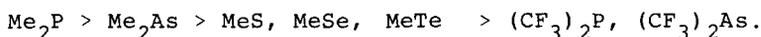
C. Spaltung der symmetrischen $\text{E}_2(\text{CF}_3)_4$ -Verbindungen mit koordiniertem Dimethylphosphan bzw. -arsan nach Gl. (3):



Bei der Mehrzahl der hier beschriebenen $W(CO)_5L$ -Verbindungen wurden alle drei Methoden überprüft und das optimale Verfahren zur Darstellung bestimmter Komplexe gesucht. Legt man als Kriterien die Ausbeute, die Reinheit der Produkte, die Zugänglichkeit der Ausgangsverbindungen und den Arbeitsaufwand zugrunde, so lassen sich die genannten Methoden hinsichtlich ihrer Eignung in eine Bewertungsskala einordnen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Für die Knüpfung der Wolfram-Phosphor- bzw. -Arsen-Bindung ist bei den permethylierten Liganden Me_2EEMe_2 und $Me_2EE'Me$ Methode A recht gut geeignet, während die Koordination von CF_3 -haltigen Element-Element-Liganden besser durch Umsetzung nach Gl. (2) und/oder (3) zu erzielen ist. Wie bei der Bildung der analogen Chrom- und Molybdänkomplexe läßt sich für die Geschwindigkeit der Substitution nach Gl. (1) als Funktion der Liganden eine qualitative Abstufung angeben. Die Reaktivität der Liganden gegenüber $W(CO)_5THF$ nimmt in Abhängigkeit von den koordinierten Gruppen in der Reihe



Für den geringeren Einfluß der nicht koordinierten Gruppe ergibt sich folgende Abstufung:



Über die Reaktivitätsfolge der Reaktionen (2) und (3) als Funktion von M, E, E', R und R' haben wir vor kurzem ausführlich berichtet [1].

Der Komplex $W(CO)_5P(CF_3)_2AsMe_2$ ist nach unserer Erfahrung nur durch Umlagerung des Bindungsisomeren $W(CO)_5AsMe_2P(CF_3)_2$ zu erhalten. Die Umlagerungsgeschwindigkeit ist allerdings erheblich kleiner als die der analogen Chrom- oder Molybdänverbindung. Die Isomerisierung erfolgt intramolekular und ist thermodynamisch bestimmt. Bei der Umsetzung von $W(CO)_5THF$ mit $Me_2AsP(CF_3)_2$ bildet sich zunächst die W-As-Bindung aus, die anschließend in einem langsamen Prozeß durch die wahrscheinlich energetisch günstigere W-P-Kombination ersetzt wird. Diese interessante Umlagerung wird derzeit an weiteren Beispielen näher untersucht.

Darstellung der Komplexe $W(CO)_5L$ ($L = R_2EER', R_2EE'R$). Experimentelle Bedingungen, Ausbeute und Eigenschaften der Produkte

L	Synthese- vorschrift ^a	Rk.-Zeit ^b bei 22°C	Subl.-bzw. Kond. Temp. [°C/10 mbar]	Ausbeute [%]	Bemerkungen	Eignung ^c
$Me_2PP(CF_3)_2$	A	15 h	42	56	gelbes Öl	+
	B	72 h	"	quant.	"	++
$Me_2PAs(CF_3)_2$	A	22 h	45	48	gelbes Öl	+
$Me_2AsP(CF_3)_2$	A	28 h	50	51	gelbes Öl	+
	C	25 h	"	quant.	"	++
$(CF_3)_2PAsMe_2$ ^{d)}	D	6 m	"	quant.	gelbbraunes Öl	++
$Me_2AsAs(CF_3)_2$	A	42 h	58	46	gelbbraunes Öl	+
	B	48 h	"	quant.	"	++
	C	48 h	"	quant.	"	++
Me_2PSMc	A	12 h	43	62	farblose Kristalle	+
Me_2PSeMe	A	17 h	47	54	farblose Kristalle	+
	B	5 d	"	quant.	"	++

Me ₂ AsMe	A	22 h	52	70	hellgelbe Kristalle	++
	B	5 d	"	quant.	Kristalle	++
Me ₂ AsSeMe	A	26 h	54	67	gelbe Kristalle	++
	B	1 d	"	quant.	"	++
(CF ₃) ₂ PSeMe	A	34 h	48	57	farbloses Öl	++
(CF ₃) ₂ PSeMe	A	32 h	54	65	hellbraunes Öl	++
(CF ₃) ₂ PSeMe	A	36 h	58	47	rotbraunes Öl	++

a synthesesmethoden A-C: s. Text; D: Umlagerungsprodukt von W(CO)₅AsMe₂P(CF₃)₂.

b h = Stunde; d = Tag; m = Monat.

c Eignung: + = gut; ++ = sehr gut.

d koordinierte Gruppe P(CF₃)₂.

Tab. 2.

CO-Valenzfrequenzen ν [cm^{-1}] und Valenzkraftkonstante k [10^2 Nm^{-1}] der Komplexe $\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$; Lösungsmittel: Cyclohexan

L	$\nu(\text{A}_1^2)$	$\nu(\text{B}_1)$	$\nu(\text{A}_1^1)$	$\nu(\text{E})$	k_1	k_2	k_i	$\nu(\text{B}_1)^a$
$\text{Me}_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2$	2080 m	1992 vw	1964 s	1953 vs	15,80	16,02	0,31	1995
$\text{Me}_2\text{PAs}(\text{CF}_3)_2$	2081 m	1992 vw	1965 s	1954 vs	15,80	16,03	0,31	1996
$\text{Me}_2\text{AsP}(\text{CF}_3)_2$	2076 m	1990 vw	1962 s	1950 vs	15,77	15,96	0,30	1992
$(\text{CF}_3)_2\text{PAsMe}_2^b$	2081 m	-	1978 s	1972 vs 1961 vs	16,01	16,17	0,28	2005
$\text{Me}_2\text{AsAs}(\text{CF}_3)_2$	2075 m	-	1962 s	1952 vs	15,76	15,98	0,30	1993
Me_2PSeMe	2076 m	1984 vw	1954 s	1944 vs	15,65	15,90	0,32	1988
Me_2PSeMe	2078 w	1986 vw	1958 s	1949 vs	15,71	15,96	0,31	1992
Me_2AssMe	2073 m	-	1953 s	1942 vs	15,63	15,86	0,32	1986
Me_2AssMe	2076 m	-	1953 s	1946 vs	15,63	15,92	0,32	1989

$(CF_3)_2PSeMe$	2088 m	2008 vw	1982 s	1973 vs	16,07	16,28	0,28	2011
$(CF_3)_2PseMe$	2087 m	2007 vw	1980 s	1971 vs	16,04	16,25	0,28	2009
$(CF_3)_2PTeMe$	2085 m	2006 vw	1979 s	1974 vs 1968 vs	16,02	16,24	0,28	2009

Intensitätsangaben: s = stark, vs = sehr stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach,

a $\nu(B_1)$ berechnet aus der Beziehung: $\nu(B_1) = 1/3 [\nu(A_1^2) + 2 \nu(E)]$, [12]

b koordinierte Gruppe: $P(CF_3)_2$.

Alle in Tab. 1 aufgeführten $W(CO)_5L$ -Komplexe lassen sich in reiner Form isolieren und wurden spektroskopisch und analytisch charakterisiert. Nur die permethylierten Liganden $Me_2EE'Me$ ($E = P, As; E' = S, Se$) bilden kristalline Verbindungen; alle übrigen Komplexe fallen als farbige, hochsiedende Flüssigkeiten an. Generell zeigen die Produkte gute Löslichkeit in den gängigen organischen Lösungsmitteln und sind bei Ausschluß von Sauerstoff und Licht unbegrenzt haltbar. Unter Luftwirkung zersetzen sich die Komplexe zu farbigen Feststoffen, die bisher nicht näher untersucht wurden.

SPEKTROSKOPISCHE ERGEBNISSE

Die spektroskopischen Untersuchungen (IR, NMR, MS) dienen einerseits zur Identifizierung der neuen Komplexe und werden andererseits mit den He(I)-Photoelektronenspektren [9, 10] korreliert, um Informationen zur Frage von M-L(d-d) π -Wechselwirkungen abzuleiten.

Alle spektroskopischen Parameter dieser Arbeit lassen erkennen, daß bei den Liganden $Me_2EE(CF_3)_2$ und $Me_2EE'Me$ ($E = P, As; E' = S, Se$) generell die basischere Me_2E -Gruppe als Donorpartner der Lewis-Säure $W(CO)_5$ fungiert. In den Verbindungen $(CF_3)_2PE'Me$ ($E' = S, Se, Te$) koordiniert ausnahmslos die elektronegativere $(CF_3)_2P$ -Gruppe. Die He(I)-Photoelektronenspektren der Komplexe sind zusammen mit theoretischen Berechnungen an anderer Stelle publiziert [3].

IR-Spektren im CO-Valenzbereich

Die IR-Spektren der $W(CO)_5L$ -Verbindungen im CO-Valenzbereich enthalten entsprechend der gruppentheoretischen Vorhersage für die C_{4v} -Symmetrie des $W(CO)_5$ -Fragments drei Absorptionen der Rassen A_1^1 , A_1^2 und E mit der Frequenzfolge

$$\nu(A_1^2) > \nu(A_1^1) > \nu(E).$$

Die durch die Liganden induzierte Symmetrierniedrigung führt in der Regel zur Erhöhung der Intensität der A_1^2 -Bande und zum Auftreten der verbotenen B_1 -Absorption [11]; diese besitzt nur sehr geringe Intensität und liegt zwischen den Banden $\nu(A_1^2)$ und $\nu(A_1^1)$. Tab. 2 gibt die gemessenen und berechneten B_1 -CO-Valenzfrequenzen sowie die nach Cotton und Kraihanzel [12] berechneten CO-Valenzkraftkonstanten wieder. Die Daten lassen folgende Trends gut erkennen:

- a) CF_3 -Substituenten an koordinierten Donoratomen erhöhen die CO-Valenzfrequenzen im Vergleich zu den analogen methylsubstituierten Liganden um $20 - 30 \text{ cm}^{-1}$.
- b) CF_3 -Substituenten an nicht koordinierten Atomen E bewirken nur eine geringe Erhöhung der $\nu(\text{CO})$ um $5 - 10 \text{ cm}^{-1}$.

Kernresonanzspektren

Die Ergebnisse der ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Untersuchungen sind in Tab. 3 bis 5 zusammengefaßt. Mit Ausnahme der Verbindung $\text{W}(\text{CO})_5\text{PMe}_2(\text{CF}_3)_2$ werden für alle Komplexe Spektren erhalten, deren Muster qualitativ mit denen der freien Liganden übereinstimmen. Die Koordinationseffekte auf die NMR-Daten der Organelement-Element-Liganden zeigen folgende Gesetzmäßigkeiten:

- a) Die Methylsignale der koordinierten Gruppen werden im Vergleich zu den freien Liganden zu tieferem Feld verschoben. Für die phosphorhaltigen Liganden verursacht die Koordination eine betragsmäßig große Änderung der $J(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten. Unter Berücksichtigung des mit der Koordination verbundenen Vorzeichenwechsels werden für $\Delta J(\text{PH}) = J(\text{PH}) (\text{Komplex}) - J(\text{PH}) (\text{Ligand})$ Werte von etwa $12 - 13 \text{ Hz}$ ermittelt. Die Protonensignale der nichtkoordinierten Gruppen zeigen generell eine Hochfeldverschiebung von ca. $0,4 \text{ ppm}$. Die ^1H -Resonanzen der MeE' -Gruppen in den $\text{W}(\text{CO})_5\text{E}(\text{Me})_2\text{E}'\text{Me}$ -Verbindungen ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$; $\text{E}' = \text{S}, \text{Se}$) liegen sogar bei höherem Feld als die der Me_2E -Gruppen. Die $^3J(\text{PH})$ -Werte sind von denen der freien Liganden nur wenig ($0,1-4,0 \text{ Hz}$) verschieden.
- b) Die ^{19}F -Resonanzsignale der koordinierten $(\text{CF}_3)_2\text{E}$ -Gruppen sind gegenüber denen der freien Liganden im Einklang mit früheren Befunden [4, 5, 15] zu höherem Feld verschoben ($\Delta\delta_{\text{F}} = 3 - 6 \text{ ppm}$). Dagegen weisen die ^{19}F -Daten der nicht koordinierten Gruppen Tieffeldverschiebungen zwischen 2 und 4 ppm auf. Die $^2J(\text{PF})$ -Kopplungskonstanten ändern sich im Vergleich zu den Daten der freien Liganden um $1 - 5 \text{ Hz}$, lassen aber keinen einheitlichen Trend erkennen.

Me ₂ AsSeMe	1,23	1,32	0,09	-	-	-	-	-
	1,90	1,57	-0,33	-	-	-	-	-
(CF ₃) ₂ PSMe	1,91	1,77	-0,14	-	-	15,5	11,6	-3,9
(CF ₃) ₂ PSeMe	1,76	1,72	-0,04	-	-	11,7	9,6	-2,1
(CF ₃) ₂ PTeMe	1,75	1,71	-0,04	-	-	8,4	8,0	-0,4

a $\Delta\delta = \delta_K - \delta_L$ [$\delta_K = \delta_H(\text{Komplex}); \delta_L = \delta_H(\text{Ligand})$].

b $\Delta J = J_K - J_L$ [$J_K = J_{PH}(\text{Komplex}); J_L = J_{PH}(\text{Ligand})$];

In den Verbindungen Me₂EE(CF₃)₂ und (CF₃)₂PE' Me werden ⁵J_{HF}-Kopplungen zwischen 0,4 und 0,9 Hz registriert.

c Zuordnung von ²J_K und ³J_K für W(CO)₅PMe₂P(CF₃)₂ nicht eindeutig; erfolgt in Analogie zu den Kopplungen von W(CO)₅PMe₂As(CF₃)₂.

d koordinierte Gruppe: P(CF₃)₂.

c) Die Phosphorresonanzen der $W(CO)_5L$ -Komplexe wurden in der Regel unter 1H -Breitband-Entkopplung gemessen; zur Ermittlung der Heterokern-Kopplungen $J(PSe)$ bzw. $J(PTe)$ wurden die ^{31}P -NMR-Spektren der fluorhaltigen Verbindungen unter ^{19}F -Entkopplung registriert. Die δ_P -Werte zeigen gegenüber denen der freien Liganden in der Mehrzahl der Fälle starke Tieffeldverschiebungen zwischen 15 und 40 ppm. Die ^{31}P -NMR-Signale der $Me_2PE'Me$ ($E' = S, Se$) und $(CF_3)_2PTEMe$ -Derivate sind jedoch zu höherem Feld verschoben. Dieses Phänomen wurde bereits von Poilblanc et al. [16] bei verwandten Verbindungen beobachtet und ist, wie inzwischen auch an anderen Beispielen nachgewiesen wurde [17], durch Substituenteneffekte beim Übergang von drei- zu vierbindigem Phosphor bedingt. Die $J(PSe)$ - und $J(PTe)$ -Kopplungskonstanten sind in allen Fällen erheblich größer als die der freien Liganden (Tab. 5) und liegen interessanterweise zwischen den Werten für PE' -Doppel- und Einfachbindungssysteme ($E'=Se,Te$) [18-20].

Massenspektren

Die Massenspektren der Komplexe wurden vornehmlich zur Identifizierung der Verbindungen aufgenommen. In allen Spektren tritt, wenn auch mit unterschiedlicher relativer Häufigkeit, der Molekülpeak auf. Charakteristisch ist die stufenweise Abspaltung der CO-Liganden. Bei den Komplexen mit $Me_2EE'Me$ -Liganden ist in der Regel das Fragment (ML^+) der Basispeak, ein Hinweis darauf, daß die ME-Bindung in diesen Derivaten stabiler ist als in den CF_3 -substituierten Analoga.

EXPERIMENTELLES

Wegen der Sauerstoff- und Hydrolyseempfindlichkeit der Ausgangsverbindungen und Reaktionsprodukte werden alle Operationen mit Hilfe einer Vakuumapparatur durchgeführt.

Die Darstellung der Liganden $R_2EER'_2$ und $R_2EE'R$ sowie der Komplexe $W(CO)_5E_2Me_4$ und $W(CO)_5EMe_2H$ erfolgt nach Literaturangaben [8, 21, 22]. Ausführliche Arbeitsvorschriften zur Synthese der $W(CO)_5L$ -Komplexe sind früheren Publikationen [1, 4, 5], Angaben über eingesetzte Mengen und Reaktionsbedingungen sind Tab. 1 zu entnehmen. Die Analysendaten (C, H) der neuen Komplexe finden sich in Tab. 6.

Tab. 4.

^{19}F -NMR-Daten der Komplexe $\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$ im Vergleich zu den Daten der freien Liganden.

Lösungsmittel: C_6D_6 ; ca. 20 % Lösungen; innerer Standard: CCl_3F ($\delta_{\text{F}} = 0,0 \text{ ppm}$); Meßtemperatur 28°C

L	δ_{L} [ppm]	δ_{K} [ppm]	$\Delta\delta^{\text{a}}$ [ppm]	J_{L} [Hz]	J_{K} [Hz]	ΔJ^{b} [Hz]
$\text{Me}_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2$	-46,4	-42,5	3,9	$^2J = 64,3$ $^3J = 7,9$	$^2J = 65,0$ $^3J = 4,0$	0,7 -3,9
$\text{Me}_2\text{PAS}(\text{CF}_3)_2$	-43,6	-41,1	2,5	$^3J = 7,5$	$^3J = 2,7$	-4,8
$\text{Me}_2\text{ASP}(\text{CF}_3)_2$	-46,9	-44,9	2,0	$^2J = 60,0$	$^2J = 64,0$	4,0
$(\text{CF}_3)_2\text{PASMe}^{\text{C}}$	-46,9	-52,2	-5,3	$^2J = 60,0$	$^2J = 58,5$	-1,5
$\text{Me}_2\text{ASAs}(\text{CF}_3)_2$	-41,8	-40,9	0,9	-	-	-
$(\text{CF}_3)_2\text{PSMe}$	-56,0	-59,4	-3,4	$^2J = 78,0$	$^2J = 77,0$	-1,0
$(\text{CF}_3)_2\text{PSeMe}$	-54,1	-58,7	-4,6	$^2J = 73,3$	$^2J = 76,0$	2,7
$(\text{CF}_3)_2\text{PTeMe}$	-51,1	-56,9	-5,8	$^2J = 65,9$	$^2J = 69,0$	3,1

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{K}} - \delta_{\text{L}}$; $\delta_{\text{K}} = \delta_{\text{F}}(\text{Komplex})$; $\delta_{\text{L}} = \delta_{\text{F}}(\text{Ligand})$.

^b $\Delta J = J_{\text{K}} - J_{\text{L}}$; $J_{\text{K}} = J_{\text{PF}}(\text{Komplex})$; $J_{\text{L}} = J_{\text{PF}}(\text{Ligand})$.

^c koordinierte Gruppe: P (CF_3)₂.

Tab. 5.

^{31}P -NMR-Daten der Komplexe $\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$ im Vergleich mit den Daten der freien Liganden. Lösungsmittel: C_6D_6 (δ_{P} relativ zu $85\% \text{H}_3\text{PO}_4$).

L	$\delta_{\text{L}}^{\text{a}}$ [ppm]	$\delta_{\text{K}}^{\text{a}}$ [ppm]	$\Delta\delta^{\text{a}}$ [ppm]	J_{WP} [Hz]
$\text{Me}_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2$ ^b	-57,5	-29,4	28,1	$^1J_{\text{WP}} = 237$
	10,8	9,7	-0,9	$^2J_{\text{WP}} = 15$
$\text{Me}_2\text{PAS}(\text{CF}_3)_2$	-44,5	-29,7	14,8	$^1J_{\text{WP}} = 240$
$\text{Me}_2\text{AsP}(\text{CF}_3)_2$	9,0	5,1	-3,9	$^2J_{\text{WP}} = 12$
$(\text{CF}_3)_2\text{FAsMe}_2$ ^c	9,0	46,1	37,1	$^1J_{\text{WP}} = 243$
Me_2PSMe	7,8	4,5	-3,3	$^1J_{\text{WP}} = 242$
$\text{Me}_2\text{PSeMe}^{\text{d}}$	0,8	-16,4	-17,2	$^1J_{\text{WP}} = 249$
$(\text{CF}_3)_2\text{PSMe}$	37,1	61,8	24,7	$^1J_{\text{WP}} = 283$
$(\text{CF}_3)_2\text{PSeMe}^{\text{e}}$	27,9	45,1	17,5	$^1J_{\text{WP}} = 273$
$(\text{CF}_3)_2\text{PTeMe}^{\text{f}}$	4,3	3,8	-0,5	$^1J_{\text{WP}} = 262$

a) $\delta_{\text{L}} = \delta_{\text{P}}(\text{Ligand})$; $\delta_{\text{K}} = \delta_{\text{P}}(\text{Komplex})$; $\Delta\delta = \delta_{\text{P}}(\text{Komplex}) - \delta_{\text{P}}(\text{Ligand})$.

b) jeweils der erste Wert gilt für die Me_2P -Gruppe; $J_{\text{PP}}(\text{Ligand}) = 252 \text{ Hz}$;

$J_{\text{PP}}(\text{Komplex}) = 260 \text{ Hz}$. c koordinierte Gruppe: $\text{P}(\text{CF}_3)_2$.

d $J_{\text{PSe}}(\text{Ligand}) = 218 \text{ Hz}$; $J_{\text{PSe}}(\text{Komplex}) = 309 \text{ Hz}$. e $J_{\text{PSe}}(\text{Ligand}) = 294 \text{ Hz}$; $J_{\text{PSe}}(\text{Komplex}) = 432 \text{ Hz}$.

f $J_{\text{PTe}}(\text{Ligand}) = 656 \text{ Hz}$; $J_{\text{PTe}}(\text{Komplex}) = 996 \text{ Hz}$.

Tab. 6.

Analysendaten der Komplexe $W(CO)_5L$

Komplex	C (ber.)	C (gef.)	H (ber.)	H (gef.)
	[%]	[%]	[%]	[%]
$W(CO)_5PMe_2P(CF_3)_2$	19,49	19,24	1,08	1,17
$W(CO)_5PMe_2As(CF_3)_2$	18,06	18,21	1,00	1,08
$W(CO)_5AsMe_2P(CF_3)_2$	18,06	18,03	1,00	1,02
$W(CO)_5P(CF_3)_2AsMe_2$	18,06	18,01	1,00	0,94
$W(CO)_5AsMe_2As(CF_3)_2$	16,82	16,68	0,93	0,91
$W(CO)_5PMe_2SMe$	22,22	22,28	2,08	2,11
$W(CO)_5PMe_2SeMe$	20,04	20,38	1,88	1,99
$W(CO)_5AsMe_2SMe$	20,16	19,98	1,89	1,88
$W(CO)_5AsMe_2SeMe$	18,36	18,20	1,72	1,72
$W(CO)_5P(CF_3)_2SMe$	17,78	17,85	0,56	0,61
$W(CO)_5P(CF_3)_2SeMe$	16,35	16,38	0,51	0,54
$W(CO)_5P(CF_3)_2TeMe$	15,09	14,92	0,47	0,42

DANKSAGUNG

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr. Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung für die Förderung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 Mitteilung XXVI: J. Grobe und D. Le Van,
J.Fluorine Chem. 19 (1982) 279
- 2 J. Grobe und D. Le Van, Z.Naturforsch. 36b (1981) 666
- 3 M. C. Böhm, R. Gleiter, J. Grobe und D. Le Van,
J.Organometal.Chem. (1983) (im Druck)
- 4 J. Grobe und D. Le Van, Z.Naturforsch. 34b (1979) 1653
- 5 J. Grobe und D. Le Van, *ibid.* 35b (1980) 694
- 6 J. Grobe und D. Le Van, in Vorbereitung
- 7 F. J. Müller und W. Strohmeier, Chem.Ber. 102 (1969) 3608
- 8 P. Dehnert, J. Grobe, W. Hildebrandt und D. Le Van,
Z.Naturforsch. 34b (1979) 1646
- 9 M. C. Böhm, M. Eckert-Maksić, R. Gleiter, J. Grobe und
D. Le Van, Chem.Ber. 114 (1981) 2300
- 10 R. Gleiter und J. Grobe, in Vorbereitung
- 11 M. Bigorgne, R. Poilblanc und M. Pankowski,
Spectrochim. Acta, 26A (1970) 1217
- 12 F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel,
J. Amer.Chem.Soc. 84 (1962) 4432
- 13 C. Barbeau und J. Turcotte, Can.J.Chem. 54 (1976) 1603
- 14 G. Mavel, Prog.NMR Spectrosc. 1 (1966) 251
- 15 J. Apel, R. Bacher, J. Grobe und D. Le Van,
Z.Anorg.Allg.Chem. 453 (1979) 39
- 16 R. Mathieu, M. Lenzi und R. Poilblanc,
Inorg.Chem. 9 (1979) 2030
- 17 A. L. Crumbliss, F. Stoneberger und L. D. Quin,
International Conference on Phosphorus Chemistry, ICPC'81,
Durham, North Carolina, USA 1981
- 18 R. P. Pinell, C. A. Megerle, S. L. Manatt und P. A. Kroon,
J.Amer.Chem.Soc. 95 (1973) 977
- 19 W. W. du Mont, Angew.Chem. 92 (1980) 562
- 20 W. W. du Mont und H. J. Kroth, Z.Naturforsch. 36 b (1981) 332
- 21 M. Brockhaus, F. Staudacher und H. Vahrenkamp,
Chem.Ber. 105 (1972) 3716
- 22 A. Trenkle und H. Vahrenkamp, Chem.Ber. 114 (1982) 1343