

GEHINDERTE LIGANDBEWEGUNGEN IN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

XXX*. SYNTHESE UND DYNAMISCHES VERHALTEN VON TRICARBONYL- η^4 -DIEN-TRIMETHYLPHOSPHIT-WOLFRAM(0)-KOMPLEXEN

SAIM ÖZKAR

Orta Dogu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara (Türkei)

und CORNELIUS G. KREITER*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Strasse, D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)

(Eingegangen den 7. Oktober 1985)

Summary

UV irradiation of $[\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$ (I) in the presence of 1,3-butadiene (II), (*E*)-1,3-pentadiene (III), 2-methyl-1,3-butadiene (IV), (*E,E*)-2,4-hexadiene (V), 2-methyl-1,3-pentadiene (VI) and 1,3-cyclohexadiene (VII) yields the $[\text{W}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OCH}_3)_3(\eta^4\text{-diene})]$ complexes (VIII–XIII). While VIII–XII form predominantly facial isomers in the *a*-form, the 1,3-cyclohexadiene complex XIII exists in both possible facial *a*- and *f*-forms, which have different relative positions of the $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ligand towards the η^4 -diene moiety. XIII shows therefore two different hindered ligand mobilities, an *a*-*f*-isomerization (ΔG_{200}^\ddagger 36.2 ± 0.2 kJ/mol) and a carbonyl scrambling (ΔG_{250}^\ddagger 50.6 ± 0.2 kJ/mol) such as the other complexes VIII–XII. These ligand movements were studied by temperature dependent ^{13}C and ^{31}P NMR spectra. VIII–XIII were further characterized by IR and ^1H NMR spectroscopy and C, H elemental analyses.

Zusammenfassung

UV-Bestrahlung von $[\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$ (I) in Gegenwart von 1,3-Butadien (II), (*E*)-1,3-Pentadien (III), 2-Methyl-1,3-butadien (IV), (*E,E*)-2,4-Hexadien (V), 2-Methyl-1,3-pentadien (VI) und 1,3-Cyclohexadien (VII) ergibt die $[\text{W}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OCH}_3)_3(\eta^4\text{-dien})]$ -Komplexe (VIII–XIII). Während VIII–XII praktisch ausschliesslich faciale Isomere in der *a*-Form bilden, existiert der 1,3-Cyclohexadien-Komplex

* XXIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

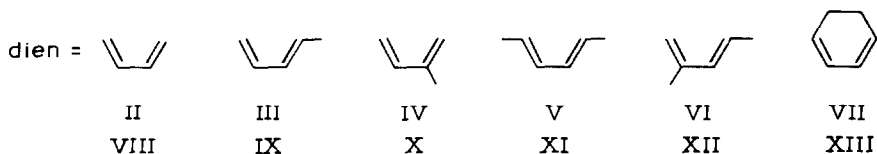
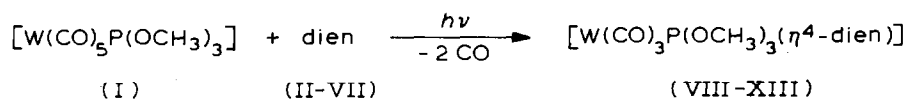
XIII in beiden möglichen facialen *a*- und *f*-Formen, die sich in den relativen Anordnungen des $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ -Liganden zur η^4 -Dien-Einheit unterscheiden. XIII zeigt daher zwei unterschiedliche gehinderte Ligandenbewegungen, eine *a*-*f*-Isomerisierung (ΔG_{200}^\ddagger $36.2 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$) und einen Carbonyl-Austausch (ΔG_{250}^\ddagger $50.6 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$) wie die anderen Komplexe VIII–XII. Diese Ligandenbewegungen wurden anhand der temperaturabhängigen ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren untersucht. Weiterhin wurden VIII–XIII durch IR- und ^1H -NMR-Spektren sowie durch C,H-Elementaranalysen charakterisiert.

Einleitung

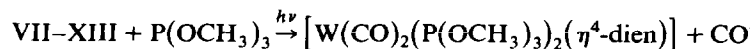
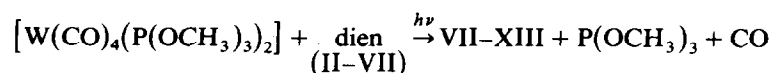
Im Rahmen unserer stereochemischen Studien des Einflusses von Donor- und Dien-Liganden auf die Konstitution und Ligandbeweglichkeit haben wir Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Cr}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n(\eta^4\text{-dien})]$ ($n = 0$ [2,3]; $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$, $n = 1$ [2,4], $n = 2$ [5]; $\text{L}_n = (\text{CH}_3)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{CH}_3)_2$, $n = 2$ [6]) untersucht. Um auch den Einfluss des Zentralmetalls auf die statische und dynamische Stereochemie solcher Komplexe zu studieren, haben wir Wolfram-Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{W}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OCH}_3)_3(\eta^4\text{-dien})]$ mit einfachen Dienen als Liganden synthetisiert und NMR-spektroskopisch untersucht, worüber im folgenden berichtet werden soll.

Präparative Ergebnisse

Bestrahlt man $[\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$ (I) in Gegenwart der einfachen, konjugierten Diene 1,3-Butadien (II), (*E*)-1,3-Pentadien (III), 2-Methyl-1,3-butadien (IV), (*E,E*)-2,4-Hexadien (V), 2-Methyl-1,3-pentadien (VI) und 1,3-Cyclohexadien (VII) in *n*-Pentan bei 258 K, so lassen sich Komplexe der Zusammensetzung $[\text{W}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OCH}_3)_3(\eta^4\text{-dien})]$ in Ausbeuten zwischen 26 und 68% erhalten.



Die gleichen Verbindungen entstehen auch bei der UV-Bestrahlung von *cis*- oder *trans*- $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2]$ und den Dienen II–VII. Erst durch längere Bestrahlung bilden sich $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2(\eta^4\text{-dien})]$ -Komplexe.

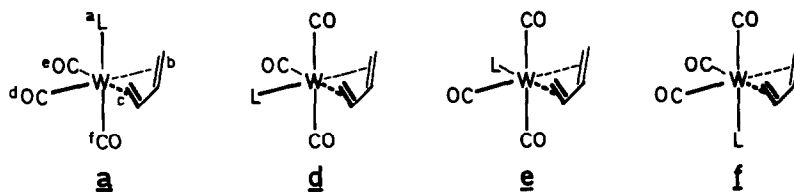


Dieses Ergebnis bestätigt den Befund, wonach aus $[M(CO)_4(P(OCH_3)_3)_2]$ -Komplexen der VI. Nebengruppe bei Bestrahlung bevorzugt zuerst ein CO- und ein $P(OCH_3)_3$ -Ligand abgespalten werden [7].

Die Reinigung der Komplexe VIII–XIII erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel bei 248 K. Mit n-Pentan wird das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial I abgetrennt. Die Produkte VIII–XIII sind in der nachfolgenden gelben Zone, die mit n-Pentan/Methylenchlorid eluiert wird, enthalten. Aus n-Pentan fallen sie nach dem Umkristallisieren analysenrein an.

Sterische Gegebenheiten der Komplexe VIII–XIII

Für Komplexe der Zusammensetzung $[W(CO)_3P(OCH_3)_3(\eta^4\text{-dien})]$ sind im Falle von Dien-Liganden mit lokaler C_2 -Symmetrie vier Konfigurationen möglich. Diese werden zweckmässig durch die relativen Positionen von $P(OCH_3)_3$ - und η^4 -Dien-Ligand charakterisiert. Hierzu wird der η^4 -Dien-Ligand in den Positionen *b* und *c* des Koordinationsoktaeders [8] festgehalten. Die Stellung der $P(OCH_3)_3$ -Liganden gibt dann die Konfiguration vollständig an [4]. So ergeben sich für die beiden diastereomeren facialen Isomeren die Bezeichnungen *a* und *f*, für die meridionalen Spiegelbildisomeren entsprechend *d* und *e*. Besitzt der η^4 -Dien-Ligand lokale C_1 -Symmetrie wie im Fall von IX, X und XII, so verdoppelt sich aufgrund seiner Chiralität die Anzahl der möglichen Isomeren.



IR-Spektren

Die IR-Spektren von VIII–XII zeigen in n-Pentan drei scharfe, etwa gleichintensive $\nu(CO)$ -Banden, die auf faciale $W(CO)_3$ -Fragmente deuten (Tab. 1) [9]. Bei XIII werden dagegen fünf $\nu(CO)$ -Banden erhalten. Diese sind mit dem Vorliegen zweier facialer Formen (*a* und *f*) zu erklären. Für jede dieser Formen wären drei Banden zu erwarten, doch fallen die jeweils höchstfrequenten zu einer Absorption zusammen.

TABELLE 1

$\nu(CO)$ -FREQUENZEN UND CO-KRAFTKONSTANTEN DER KOMPLEXE VIII–XIII (in n-Pentan)

Komplex	$\nu(CO)$ (cm^{-1})			CO-Kraftkonstanten ($N\ m^{-1}$)			
	<i>A'</i> (1)	<i>A'</i> (2)	<i>A''</i>	<i>k</i> ₁	<i>k</i> ₂	<i>k</i> _{<i>i</i>}	\bar{k}
VIII	1992	1911	1890	1477	1521	47	1492
IX	1996	1918	1896	1485	1531	45	1500
X	1990	1907	1890	1479	1516	47	1491
XI	1990	1910	1892	1490	1519	46	1500
XII	1994	1910	1896	1490	1520	47	1500
<i>f</i> -XIII	1994	1930	1890	1465	1544	40	1491
<i>a</i> -XIII	1994	1916	1876	1454	1523	50	1477

TABELLE 2

¹H-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER KOMPLEXE VIII–XIII (δ (ppm) rel. i. TMS, ³¹P–¹H-Kopplungskonstanten (Hz) in runden Klammern)

Komplex	1Z	1E	2	3	4E	4Z	P(OCH ₃) ₃	T (K)	Lösungs- mittel
VIII	0.29 (13.9)	1.81	4.99	4.99	1.81	0.29 (13.9)	3.69 (10.3)	223	CS ₂
IX	0.32 (11.0)	1.68	4.82	4.92	1.42	1.46 (12.4)	3.40 (12.0)	298	C ₇ D ₈
X	0.17 (16.2)	1.83	2.15 (2.3)	4.89	1.67	0.10 (15.8)	3.66 (11.0)	223	CS ₂
XI	1.58 (6.8)	1.40	4.57	4.57	1.40	1.58 (6.8)	3.30 (10.8)	298	C ₇ D ₈
XII	0.36 (15.8)	1.85	2.33 (3.0)	4.63	1.53	1.27 (11.8)	3.30 (11.2)	298	C ₇ D ₈
XIII	1.81	3.16	4.79	4.79	3.16	1.81	3.14 (11.0)	223	CS ₂

Besser vergleichbar als die $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen sind die CO-Kraftkonstanten, die näherungsweise [10] berechnet wurden. Die ausgemittelten Werte $\bar{k} = (2k_1 + k_2)/3$ spiegeln die Elektronendichte am Zentralmetall wider.

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren von VIII–XIII zeigen das scharfe Dublett des P(OCH₃)₃-Liganden, daneben die meist zu Multipletts aufgespaltenen Signale der η^4 -Dien-Einheit. Die Zuordnung der Signale basiert auf Homo-Entkopplungsexperimenten. Soweit Diensignale durch Kopplung mit dem Phosphor aufgespalten sind, wurde dies durch ³¹P-Entkopplung nachgewiesen. Die chemischen Verschiebungen und ³¹P–¹H-Kopplungen sind in Tab. 2 zusammengefasst.

Die Spektren von VIII, XI und XIII beweisen C_s-Symmetrie für diese Komplexe. Dies ist sowohl mit dem Vorliegen von facialen Isomeren als auch mit einem raschen Wechsel zwischen den vier denkbaren Konfigurationen im Einklang. Bei den übrigen Komplexen wird für die Dien-Liganden ebenfalls nur ein Satz von Signalen erhalten. Da bei VIII–XII nur die 1Z- bzw. 4Z-ständigen Dienprotonen eine grosse ³¹P–¹H-Kopplung zeigen, ist der Schluss naheliegend, dass diese praktisch ausschliesslich als *a*-Isomere vorliegen. Geringe Populationen der andere Konfigurationen sind jedoch keineswegs ausgeschlossen.

Lediglich an XIII wird ein temperaturabhängiges Verhalten des ¹H-NMR-Spektrums festgestellt. Allerdings setzt eine Verbreiterung der Signale erst bei 180 K ein. Ein befriedigendes Tieftemperaturgrenzspektrum konnte daher nicht erhalten werden.

¹³C-NMR-Spektren

Die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren der Komplexe VIII–XII zeigen im Temperaturbereich von 200–300 K ein gleiches Verhalten. Zwischen 0–100 ppm werden die Signale der η^4 -Dien-C-Atome erhalten (Tab. 3). Ihre Zuordnung wurde durch Off-Resonance-Teilentkopplung oder durch selektive ¹H-Entkopplung gesichert. Im

TABELLE 3

^{13}C -NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ (ppm) rel. i. TMS und ^{31}P - ^{13}C -Kopplungskonstanten (Hz) der CO-Gruppen in Klammern) UND FREIE AKTIVIERUNGSENTHALPIEN DES CARBONYLAUSTAUSCHES (kJ mol^{-1})

Komplex	1	2	3	4	5	6	P(OCH ₃) ₃	CO	T (K)	Lösungs- mittel	$\Delta G_{250}^{\ddagger}$
VIII	42.06	80.14	80.14	42.06			51.66	216.73 (± 14.6)	195	C ₇ D ₈	56.0 \pm 0.2
	41.85	80.15	80.15	41.85			52.21	213.00 (∓ 17.1)	309		
	40.12	76.90	84.08	62.71	18.31		51.61	214.90 (≈ 4.8)	203	C ₇ D ₈	51.1 \pm 0.2
IX	40.51	76.84	84.76	62.88	17.96		51.83	217.49 (± 14.8)	343		
	44.23	99.68	82.32	39.81			52.00	216.86 (± 13.8)	243	C ₇ D ₈	57.4 \pm 0.2
	44.45	99.68	84.42	39.81			52.11	212.43 (∓ 21.6)	293		
XI	18.88	60.90	81.66	81.66	60.90	18.88	51.93	217.63 (± 14.0)	203	C ₇ D ₈	54.2 \pm 0.2
	18.25	62.23	81.95	81.95	62.23	18.25	51.84	212.05 (∓ 23.6)	343		
	42.62	96.46	87.05	60.54	18.39		51.77	214.76 (≈ 2.0)	223	C ₇ D ₈	57.9 \pm 0.2
XII	42.34	95.59	87.32	59.65	17.79		51.57	217.94 (± 14.9)	343		
		23.14						217.17 (± 14.5)			
								214.62 (∓ 22.4)			
XIII	64.84	78.54	78.54	64.84	24.60	24.60	52.00	215.77 (≈ 2.0)	213	C ₇ D ₈	50.6 \pm 0.2
	64.84	78.54	78.54	64.84	24.55	24.55	51.57	218.90 (± 19.5)	314		
	61.93	80.59	80.59	61.93	25.82	25.82	53.73	213.15 (∓ 12.5)	153	CD ₃ OCD ₃	
	71.10	81.34	81.24	71.10	26.32	26.32	53.73		240		
	67.00	80.70	80.70	67.00	26.32	26.32	51.62				

angegebenen Temperaturbereich zeigen diese Signale, wie auch die des $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ -Liganden, keine Formänderungen, sondern lediglich unspezifische, geringfügige Verschiebungen.

Dagegen ändern sich die Formen der Carbonyl-Signale in Abhängigkeit zur Temperatur. In den Tieftemperatur-Grenzspektren ergeben die Komplexe VIII und XI zwei CO-Dubletts mit den relativen Intensitäten 1/2, IX, X und XII dagegen drei gleichintensive CO – Dubletts. Bei stufenweiser Temperaturerhöhung fallen die CO-Signale in VIII–XII zu einem Dublett zusammen. Dessen Aufspaltung ist meist so klein, dass sie nicht vollständig aufgelöst wird. Hieraus folgen umgekehrte Vorzeichen für die ^{31}P - ^{13}C -Kopplung der *d*-, *e*- und *f*-ständigen Carbonyl-Liganden. Weiterhin ist der Absolutbetrag für die *trans*-Kopplung (*f*) deutlich grösser als für die *cis*-Kopplung. Aus der Temperaturabhängigkeit der CO-Signale wurden die Freien Aktivierungsenthalpien der zugrundeliegenden gehinderten Ligandbewegung durch visuellen Vergleich mit berechneten Spektren [11] ermittelt.

Bis 210 K verhält sich XIII wie VIII–XII. Bei der genannten Temperatur werden zwei CO-Dubletts erhalten, die bei Temperaturerhöhung zu einem Signal zusammenfallen. Kühlt man jedoch XIII weiter ab, so verbreitern sich sämtliche ^{13}C -Signale mit Ausnahme des $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ -Dubletts und spalten in je zwei ungleich intensive Signale auf. Das Tieftemperaturgrenzspektrum ist bei 153 K noch nicht ganz erreicht, weswegen die CO-Signale noch verbreitert sind.

^{31}P -NMR-Spektren

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von VIII–XII zeigen nur ein scharfes, temperaturunabhängiges Signal (Tab. 4), welches von ^{183}W -Satelliten begleitet ist. Der 1,3-Cyclohexadien-Komplex XIII ergibt dagegen ein temperaturabhängiges Spektrum, welches mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum korrespondiert. Bereits bei 173 K ist die Aufspaltung in zwei praktisch gleichintensive Signale erfolgt. Die Aktivierungsbarriere wird zu ΔG_{200}^\ddagger $36.2 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ gefunden. Die Populationen der beiden Formen betragen 0.52 und 0.48. Nimmt man die ^{31}P -NMR-chemische Verschiebung als Kriterium für die Konfiguration an, so ist das Signal bei 145.37 dem *a*-, das bei 150.87 dem *f*-Isomeren zuzuordnen.

Diskussion

Die oktaedrischen $[\text{W}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OCH}_3)_3(\eta^4\text{-dien})]$ -Komplexe VIII–XIII enthalten faciale $\text{W}(\text{CO})_3$ -Einheiten und liegen mit Ausnahme von XIII praktisch ausschliesslich in der *a*-Form vor. Der 1,3-Cyclohexadien-Komplex XIII bildet *a*- und *f*-Form

TABELLE 4

^{31}P -NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ (ppm) rel. H_3PO_4 -Kapillare) UND ^{183}W - ^{31}P -KOPPLUNGSKONSTANTEN (Hz) DER KOMPLEXE VIII–XIII (in Toluol- d_8)

Komplex	(^{31}P)	$J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$	$T(\text{K})$
VIII	145.76	363	245
IX	145.30	376	298
X	146.18	354	245
XI	142.98	385	298
XII	145.67	368	233
XIII	146.84	367	293
<i>a</i> -XIII	145.37 (0.48)		173
<i>f</i> -XIII	150.87 (0.52)		

in nahezu gleichen Populationen. Im Unterschied zu IX und XI beobachtet man für die homologen Chrom-Komplexe ebenfalls *a*- und *f*-Isomere [4]. Dies zeigt, dass die Stereochemie solcher Komplexe von den räumlichen Wechselwirkungen zwischen dem Dien und den übrigen Liganden beeinflusst wird. Sie wird offenbar in starkem Masse auch vom Zentralmetall beeinflusst. Hier ist sowohl an eine Änderung der Bindungslängen Zentralmetall-Ligand, als auch an eine mehr oder weniger ausgeprägte Verzerrung des Koordinationsoktaeders zu denken.

An XIII wurden D-NMR-spektroskopische zwei gehinderte Ligandbewegungen nachgewiesen. Die leicht anregbare *a*-/*f*-Isomerisierung mit $\Delta G_{200}^{\ddagger}$ 36.2 ± 0.2 kJ mol⁻¹ und ein deutlich mehr Energie erfordernder Austausch der CO-Liganden. Der CO-Austausch wird auch an VIII–XII festgestellt. Beide Ligandbewegungen erfolgen intramolekular, was an den Spin-Spin-Wechselwirkungen zwischen dem P(OCH₃)₃- und den anderen Liganden zu ersehen ist. Eine an [Cr(CO)₂P(CH₃)₃-P(OCH₃)₃(η^4 -dien)] gefundene Dismutation zeigt weiterhin, dass für einen intermolekularen Austausch von Donorliganden eine wesentlich höhere Energie erforderlich ist [12], als für den gehinderten intramolekularen CO-Austausch.

Die *a*-/*f*-Isomerisierung von XIII kann als Rotation des Dien-Liganden um die durch den Schwerpunkt der koordinierten C-Atome und des Wolfram gehende Achse aufgefasst werden [4,5]. In Abhängigkeit von der Orientierung des Dien-Liganden zu dem Molekülrest ändern sich die Bindungswinkel der übrigen Liganden. Als Intermediate werden die *d*- und *e*-Isomeren durchlaufen, die Übergangszustände sind quasi trigonal-prismatisch.

Der Carbonylaustausch ist als eine Art "Turnstile"-Bewegung aufzufassen, durch die sich die relative Lage der CO-Liganden zum Donorliganden ändert. Da die Energiebarrieren hierfür wesentlich höher liegen als für die Dien-Rotation, braucht eine bestimmte Orientierung des Diens im Übergangszustand des Carbonylaustausches nicht berücksichtigt zu werden.

Vergleicht man die freien Aktivierungsenthalpien des CO-Austausches von VIII–XIII, so fällt auf, dass Alkylsubstituenten am Dien-System nur einen geringen Einfluss auf die Höhe der Barrieren haben. Ein deutlicher Anstieg ist lediglich bei Substitution in 2-Stellung zu verzeichnen. Dies steht in Gegensatz zu den Befunden an den homologen Chromkomplexen, bei denen ein beträchtlicher Einfluss von Alkylsubstituenten auf die Ligandbeweglichkeit festgestellt wurde [4]. Wir erklären dies mit den längeren Wolfram-Kohlenstoff-Bindungen, wodurch die sterischen Wechselwirkungen der Liganden, die offenbar bei Chrom als Zentralmetall die Höhen der Rotationsbarrieren massgeblich beeinflussen, reduziert werden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die benutzten Lösungsmittel waren mit Natrium/Benzophenon oder Phosphorpentoxid absolutiert und stickstoffgesättigt. Das zur Chromatographie benutzte Kieselgel, Korngrösse 0.063–0.2 mm (Merck, Darmstadt) wurde 8 h bei 423 K i. Hochvak. ausgeheizt und unter Stickstoff aufbewahrt.

Photoreaktor: Duran; UV-Lampe: TQ 150 (Original Hanau Heraeus). NMR: WP 200, 200 MHz (¹H), 50.28 MHz (¹³C), 81.01 MHz (³¹P) (Bruker). Massenspektren: MAT 311 (Varian). IR: Modell 297 (Perkin-Elmer). C,H-Analysen: Microanalyser 240 (Perkin-Elmer).

Tricarbonyl- η^4 -dien-trimethylphosphit-wolfram(0) (VIII–XIII)

0.3 g [W(CO)₃P(OCH₃)₃] [13] und 0.5 ml der Diene II–VII (s. Tab. 5) werden in

TABELLE 5

PRÄPARATIVE UND ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE VIII–XIII

Komplex	Bestrahlungs- dauer (h)	Aus- beute	Mol. Gew. (ber.)	Analyse (Gef. (ber.) (%))	
				C	H
η^4 -1,3-Butadien-tricarbonyl- trimethylphosphit-wolfram(0) (VIII)	6	33	446 (446.04)	27.0 (26.98)	3.35 (3.39)
Tricarbonyl- η^4 -(E)-1,3-pentadien- trimethylphosphit-wolfram(0) (IX)	1	56	(460.08)	29.0 (28.72)	3.76 (3.72)
Tricarbonyl- η^4 -2-methyl-1,3-buta- dien-trimethylphosphit-wolfram(0) (X)	6	37	460 (460.08)	28.6 (28.72)	3.69 (3.72)
Tricarbonyl- η^4 -(E, E)-2,4-hexadien- trimethylphosphit-wolfram(0) (XI)	1	61	(474.11)	30.5 (30.40)	4.06 (4.04)
Tricarbonyl- η^4 -2-methyl-1,3-penta- dien-trimethylphosphit-wolfram(0) (XII)	2	68	(474.11)	30.5 (30.40)	4.02 (4.04)
Tricarbonyl- η^4 -1,3-cyclohexadien- trimethylphosphit-wolfram(0) (XIII)	6	26	472 (472.08)	30.4 (30.53)	3.61 (3.63)

^a Ausbeute bezogen auf $[\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$.

100 ml n-Pentan gelöst und bei 258 K bestrahlt. Der Fortgang der Photoreaktion wird regelmässig anhand der $\nu(\text{CO})$ -Banden des Reaktionsgemisches kontrolliert. Sobald die Banden des Ausgangskomplexes praktisch verschwunden sind, wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird in 5 ml n-Pentan gelöst und bei 248 K an Silicagel chromatographiert. Mit n-Pentan wird das nicht umgesetzte $[\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$ abgetrennt. Die nachfolgende gelbe Zone, die die $[\text{W}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OCH}_3)_3(\eta^4\text{-dien})]$ -Komplexe VIII–XIII enthält wird mit n-Pentan/Methylenchlorid (5/1) eluiert. Man entfernt das Lösungsmittel vom Eluat und kristallisiert bei 195 K aus n-Pentan um. VIII–XIII werden in Form gelber Kristalle erhalten.

Die Ausbeuten und analytischen Daten sind in Tab. 5 zusammengefasst.

Dank

Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir der Stiftung Volkswagenwerk zu sehr grossem Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 C.G. Kreiter, M. Leyendecker und W.S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.*, 302 (1986) 217.
- 2 C.G. Kreiter und S. Özkar, *J. Organomet. Chem.*, 152 (1978) C13.
- 3 M. Kotzian, C.G. Kreiter und S. Özkar, *J. Organomet. Chem.*, 229 (1982) 29.
- 4 M. Kotzian, C.G. Kreiter, G. Michael und S. Özkar, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 3637.
- 5 C.G. Kreiter, M. Kotzian, U. Schubert, R. Bau und M.A. Bruck, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1553.
- 6 M. Kotzian und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 295.
- 7 W.A. Schenk, *J. Organomet. Chem.*, 139 (1977) C63; 184 (1980) 205.
- 8 IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry, 2nd Ed., Butterworths, London, 1971.
- 9 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, E. Arnold Ltd., London, 1967.
- 10 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 11 G. Binsch und D.A. Kleier, AEC-Document No: COO-38-652, The Computation of Complex Exchange Computer Program DNMR-3, Department of Chem. Radiation Lab., Notre Dame University, Indiana, 1969.
- 12 G. Michael und C.G. Kreiter, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1738.
- 13 R. Mathieu und M. Lenzi, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2030.