

Journal of Organometallic Chemistry, 148 (1978) 179–200
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

GEHINDERTE LIGANDENBEWEGUNGEN IN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

XIII *. OKTAEDRISCHE MONOOLEFINKOMPLEXE DES WOLFRAMS

ULRICH KOEMM, CORNELIUS G. KREITER * und HANS STRACK **

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Arcisstr. 21, D-8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 6. Oktober 1977)

Summary

Octahedral monoolefin complexes of the structural types $cis\text{-W}(\text{CO})_4[\text{As}(\text{CH}_3)_3](\text{olefin})$ (A), $cis\text{-W}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{CH}_3)_3](\text{olefin})$ (B), and $W\text{-}abf\text{-}(\text{CO})_3\text{-}ce\text{-}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2(\text{olefin})$ (C) have been prepared photochemically from $\text{W}(\text{CO})_5[\text{As}(\text{CH}_3)_3]$, $\text{W}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{CH}_3)_3]$ and $cis\text{-W}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ in THF via the corresponding THF-complexes with the olefins ethylene (I), dimethylmethylenemalonate (II), dimethylmaleate (III), and dimethylfumarate (IV). Informations about the ligand properties of I–IV were obtained from IR and NMR measurements.

The complexes with the carbomethoxy-substituted ethylene ligands II, III and IV show temperature dependent NMR spectra indicating hindered rotations of these ligands, for which the activation barriers were determined. The low temperature NMR spectra prove the preference of parallel alignments of the coordinated CC–olefin bonds with the tungsten–arsenic- or tungsten–phosphorous-bonds in all the complexes.

In the dimethylfumarate complexes IVA and IVB one of the two carbomethoxy groups can be frozen out at 133 K in two different positions, this is explained with steric interactions between the arsine and phosphine ligand, respectively and the ester group.

Zusammenfassung

Oktaedrische Monoolefinkomplexe des structurellen Typs $cis\text{-W}(\text{CO})_4[\text{As}(\text{CH}_3)_3](\text{olefin})$ (A), $cis\text{-W}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{CH}_3)_3](\text{olefin})$ (B) und $W\text{-}abf\text{-}(\text{CO})_3\text{-}ce\text{-}$

* XII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Neue Anschrift: Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Pfaffenbergstr. 95, D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.).

$[P(CH_3)_3]_2(olefin)$ (C) wurden photochemisch in THF aus $W(CO)_5[As(CH_3)_3]$, $W(CO)_5[P(CH_3)_3]$ und *cis*- $W(CO)_4[P(CH_3)_3]_2$ über ihre korrespondierenden THF-Komplexe mit den Olefinen Äthylen (I), Methylenmalonsäure- (II), Maleinsäure- (III) und Fumarsäuredimethylester (IV) dargestellt. IR- und NMR-Messungen an den Komplexen liefern Informationen über die Ligandeneigenschaften von I–IV.

Die Komplexe mit den carbomethoxy-substituierten Äthylenliganden II, III und IV zeigen temperaturabhängige NMR-Spektren als Folge von gehinderten Rotationsbewegungen dieser Liganden, für die die Energiebarrieren bestimmt wurden. Die Tieftemperaturgrenzspektren beweisen die Bevorzugung einer parallelen Ausrichtung der koordinierten CC–Olefinbindungen mit den Wolfram–Arsen- bzw. Wolfram–Phosphor-Bindungen in allen Komplexen.

In den Fumarsäuredimethylesterkomplexen IVA und IVB kann bei 133 K eine der beiden Carbomethoxygruppen in zwei unterschiedliche Stellungen eingefroren werden, was auf sterische Wechselwirkungen zwischen dem Arsin- bzw. Phosphinligand und der Estergruppe zurückgeführt wird.

Einleitung

Gehinderte Rotationen von Olefinliganden um die Metall–Olefin-Bindungen und die Vorzugsorientierungen der CC-Bindungen in den Koordinationspolyedern konnten NMR-spektroskopisch bisher an zahlreichen Übergangsmetall–Olefin-Komplexen unterschiedlicher Geometrie nachgewiesen und bestimmt werden. In den bisher untersuchten Komplexen variiert die Zahl der Liganden, wenn mehrzählige Liganden nur einmal gezählt werden, von 3 bis 5. Die Geometrie reicht von trigonal planar in $Pt[P(CH_3)_3](C_2H_4)_2$ [2], quasi trigonal planar in $Rh(C_5H_5)(C_2H_4)_2$ [3], quadratisch planar in $Pt(acac)Cl(C_2H_4)$ [4], quasi tetraedrisch in $Mn(C_5H_5)(CO)_2(C_2H_4)$ [5], trigonal bipyramidal in $IrCl(C_2H_4)_4$ [6] bis zu quadratisch pyramidal in $Rh(CNR)_2[P(OC_6H_5)_3]J[trans-C_2H_2(CN)_2]$ [7]. Dagegen fehlten experimentelle, stereochemische Untersuchungen an oktaedrischen Monoolefin-komplexen, weswegen wir diesen unser Interesse zugewandt haben [8].

Oktaedrische Monoolefinkomplexe müssen bestimmte Voraussetzungen erfüllen, wenn an ihnen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie definitive Aussagen über die statische und dynamische Stereochemie gewonnen werden sollen.

1. Die Rotationsbarrieren der Olefinliganden sollten zwischen etwa 20 und 100 kJ mol^{-1} liegen. Die Komplexe müssen auch bei tiefen Temperaturen gut löslich sein (bei Barrieren von 20–50 kJ mol^{-1}) bzw. ausreichende thermische Stabilität besitzen (bei Barrieren von 50–100 kJ mol^{-1}).

2. Die lokale Symmetrie des koordinierten Olefins und/oder der übrigen Liganden muss bei eingefrorener Olefinrotation verschieden von der bei rascher Olefinrotation sein.

Oktaedrische Olefinkomplexe, die sich von $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) [9], $Mn(CO)_5[Sn(CH_3)_3]$ [10] und $[M(CO)_6]^+$ ($M = Mn, Tc, Re$) [11] ableiten, sind seit langem bekannt. In diesen Systemen können ein oder zwei Carbonylliganden durch Olefine ersetzt sein. Die bei der Bestrahlung von $Mo(CO)_6$ oder $W(CO)_6$ in Gegenwart von Olefinen entstehenden Komplexe sind mit wenigen Ausnahmen [12] instabil und wurden daher meist nur in Lösung spektroskopisch nachgewiesen und untersucht. Die Wolframkomplexe sind etwas stabiler als die Molybdänkomplexe.

Einen deutlichen Stabilisierungseffekt haben auch Olefinliganden mit Akzeptoreigenschaften wie z.B. Tetracyanoäthylen [13] zur Folge. Werden anstelle von Monoolefinen Chelatliganden wie tertiäre Phosphine oder Arsine mit olefinischen Substituenten benutzt, so resultieren stabile Komplexe von $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [14] und $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) [15]. Die Koordination der ungesättigten Phosphine und Arsine erfolgt über das Phosphor- bzw. Arsenatom und die CC-Doppelbindung eines Substituenten [16].

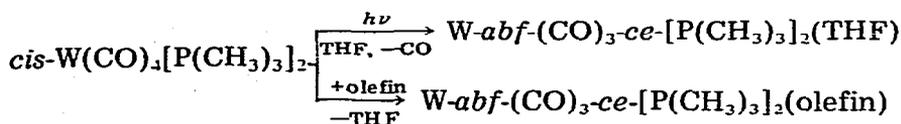
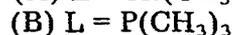
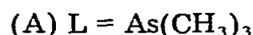
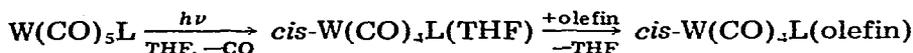
Aufgrund dieser Befunde war zu erwarten, dass Carbonyl-Wolfram(0)-Komplexe, die Akzeptor-Olefin- und Donorliganden enthalten, stabil sind.

Weiterhin sollten Komplexe dieses Typs gute Löslichkeiten zeigen, falls carbomethoxysubstituierte Äthylene als Akzeptor-Olefinliganden und Trimethylphosphin, Trimethylphosphit, Trimethylarsin u.ä. als Donorliganden benutzt werden.

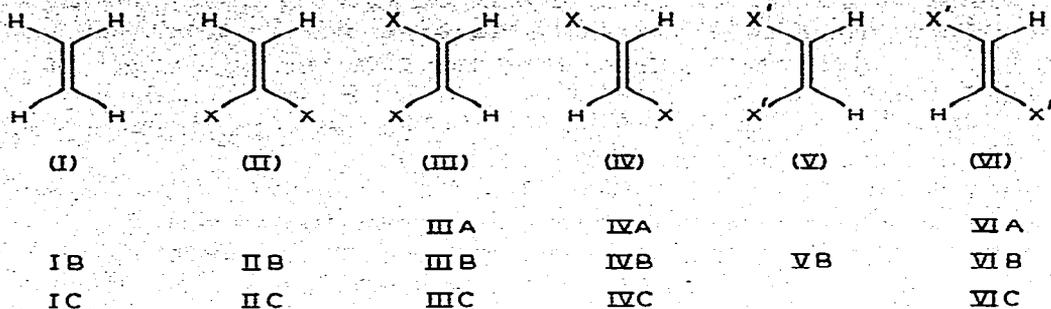
Stabilität und gute Löseeigenschaften, in Verbindung mit einer günstigen Molekül- und Olefinligandgeometrie erfüllen die wesentlichsten Voraussetzungen für stereochemische Untersuchungen.

Präparative Ergebnisse

Das von uns benutzte Syntheseprinzip basiert auf der photochemischen Substitution von Carbonylliganden durch THF [17], gefolgt von einer Verdrängung des nur schwach gebundenen Äthers durch Olefine im Dunkeln. Bei der UV-Bestrahlung von $\text{W}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{CH}_3)_3]$ [18], $\text{W}(\text{CO})_5[\text{As}(\text{CH}_3)_3]$ [19] und *cis*- $\text{W}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ [18] in THF wird jeweils ein Carbonylligand durch ein Solvensmolekül ersetzt. Der Fortgang der Reaktion kann anhand des $\nu(\text{CO})$ -Spektrums der Lösungen verfolgt werden. Zahl und Intensität der durch die Bestrahlung entstehenden Banden sprechen dafür, dass überwiegend *cis*- $\text{W}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{CH}_3)_3](\text{THF})$, *cis*- $\text{W}(\text{CO})_4[\text{As}(\text{CH}_3)_3](\text{THF})$ und *W-abf*-($\text{CO})_3$ -*ce*- $[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2(\text{THF})$ gebildet werden. Eine Isolierung dieser THF-Komplexe wurde nicht angestrebt, vielmehr wurden sie in Lösung mit den Olefinen Äthylen (I), Methylenmalonsäure- (II), Maleinsäure- (III), Fumarsäure- (IV), Maleinsäure-*d*₆ (V) und Fumarsäure-*d*₆-dimethylester (VI) umgesetzt. Die genannten Olefine verdrängen das koordinierte THF innerhalb weniger Stunden bei Raumtemperatur. Dagegen gelang es bisher nicht mit 1,1-Difluoräthylen, Tetrafluoräthylen, *trans*-Dichloräthylen, *cis*-Dimethoxyäthylen, Äthylentetracarbonsäuretetraäthylester, Acetylen und Acetylendicarbonsäuredimethylester unter identischen Bedingungen vergleichbare Wolframkomplexe zu isolieren.



Dargestellte Komplexe:



A = *cis*-W(CO)₄[As(CH₃)₃](olefin) ; B = *cis*-W(CO)₄[P(CH₃)₃](olefin) ;

C = *W-abf*-(CO)₃-*ce*-[P(CH₃)₃]₂(olefin)

X = COOCH₃ ; X' = COOCD₃

Die Komplexe IIIA—VIC * werden aus den Reaktionsgemischen durch Chromatographie an Silicagel Analysenrein gewonnen. Es sind blassgelbe bis orange, kristalline Verbindungen, die mit der Ausnahme von IB und IC ausreichende thermische Stabilität besitzen. Ihre Löslichkeit in Aceton, Äther und Benzol ist sehr gut, in n-Hexan sind sie weniger gut löslich.

IR-Spektren

Die CO-Streckschwingungen von IIIA—VIC (Tab. 1) geben eindeutige Hinweise auf die Struktur der W(CO)_{4,3}-Reste. So zeigen IIIA—VIB stets vier scharfe Banden, was das Vorliegen von *cis*-W(CO)₄-Resten beweist. IC—VIC zeigen drei Banden, deren Intensitäten nur mit *mer*-W(CO)₃-Gruppen zu vereinbaren sind. Aufschluss über das Donor—Akzeptor-Verhältnis geben die CO-Kraftkonstanten, die nach der Cotton—Kraihanzel-Näherung [20] berechnet werden (Tab. 1).

Vergleicht man die ausgemittelten Kraftkonstanten von IB—VIB mit denen von W(CO)₅[P(CH₃)₃] und *cis*-W(CO)₄[P(CH₃)₃]₂, d.h. mit Komplexen, die anstelle eines Olefins einen Carbonyl- bzw. einen Trimethylphosphinliganden tragen, so lassen sich mit steigendem Donor—Akzeptor-Verhältnis die Liganden folgendermassen einordnen: VI ~ IV < III < CO < II < I < P(CH₃)₃. Für IC—VIC, *cis*-W(CO)₄[P(CH₃)₃]₂ und *mer*-W(CO)₃[P(CH₃)₃]₃ ergibt sich die Reihe VI ~ IV < II < III < CO < I < P(CH₃)₃. Die carbomethoxy-substituierten Äthylen sind somit mit dem Carbonylliganden vergleichbar, Äthylen selbst hat ein deutlich grösseres Donor—Akzeptor-Verhältnis.

¹H-NMR-Spektren

Die Komplexe IIIA—VIC ergeben recht einfache ¹H-NMR-Spektren. Während die Spektren der Äthylenkomplexe IB und IC temperaturunabhängig sind, ändern die Signale der Komplexe mit carbomethoxy-substituierten Äthylen-

* Hiermit sind die sämtliche dargestellten Komplexe gemeint.

TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ -SCHWINGUNGEN (in cm^{-1}) UND CO-KRAFTKONSTANTEN (in Nm^{-1}) DER KOMPLEXE
 IIIA—VIC SOWIE VON $\text{W}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{CH}_3)_3]$, *cis*- $\text{W}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ und *mer*- $\text{W}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_3$
 Messungen an n-Hexan-Lösungen

	$A_{1(1)}$	$A_{1(2)}$	B_1	B_2	k_1	k_2	k_i	\bar{k}
IIIA	2051	1949	1967	1921	1528.3	1619.2	28.4	1573.7
IVA	2049	1947	1965	1934	1525.1	1616.0	28.3	1570.6
VIA	2049	1947	1965	1934	1525.1	1616.0	28.3	1570.6
IB	2033	1936	1949	1908	1509.3	1589.7	27.9	1549.5
IIB	2045	1946	1957	1928	1525.5	1605.0	29.2	1565.2
IIIB	2048	1949	1959	1921	1530.5	1608.8	29.5	1569.6
IVB	2049	1947	1967	1934	1524.7	1618.1	27.8	1571.4
VIB	2049	1949	1968	1934	1528.1	1618.9	27.5	1573.5
	$A'(1)$	$A'(2)$	A''					
IC	1976	1859	1881		1436.4	1482.4	53.5	1467.0
IIC	2002	1883	1908		1471.9	1524.3	54.2	1506.8
IIIC	2002	1874	1910		1454.4	1527.7	54.5	1503.3
IVC	2006	1882	1909		1471.4	1527.8	56.2	1509.0
VIC	2007	1882	1910		1471.1	1529.5	56.3	1510.6
	$A_{1(1)}$	B_1	$A_{1(2)}$	E				
$\text{W}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{CH}_3)_3]$	2066	1943	1933	1933	1725.1	1524.5	7.8	1564.7
	$A_{1(1)}$	$A_{1(2)}$	B_1	B_2				
<i>cis</i> - $\text{W}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$	2009	1908	1887	1887	1480.5	1510.6	36.3	1495.5
	$A'(1)$	$A'(2)$	A''					
<i>mer</i> - $\text{W}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_3$	1953	1844	1853		1420.4	1439.8	53.2	1433.3

liganden, je nach Temperatur, ihre Form. In Tab. 2 sind für IIIA—VIC die ^1H -NMR-Parameter der Hoch- und Tieftemperaturgrenzspektren angegeben (Tab. 2).

(a) *cis*- $\text{W}(\text{CO})_4\text{L}(\text{olefin})$ ($\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3, \text{As}(\text{CH}_3)_3$)

IIIA und IVA zeigen bei ausreichend tiefen Temperaturen fünf ^1H -NMR-Signale: ein Singulett für den Trimethylarsinliganden, zwei Carbomethoxysignale und ein AB-System für die Olefinprotonen. In VIA fehlen naturgemäss die Methoxysignale. Beim Erwärmen fallen die Methoxy- und die Olefinsignale jeweils zu scharfen Singulett zusammen (Fig. 1).

Das AB-Spektrum von VIA erweist sich bei weiterer Abkühlung als temperaturabhängig; es spaltet in zwei überlappende AB-Systeme auf (Fig. 2). Die Temperaturabhängigkeit der Signale kann zur Bestimmung der Energiebarrieren der die Formänderung verursachenden Molekülbewegung herangezogen werden [21].

Die Spektren von IIIB, IVB, VB und VIB gleichen weitgehend denen der Arsinkomplexe, das P-Methylsignal und die Olefinsignale zeigen als Folge der Kopplung mit dem Phosphoratom eine Aufspaltung. Die Kopplungskonstanten $^3J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ zu den Olefinprotonen besitzen verschiedene Vorzeichen, was aus

(Fortsetzung s.S. 186)

TABELLE 2

¹H-NMR-DATEN VON IIIA-VIC BEI VERSCHIEDENEN MESSTEMPERATUREN

Chemische Verschiebungen in δ , ppm rel. TMS, Kopplungskonstanten in Hz. In runden Klammern Signalformen (S = Singulett, D = Dublett, DD = Doppeldublett, T = Triplet, br = breites Signal) und relative Intensitäten

	=C-H	COOCH_3	ECH_3	$3J(\text{H-H})$	$2J(3\text{P-H})$	$3J(3\text{P-H})$	T (K)	Solvens
IIIA	3,70 (S,2)	3,02 (S,6)	1,64 (S,9)				204	a
	4,23 (D,1)	3,61 (S,3)	1,62 (S,9)	10,4			150	
	3,50 (D,1)	3,58 (S,3)						
IVA	3,73 (S,2)	3,05 (S,6)	1,68 (S,9)				215	b
	3,97 (D,1)	3,68 (S,3)	1,67 (S,9)	10,4			100	
	3,42 (D,1)	3,60 (S,3)						
VIA	3,74 (S,2)		1,66 (S,9)				236	b
	3,96 (D,1)		1,65 (S,9)	10,3			165	
	3,41 (D,1)							
IIB	4,00 (D,0,6)		1,64 (S,9)	10,1			193	
	3,89 (D,0,6)			9,7				
	3,35 (D,1)							
IIIB	3,05 (D,4)		1,65 (D,9)		8,3	2,6	195	b
	3,28 (D,2)	3,40 (S,6)	1,05 (D,9)		8,7	3,6	208	c
	~3,60	3,61 (S,6)	1,70 (D,9)		9,2		171	b
IIIB	~3,60	3,63 (S,4,6)	1,78 (D,6,9)		9,2		155	
		3,57 (S,1,4)	1,69 (D,2,1)		9,2			
	3,62 (D,2)	3,61 (S,6)	1,72 (D,9)		8,7	3,2	216	a
	4,11 (DD,1)	3,58 (S,3)	1,70 (D,9)	10,2	8,7	$\pm 1,6$	145	
	3,24 (DD,1)	3,55 (S,3)				$\pm 7,5$		

IVB	3.72 (D,2)	3.65 (S,6)	1.76 (D,9)	9.3	1.4	231	b
	3.90 (DD,1)	3.68 (S,3)	1.78 (D,9)	10.0	±2.6	170	
VB	3.36 (DD,1)	3.61 (S,3)	1.72 (D,9)	9.0	±5.5	170	a
	3.93 (DD,1)	3.66 (S,3)	1.72 (D,9)	10.0	±2.6	170	
	3.37 (DD,1)	3.55 (S,3)	1.72 (br)		±5.5	133	
	(br)	3.63 (S,3)					
VIB	3.59 (S,1.5)	3.47 (S,1.5)	1.71 (D,9)	8.7	3.2	213	b
	3.73 (D,2)	3.47 (S,1.5)	1.70 (D,9)	10.2	±1.5	143	
VIC	4.35 (DD,1)		1.75 (D,9)	9.3	±7.6	231	b
	3.32 (DD,1)		1.78 (D,9)	10.0	1.4	170	
IIC	3.70 (D,2)		1.71 (D,9)	7.1	±5.5	183	b
	3.92 (DD,1)		1.50 (D,9)	8.8	3.3	334	d
IIC	3.36 (DD,1)		1.47 (D,4.5)	8.9	4.3	249	
	2.06 (T,2)		1.16 (D,4.5)	8.5	±2.9		
IIC	2.77 (T,1)	3.53 (S,3)	1.46 (D,9)	8.5	±11.4	304	d
	2.73 (DD,1)	3.47 (S,3)	1.33 (D,9)	8.4	~±2.	238	
IVC	2.86 (T,1)	3.47 (S,3)			~±9		
	2.83 (M,1)	3.39 (S,3)		~10			
VIC	3.35 (M,1)	3.44 (S,3)	1.54 (D,9)	8.5		303	d
	3.36 (T,1)		1.64 (D,9)	8.5	2.6	395	d
VIC	3.35 (M,1)		1.53 (D,9)	8.5	~±3	303	
					~±8		

a Dimethyläther-d₆-Kohlenoxisulfid, b Dimethyläther-d₆, c Benzol-d₆, d Toluol-d₈.

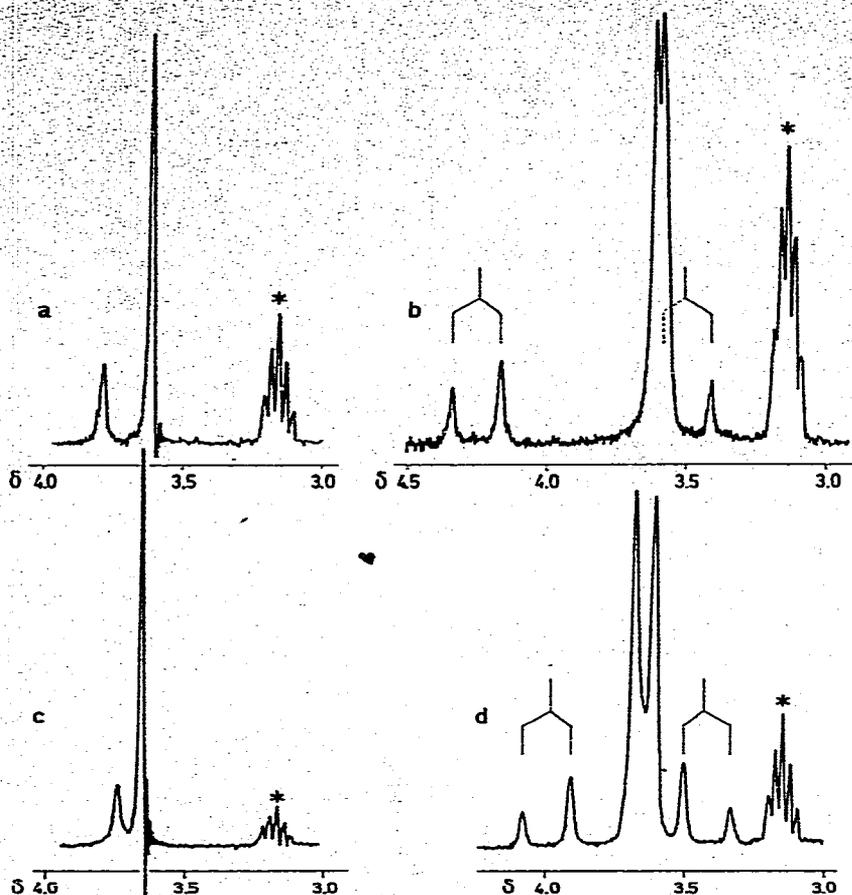


Fig. 1. ^1H -NMR-Teilspektren (Olefin- und Carbomethoxysignale) von IIIA und IVA. (a) IIIA bei 204 K in Dimethyläther- d_6 -Kohlenoxidsulfid; (b) IIIA bei 150 K in Dimethyläther- d_6 -Kohlenoxidsulfid; (c) IVA bei 215 K in Dimethyläther- d_6 ; (d) IVA bei 165 K in Dimethyläther- d_6 ; * Dimethyläther- d_5 -Signal.

der Grösse der Aufspaltung der Olefinsignale im Hochtemperaturbereich folgt (Fig. 3).

Die Aufnahme des Tieftemperaturgrenzspektrums von IIB wird teilweise durch entstehende Zersetzungsprodukte und das Zusammenfallen des Carbomethoxysignals mit dem Olefinsignal gestört. Man kann jedoch die Aufspaltung des Carbomethoxy- und des P-Methylsignals in ungleich intensive Signale erkennen. Besser ist die Temperaturabhängigkeit des ^{31}P -NMR-Spektrums dieses Komplexes zu verfolgen, worauf noch eingegangen werden soll.

(b) $W-abf-(CO)_3-ce[P(CH_3)_3]_2(olefin)$

IIC zeigt im Tieftemperaturgrenzspektrum zwei P-Methyldoublets, ein Doppel-doublet für die Olefinprotonen und ein scharfes Carbomethoxysignal. Im Hochtemperaturspektrum ist nur noch 1 P-Methylsignal sichtbar, die Olefinprotonen erscheinen als Triplett, das Methoxysignal bleibt temperaturunabhängig (Fig. 4).

In den Spektren von IIIC, IIIC und VIC stellt man nur an den Olefinprotonen-

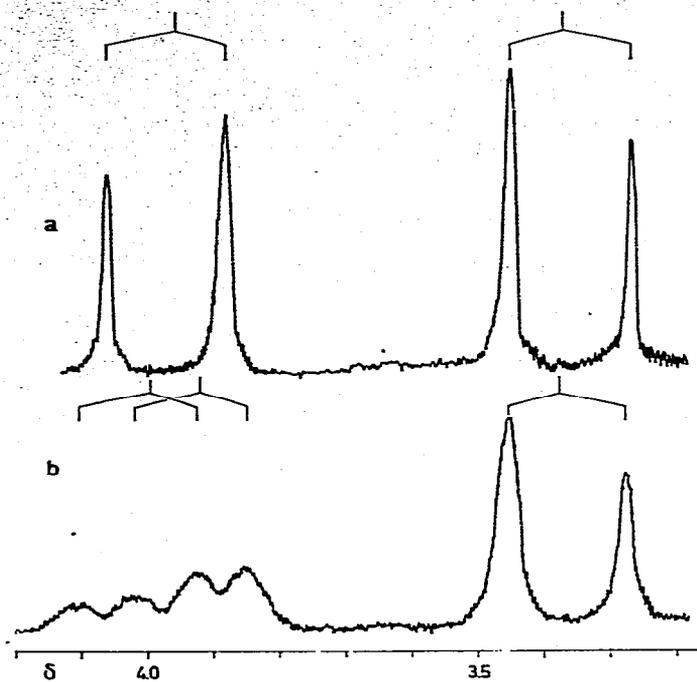


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Teilspektren (Olefinensignale) von VIA in Dimethyläther- d_6 ; (a) bei 165 K, (b) bei 133 K.

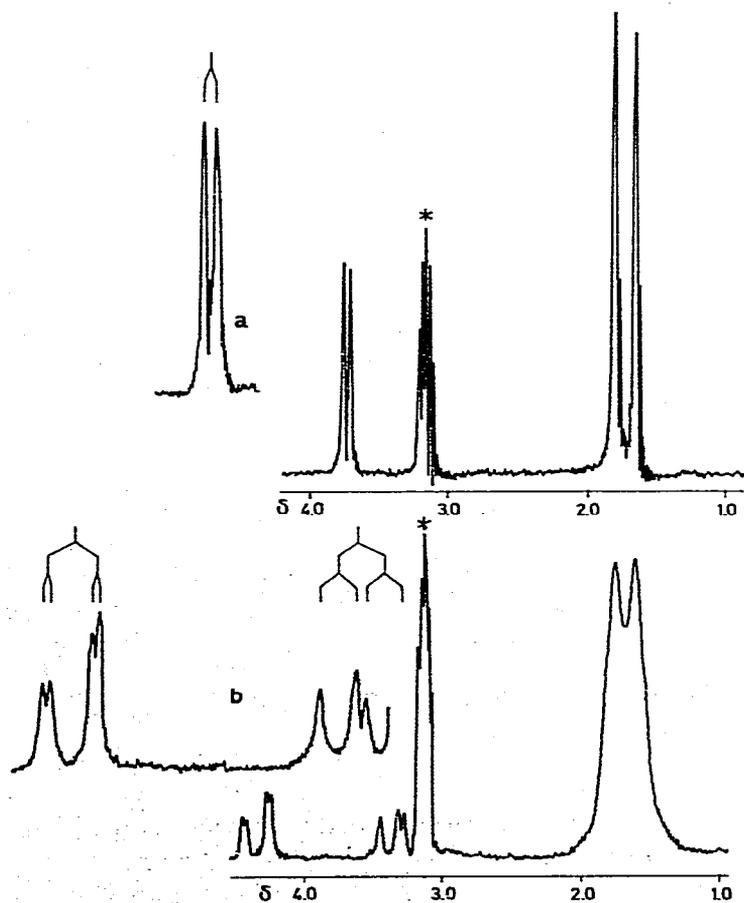


Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von VB in Dimethyläther- d_6 ; (a) bei 213 K, (b) bei 143 K; * Dimethyläther- d_5 -Signal.

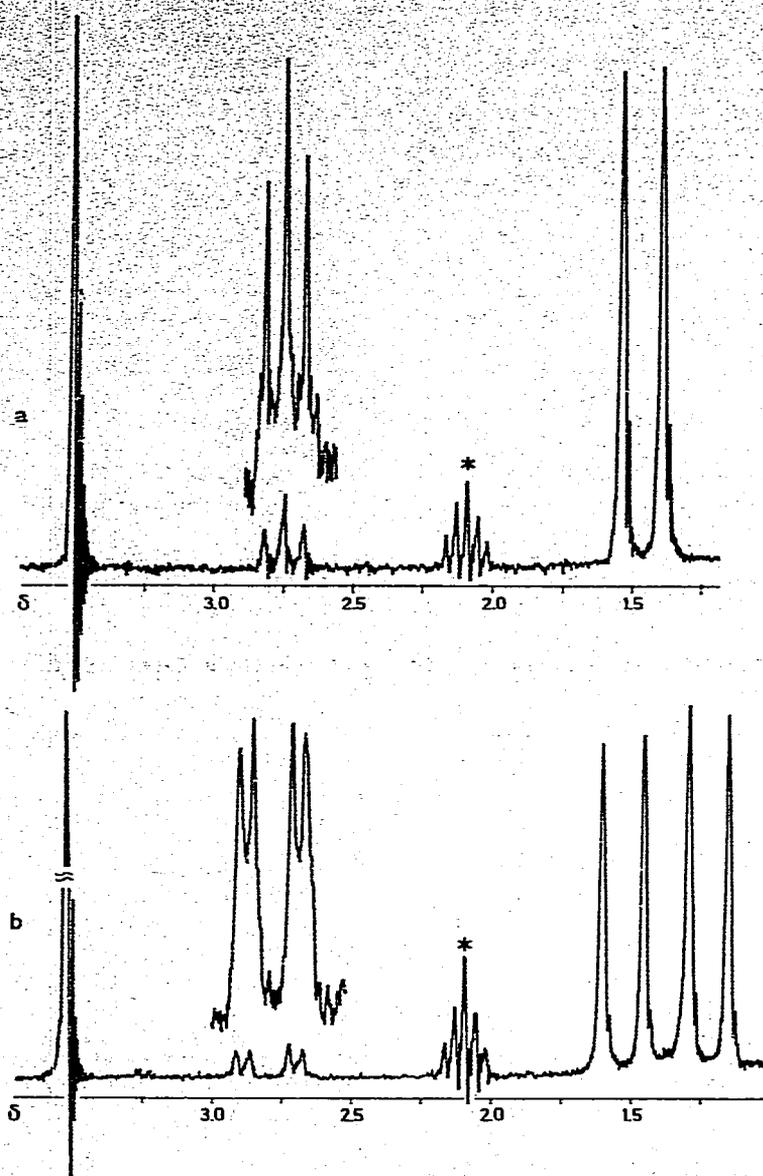


Fig. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von IIC in Toluol- d_8 : (a) bei 334 K, (b) bei 249 K; * $\text{CD}_2\text{H}-\text{C}_6\text{D}_5$.

signalen temperaturabhängige Formänderungen fest. Bei tiefen Temperaturen beobachtet man Multipletts vom $\text{AA}'\text{XX}'$ -Typ (A-Teil), die sich bei Wärmezufuhr in einfache Tripletts verwandeln (Fig. 5). Die Formänderung des Olefinsignals von IVC kann nur schwer verfolgt werden, da es auf der Flanke des Carbomethoxy signals liegt. In VIC fällt diese Störung fort, was eine genaue Analyse der temperaturabhängigen Spektren ermöglicht (Fig. 5).

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren

Zur weiteren Absicherung der spektroskopischen Befunde wurden von IIC und IIC $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren aufgenommen (Tab. 3).

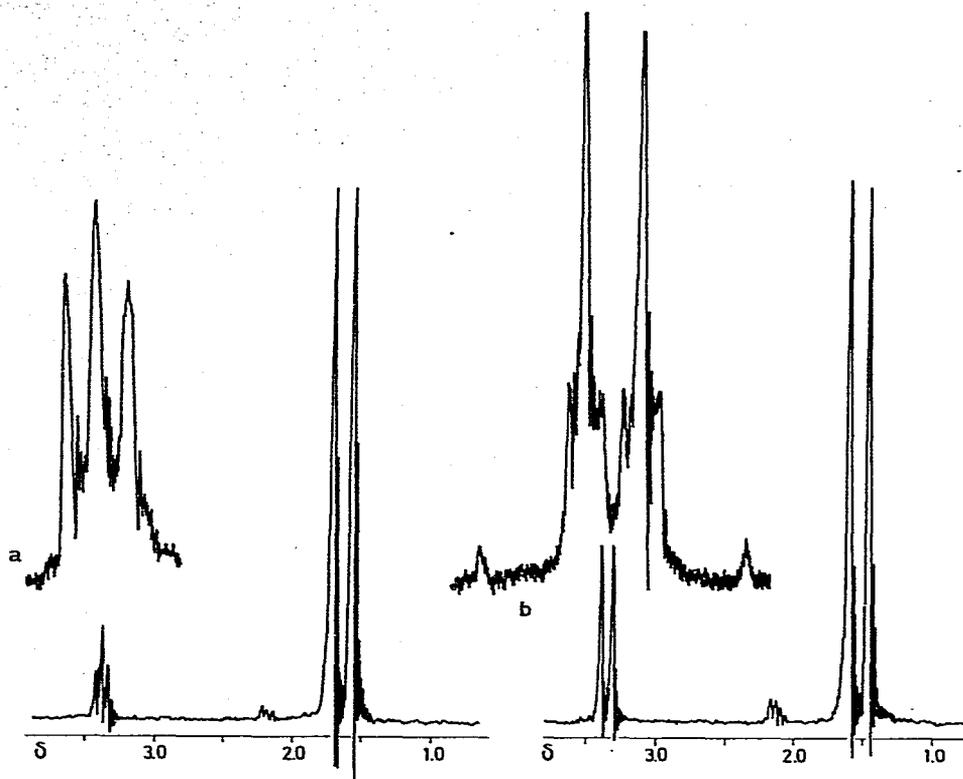


Fig. 5. ^1H -NMR-Spektren von VIC in Toluol- d_8 ; (a) bei 395 K, (b) bei 306 K.

TABELLE 3

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-DATEN VON IIC UND IIC IN TOLUOL- d_8 BEI ZWEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN

δ , ppm, rel. TMS, $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ (Hz) in eckigen Klammern, Auflösung ± 2.44 Hz = ± 0.11 ppm. D = Dublett, T = Triplet

	CO	O=C	>C=	OCH ₃	P(CH ₃) ₃	T (K)
IIC	219.27 (T,1) [13.5] 201.10 (T,2) [4.9]	173.26	39.56 (D) [9.8]	50.38	19.20 (D) [29.3] 20.50 (D) [29.3]	253
		173.37	39.70	50.27	20.18 (D) [29.3]	303
IIC	220.73 (T,1) [14.7] 204.22 (T,1) [6.1] 198.07 [\approx 4.9]	175.42	42.18 (D) [4.9]	51.24	19.79 (D) [31.7]	213
	221.16 (T,1) [14.7] 201.42 (T,2) [6.1]	175.42	42.94	50.81	20.44 (D) [31.7]	329

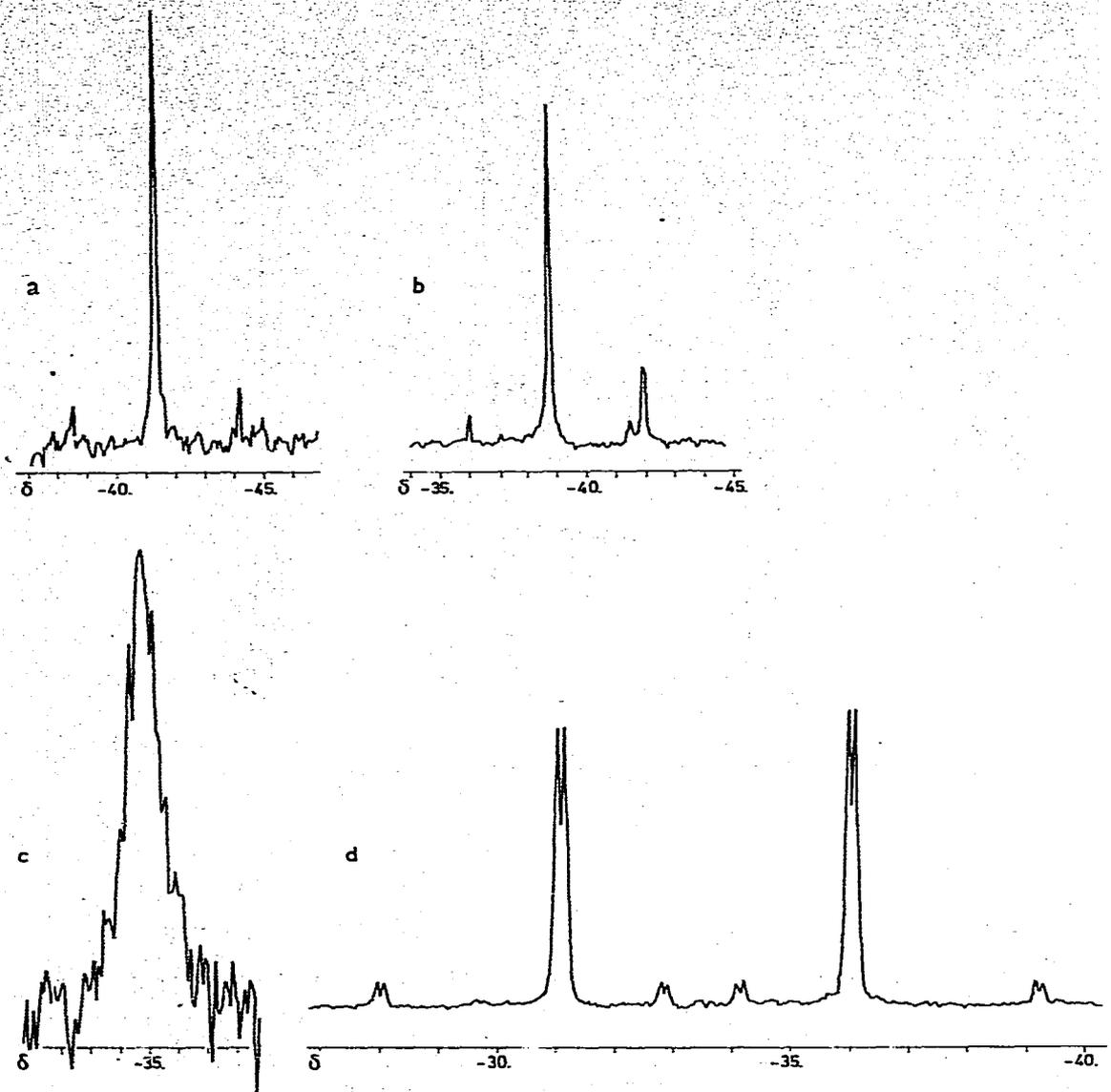


Fig. 6. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von IIB und IIC; (a) IIB in Dimethyläther- d_6 bei 235 K, (b) IIB in Dimethyläther- d_6 bei 154 K, (c) IIC in Toluol- d_8 bei 340 K, (d) IIC in Toluol- d_8 bei 214 K.

Die Zuordnung der Signale wurde anhand ihrer chemischen Verschiebungen und durch Off-Resonance-Experimente getroffen.

Im Tieftemperaturbereich zeigt IIC zwei Carbonylligandsignale mit Tripletstruktur der relativen Intensität 1 : 2, weiterhin drei Dubletts für die P-Methylgruppen und den Methylenkohlenstoff. Die Kohlenstoffatome der Carbonylfunktionen und der Methoxygruppen koppeln nicht merklich mit den Phosphoratomen. Das Signal des substituierten Äthylenkohlenstoffs konnte nicht

TABELLE 4

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-DATEN VON IIB, IVB und IICChemische Verschiebungen in δ , ppm, rel. H_3PO_4 Kapillare, Kopplungskonstanten J (Hz), Auflösung = ± 3.05 Hz = ± 0.08 ppm

	δ	$^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$	$^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$	T (K)	Solvens
IIB	-38.62 (0.77) ^a	198.4		154	CD_3OCD_3
	-41.80 (0.23) ^a			235	
	-41.30			204.5	
IVB	-39.20	198.4		154	CD_3OCD_3
	-40.38			235	
				204.5	
IIC	-31.08	222.8	6.1	214	C_7D_8
	-36.02			340	
	-34.51				

^a Population.

lokalisiert werden. Bei 303 K ist nurmehr ein P-Methylsignal und ein unstrukturierter Methylensignal zu beobachten, die übrigen Signale bleiben unverändert. Das Spektrum von IIC differiert in einigen Punkten von dem von IIB. So erscheinen drei verschiedene Carbonylsignale, aber nur ein P-Methyldublett. Von den drei Signalen des Maleinsäuredimethylester-Liganden ist das olefinische durch ^{31}P - ^{13}C -Kopplung aufgespalten. Bei 340 K sind zwei der drei Carbonylsignale zusammengefallen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Carbonylsignale wurden für IIC die Energieparameter ermittelt.

^{31}P -NMR-Spektren

Von IIB, IVB und IIC wurden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren innerhalb eines größeren Temperaturbereichs aufgenommen (Tab. 4).

Während bei IVB nur eine lineare Signalverschiebung beobachtet wird, zeigen die beiden Methylmalonsäuredimethylester-Komplexe IIB und IIC auch Signalformänderungen (Fig. 6). IIB weist bei 154 K zwei Singulets unterschiedlicher Intensität auf, die nach Verbreiterung bei etwa 185 K zusammenfallen und bei 235 K ein scharfes Signal bilden. IIC zeigt bei 214 K zwei wenig aufgespaltene Dubletts, die erst bei etwa 320 K koaleszieren. Für IIB eignet sich besonders das ^{31}P -NMR-Spektrum zur Ermittlung der Energieparameter. Bei IIC liefert das ^{31}P -Spektrum die gleichen Energiebarrieren wie die ^1H -NMR-Signale.

Diskussion

Die Struktur eines Olefinliganden ist in Übergangsmetallkomplexen von der des freien Olefins verschieden [22]. Neben einer Aufweitung der CC-Bindung verliert das Olefin durch die Bindung an ein Metall seine Planarität, Substituenten werden nach der dem Metall abgewandten Seite ausgelenkt. Meist steht die CC-Bindung senkrecht zur Metall-Olefin-Bindungsachse. Für oktaedrische Olefin-komplexe kann daher sicher mit einer weitgehend parallelen Anordnung der CC-Bindung zu der durch die zum Olefinliganden *cis*-ständigen Liganden aufgespannten Ebene gerechnet werden.

Dagegen sind Aussagen über die bevorzugte Orientierung des Olefins im Koordinationspolyeder mit geringerer Sicherheit zu treffen. Am Beispiel des hypothetischen Hexakis(äthylen)chrom(0) ergaben theoretische Überlegungen, dass elektronische Gründe für eine parallele Einstellung der CC-Bindungen zu den Hauptachsen des Oktaeders sprechen. Ein Energieminimum ist für Anordnung mit der höchsten Symmetrie wahrscheinlich [23]. Im Folgenden soll diskutiert werden, wie die NMR-spektroskopischen Ergebnisse an IIIA—VIC eine eindeutige Bestimmung der Vorzugsorientierung von Olefinliganden in oktaedrischen Komplexen ermöglichen.

(a) *cis*- $W(CO)_4L(\text{olefin})$ ($L = As(CH_3)_3, P(CH_3)_3$)

In den Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung *cis*- $W(CO)_4L(\text{olefin})$ ($L = As(CH_3)_3, P(CH_3)_3$; olefin = II, III, IV, V, VI) beeinflusst der Olefinligand die Symmetrie der $W(CO)_4L$ -Gruppe und umgekehrt. Die *cis*-ständigen Liganden spannen ein Feld mit C_2 -Symmetrie auf, die Liganden II, III und V besitzen die gleiche Symmetrie, IV und VI gehören der Punktgruppe C_2 an.

Variiert man den Diederwinkel, den die Wolfram—L- und die CC-Bindung miteinander einschliessen, zwischen 0° und 360° bzw. 180° in 45° -Schritten, so erhält man unterschiedliche Rotamere. In Fig. 7 sind diese Rotamere schema-

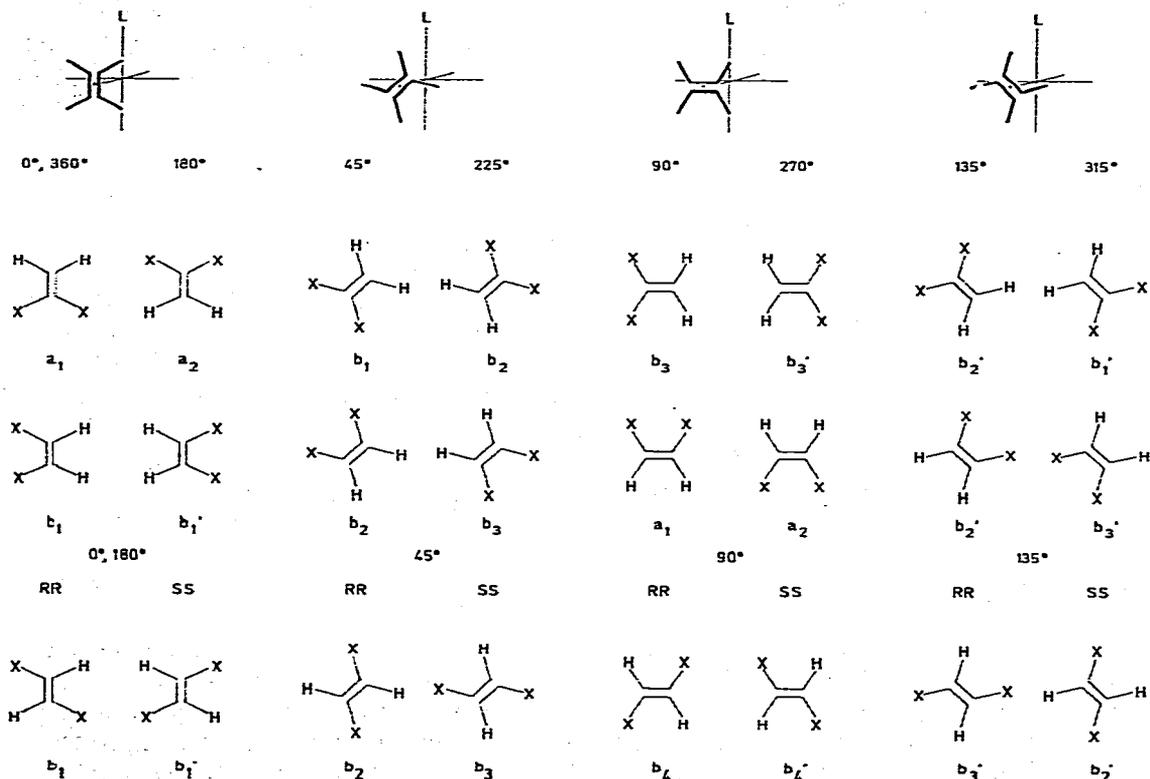


Fig. 7. Rotamere von *cis*- $W(CO)_4L(\text{olefin})$ -Komplexen ($L = As(CH_3)_3, P(CH_3)_3$; olefin = II, III, IV, V, VI). Die Spinsysteme der olefinischen Protonen (H) und der Carbomethoxygruppen (X) sind mit (a) für H_2, X_2 und (b) für $H_A H_B, X_A X_B$ gekennzeichnet. Diastereomere sind mit verschiedenen Zahlen, Enantiomere mit gleichen, aber gestrichelten Zahlen markiert.

tisch für die Olefinliganden $C_2H_2X_2$ ($X = COOCH_3$) dargestellt. Die zu erwartenden Spinsysteme der Substituenten sind vermerkt.

Alle Rotameren der Komplexe mit den Liganden II, III und V lassen sich durch eine Rotation der Olefine um die Metall—Olefin-Bindung erzeugen. Nach einer 360° -Drehung wird jedes Rotamere in sich selbst überführt. Komplexe mit den Liganden IV und VI liegen als Enantiomergemisch vor [24]. Die Enantiomeren sind nicht durch eine Olefin-Rotation ineinander überführbar, jedes Rotamere wird jedoch durch eine 180° -Drehung in sich selbst überführt.

Die Rotameren, in denen der Wolfram—L—CC-Diederwinkel 0° (180°) und 90° (270°) beträgt, zeichnen sich gegenüber den anderen Rotameren dadurch aus, dass sie entweder als zwei Diastereomere mit C_s -Symmetrie oder als Enantiomerenpaare vorliegen. Diederwinkel, die deutlich von 0° (180°) und 90° (270°) abweichen (z.B. 45° (225°) und 135° (315°)) haben jeweils Diastereomerenpaare mit C_1 -Symmetrie zur Folge, die nach weiteren 90° -Drehungen die enantiomeren Diastereomeren bilden.

Bei der Einstellung 0° (180°) bildet II zwei Diastereomere, III, IV, V und VI Enantiomerenpaare, bei der Einstellung 90° (270°) bilden III und V zwei Diastereomere, II, IV und VI Enantiomerenpaare. Die Tieftemperaturgrenzspektren von IIIA—VIB liefern eindeutige Informationen, welcher Diederwinkel in den Komplexen bevorzugt wird: IIB bildet zwei Isomere unterschiedlicher Population mit chemisch verschiedenen Trimethylphosphinliganden und Carbomethoxygruppen. Für IIIA, IVA, VIA, IIIB, IVB, VB und VIB werden die Signale entsprechend einer Spezies mit C_1 -Symmetrie beobachtet, was in achiralen Lösungsmitteln mit dem Vorliegen von Enantiomeren im Einklang ist. Diese Befunde lassen sich nur mit einem Diederwinkel von 0° (180°) erklären.

Wie bereits erwähnt, besitzen in IIIB, IVB, VB und VIB die Kopplungskonstanten $^3J(^{31}P-^1H)$ zwischen dem Phosphorkern und den beiden Olefinprotonen umgekehrte Vorzeichen und zeigen damit eine deutliche Abhängigkeit dieser Kopplung von den Diederwinkeln zwischen der Wolfram—Phosphor- und den C—H-Bindungen, die mit $\approx 60^\circ$ und $\approx 120^\circ$ abgeschätzt werden können. Eine einfache Korrelation zwischen dem Diederwinkel und den Kopplungskonstanten in Form der Karplus-Beziehung [25], die bei anderen Systemen wie z.B. 2-Oxo-1,3,2-dioxaphosphorin [26] beobachtet wurde, ist in IIIB—VIB sicher nicht möglich.

Die Signalformänderungen der Komplexe sind mit einer Rotation der Olefinliganden zu erklären. Die Energiebarrieren (Tab. 5) liegen in einem recht engen Bereich. Die Barrieren sind bei den Fumarsäureester-Komplexen etwas höher als bei den Malein- und Methylenmalonsäureesterkomplexen. Der Energieunterschied zwischen den beiden Diastereomeren von IIB ist überraschend gering. Die Annahme, dass das Isomere mit den Carbomethoxygruppen in Nachbarschaft zum sperrigen Phosphinliganden energetisch weniger begünstigt wird, scheint nahe liegend.

Die weiteren Signalaufspaltungen der Fumarsäureesterkomplexe VIA und IVB nach Einfrieren der Olefinrotation müssen mit einer Verlangsamung einer weiteren internen Ligandbewegung erklärt werden. Eine der Carbomethoxygruppen wird in zwei verschiedenen chemischen Umgebungen eingefroren. Möglicherweise ist dieses durch eine sterische Hinderung der Rotation der Carbomethoxygruppe durch den Donorliganden zu erklären. Es ist bemerkenswert, dass

TABELLE 5

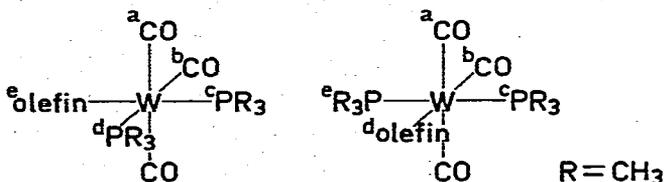
ENERGIEPARAMETER DER OLEFINLIGANDBEWEGUNGEN IN DEN KOMPLEXEN IIIA–VIC (in kJ mol^{-1})

Komplex	Olefinrotation			Bewegung der Carbomethoxygruppen	
	ΔG_T^\ddagger	ΔG	T [K]	ΔG_T^\ddagger	T [K]
IIIA	34.8 ± 1		170		
IVA, VIA	39.8 ± 0.3		200	30.9 ± 2	130
IIB	37.5 ± 0.3	1.14	200		
IIIB, VB	33.5 ± 1		170		
IVB, VIB	40.2 ± 1			30.1 ± 2	140
IIC	62.4 ± 0.3		300		
IIIC	58.1 ± 0.3		300		
IVC, VIC	80.0 ± 0.3		390		

an den Maleinsäuredimethylesterkomplexen eine vergleichbare Signalaufspaltung nicht beobachtet wird.

(b) *W-abf-(CO)₃-ce-[P(CH₃)₃]₂(olefin)-Komplexe*

Die IR-Spektren von IC–VIC beweisen eine meridionale Anordnung der drei Carbonylgruppen. Die restlichen Liganden können prinzipiell auf zweierlei Art koordiniert sein, wobei die beiden Phosphinliganden entweder die *ce*- oder die



cd-Stellungen besetzen. In *ce*-Stellung sind die Phosphinliganden chemisch äquivalent, solange der Olefinligand rasch rotiert, in *cd*-Stellung sind die Phosphinliganden chemisch verschieden. In sämtlichen untersuchten Komplexen C wird bei rascher Olefinrotation nur eine Sorte von Phosphinliganden NMR-spektroskopisch beobachtet, was ein Vorliegen der *ce*-Anordnung beweist.

In Fig. 8 sind ähnlich wie in Fig. 7 die Rotameren von *W-abf-(CO)₃-ce-[P(CH₃)₃]₂(C₂H₂(COOCH₃)₂)-Komplexen schematisch dargestellt. Bei der Angabe der Spinsysteme werden auch die Phosphinliganden berücksichtigt. Der $\text{W}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ -Rest hat C_{2v} -Symmetrie, weswegen alle Rotameren durch 180° -Drehungen in sich selbst übergehen. Mit den Olefinliganden II und III sind somit nur 4 Rotamere möglich. Mit IV und VI resultiert wegen der Chiralität der Olefinliganden die doppelte Anzahl.*

Die Rotameren von IIC und IIIC mit den Diederwinkeln 0° und 90° gehören der Punktgruppe C_s an, die entsprechenden Rotameren von IVC und VIC der Punktgruppe C_2 . Beträgt der Diederwinkel 0° , so sind in IIC die Phosphinliganden verschieden, die Olefinprotonen und Carbomethoxygruppen äquivalent, in IIIC, IVC und VIC sind die Phosphinliganden, Olefinprotonen und Carbomethoxygruppen jeweils chemisch äquivalent. Beträgt der Diederwinkel 90° , so sind in IIC die Phosphinliganden verschieden, in IIC, IVC und VIC dagegen äquivalent.

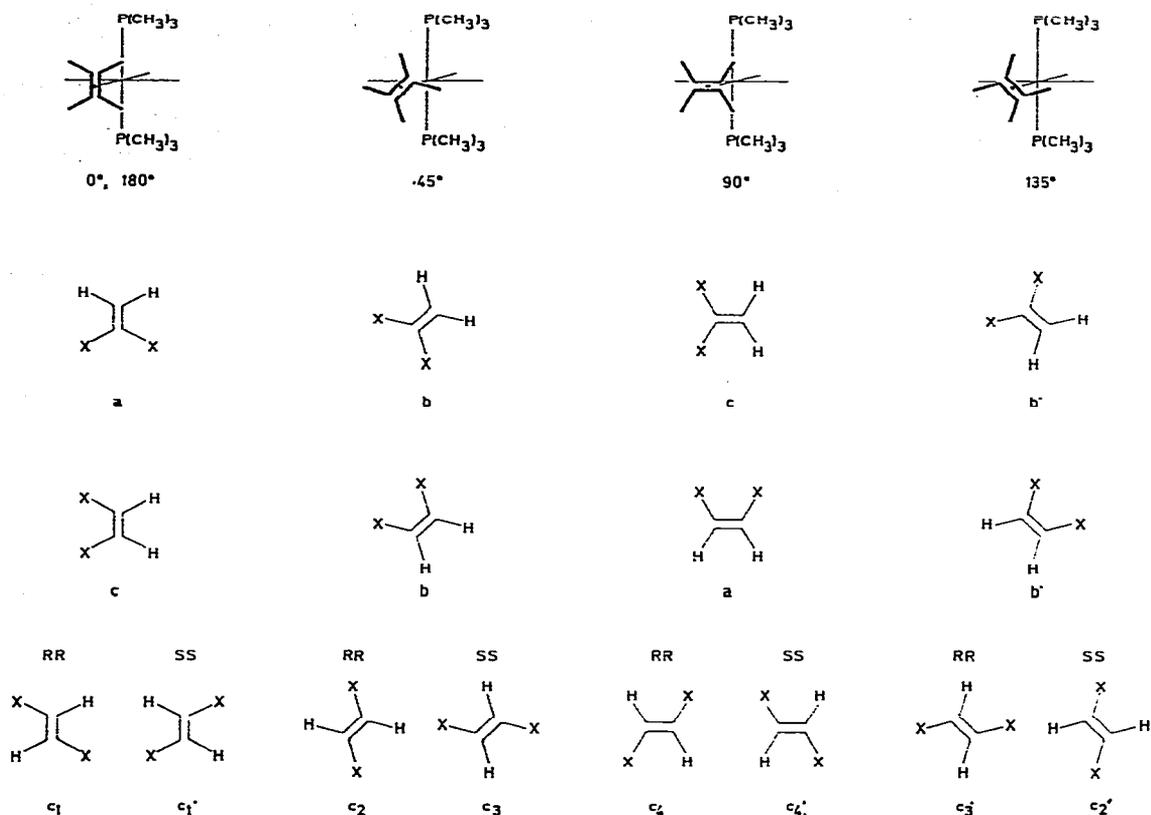


Fig. 8. Rotamere von $W-abf(CO)_3-ce-[P(CH_3)_3]_2$ (olefin)-Komplexen (olefin = II, III, IV, VI). Die Spinsysteme der olefinischen Protonen (H), der Carbomethoxygruppen (X) und der Trimethylphosphinliganden (P) sind mit (a) $H_2, X_2, P_A P_B$, (b) $H_A H_B, X_A X_B, P_A P_B$ und (c) HH', XX', PP' gekennzeichnet. Diastereomere sind mit verschiedenen Zahlen, Enantiomere mit gleichen, gestrichelten Zahlen markiert.

In den 1H -NMR-Tieftemperaturspektren von IIIC, IVC und VIC wird jeweils nur eine Sorte von P-Methylsignalen beobachtet, in dem von IIC treten zwei Sorten auf. Die Olefinsignale der drei erstgenannten Komplexe erscheinen als A-Teil eines $AA'XX'$ -Spinsystems, das Olefinsignal von IIC stellt den A-Teil eines A_2XY -Systems dar.

Diese Befunde können nur mit einer parallelen Ausrichtung von CC-Bindung und Phosphor-Wolfram-Phosphor-Bindungsachse erklärt werden. Die Triplettstruktur der Olefinsignale von IIC-VIC in den Hochtemperaturgrenzspektren entspricht dem A-Teil von A_2X_2 -Systemen, d.h. die magnetische Nichtäquivalenz der Olefinprotonen und Trimethylphosphinliganden in IIIC, IVC und VIC sowie die chemische Nichtäquivalenz der Trimethylphosphinliganden in IIC verschwindet, was mit einer raschen Rotation der Olefinliganden zu erklären ist.

Auch die ^{13}C -NMR-Spektren von IIC und IIIC lassen sich nur mit der diskutierten Vorzugsorientierung der Olefinliganden und ihrer Rotation verstehen. Von besonderer Beweiskraft sind die drei verschiedenen Carbonylligandensignale im Tieftemperaturspektrum von IIIC, von denen zwei, die aufgrund ihrer $^2J(^{31}P-^{13}C)$ -Kopplungen den *af*-ständigen Carbonylen zuzuordnen sind, beim Erwärmen zusammenfallen.

Auch die deutliche Differenzierung der ^{31}P -Resonanzen von IIC und ihr Zusammenfallen fügen sich in das Gesamtbild nahtlos ein.

Die Energiebarrieren der Olefinrotation wurden für VIC aus den ^1H -, für IIIC aus den ^{13}C - und für IIC aus den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren ermittelt (Tab. 5). Im Vergleich zu den Rotationsbarrieren in IIIA—VIB liegen die Werte von IIC—VIC insgesamt deutlich höher, woraus auf eine Erhöhung der Rückbindung geschlossen werden kann.

Auffallend ist die besonders hohe Rotationsbarriere von IVC und VIC. Eine Erklärung dafür könnten sterische Hinderungen zwischen den Estergruppen und den beiden Phosphinliganden sein, die bei jeder Rotation der Liganden IV und VI um 180° gleichzeitig in unmittelbare Nachbarschaft gelangen. In IIC und IIIC kann dagegen jeweils nur eine Carbomethoxygruppe und ein Phosphinligand in räumliche Nähe kommen. Bisher ergaben sich keinerlei Hinweise auf die Bildung selbst geringer Mengen von Rotameren, mit der CC-Bindung senkrecht zu den Wolfram—Phosphor-Bindungen. Hieraus kann eine Population sicher kleiner als 1% gefolgert werden. Die treibende Kraft für die beobachtete Orientierung der Olefinliganden im Koordinationspolyeder sehen wir in einer besseren Rückbindung vom Wolfram zum Olefin.

Nimmt man für IIB—VIB die Wolfram—Phosphor-Bindungen als x -, die Wolfram—Olefin-Bindung als z -Achse an, so kann das d_{xz} -Orbital des Zentralmetalls mit zwei Carbonyl-, dem Phosphin- und dem Olefinliganden in π -Wechselwirkung treten, das d_{yz} -Orbital mit drei Carbonylliganden und dem Olefinligand. Wegen der geringen π -Azidität des Phosphinliganden sollte die Rückbindung des d_{xz} -Orbitals zu den übrigen Liganden stärker ausgeprägt sein als die des d_{yz} -Orbitals.

Ähnliche Überlegungen für IIC—VIC machen einerseits die Orientierung der CC-Bindung, andererseits die höheren Rotationsbarrieren verständlich.

Beschreibung der Versuche

1. Die IR-Messungen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich wurden mit einem Gerät der Firma Perkin—Elmer (Modell 21, LiF-Prisma) durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern C 60 HL der Firma Jeol und HFX-90 der Firma Bruker bei 60 MHz (^1H), 22.63 MHz (^{13}C) und 36.43 MHz (^{31}P) aufgenommen. Zur Erhöhung der Intensität der Carbonylsignale wurden den ^{13}C -Proben pro ml 5 mg Trisacetylacetonatochrom(III) als Relaxationsagens [27] zugefügt. Die Temperaturmessungen erfolgten mit Thermoelementen in der Nähe der Proben, die mit in das Probenvolumen eingebrachten Thermometern kontrolliert wurden. Zur Bestimmung der Molgewichte wurden die Massenspektren (Atlas CH4, Ofenionensquelle T04) herangezogen.

2. Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren absolutiert (Na , P_4O_{10}) und stickstoffgesättigt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Merck, Darmstadt) wurde 6 h bei 430 K am HV ausgeheizt und unter Stickstoff aufbewahrt.

Die Ausgangsmaterialien Trimethylphosphin [28], Trimethylarsin [29], Malein-[30] und Methylenmalonsäuredimethylester [31] wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert. Die Darstellung von Malein- d_6 - und Fumarsäure- d_6 -dimethylester erfolgte aus Maleinsäure- bzw. Maleinsäureanhydrid und Methanol- d_4 ent-

sprechend der Synthese der nichtdeutერიerten Ester [30,32]. Die übrigen Reagenzien waren handelsübliche Präparate, die vor ihrer Verwendung geeigneten Reinigungsverfahren unterworfen wurden.

2.1. *cis*-Tetracarbonyl-trimethylarsin-maleinsäuredimethylester-wolfram(0) (IIIa). 510 mg (1.15 mmol) $W(CO)_5[As(CH_3)_3]$ [19] werden in 400 ml THF 0.5 h mit einer wassergekühlten Quecksilbertauchlampe, (TQ 150, Quarzlampen GmbH, Hanau) bestrahlt, während langsam Stickstoff durch die Lösung geleitet wird. Die anfangs praktisch farblose Lösung färbt sich im Laufe der Bestrahlung dunkelrot, der Fortschritt der Reaktion wird am Verschwinden der Carbonylbanden des Ausgangsmaterials IR-spektroskopisch verfolgt. Sobald der Ausgangskomplex abreagiert hat, fügt man 200 mg (1.39 mmol) Maleinsäuredimethylester zu und lässt die Mischung 3 h bei Raumtemperatur stehen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen, der Rückstand in 250 ml Pentan aufgenommen, über Na_2SO_4 filtriert und erneut zur Trockene gebracht. Das gelbe Rohprodukt wird in Benzol an Silicagel bei 278 K chromatographiert, wobei $W(CO)_5[As(CH_3)_3]$ und Nebenprodukte wie $W(CO)_{6-n}[As(CH_3)_3]_n$ ($n = 2,3$) abgetrennt werden. Mit Methylenechlorid/Äther (10 : 1) wird IIIa eluiert, das Eluat zur Trockene gebracht und der Rückstand aus Pentan/Äther umkristallisiert. Gelbe Kristalle, Ausbeute: 280 mg (43% bez. auf $W(CO)_5[As(CH_3)_3]$). (Gef.: C, 27.97; H, 3.06. $C_{13}H_{17}AsO_8W$ ber.: C, 27.88; H, 3.06; As, 13.38; O, 22.85; W, 32.83%; Mol.-Gew. 560.04.)

2.2. *cis*-Tetracarbonyl-trimethylarsin-fumarsäuredimethylester-wolfram(0) (IVa). 540 mg (1.22 mmol) $W(CO)_5[As(CH_3)_3]$ werden mit 200 mg (1.39 mmol) Fumarsäuredimethylester wie unter 2.1 beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Gelbe Kristalle, Ausbeute: 310 mg (45% bez. auf $W(CO)_5[As(CH_3)_3]$). (Gef.: C, 28.05; H, 3.08. $C_{13}H_{17}AsO_8W$ ber.: C, 27.88; H, 3.06; As, 13.38; O, 22.85; W, 32.83%; Mol. Gew. 560.04.)

2.3. *cis*-Tetracarbonyl-trimethylarsin-fumarsäure- d_6 -dimethylester-wolfram(0) (VIa). 510 mg (1.15 mmol) $W(CO)_5[As(CH_3)_3]$ werden mit 200 mg (1.33 mmol) Fumarsäure- d_6 -dimethylester wie unter 2.1 beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Gelbe Kristalle, Ausbeute: 250 mg (45% bez. auf $W(CO)_5[As(CH_3)_3]$). (Gef.: C, 27.76; H + D, 4.08. $C_{13}H_{11}D_6AsO_8W$ ber.: C, 27.58; H + D, 4.09; As, 13.24; O, 22.61; W, 32.48%; Mol.-Gew. 566.07.)

2.4. *cis*-Tetracarbonyl-trimethylphosphin-äthylen-wolfram(0) (IB). 580 mg (1.45 mmol) $W(CO)_5[P(CH_3)_3]$ [18] werden in 400 ml THF 0.5 h unter Durchleiten von Stickstoff bestrahlt. Anschliessend wird 1 h lang Äthylen durch die Lösung gepert. Die Reaktionslösung wird zur Trockene gebracht, der Rückstand mit Pentan extrahiert, über Na_2SO_4 filtriert und die Lösung auf 195 K abgekühlt, wobei IB auskristallisiert. Nach Umkristallisieren aus Pentan wird das Produkt auf einer Kühlfritte bei 195 K gesammelt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und kurz am Wasserstrahlvak. getrocknet. Blassgelbe Kristalle, Ausbeute: 260 mg (45% bez. auf $W(CO)_5[P(CH_3)_3]$). (Gef.: C, 26.91; H, 3.29. $C_9H_{13}O_4PW$ ber.: C, 27.02; H, 3.28; O, 16.00; P, 7.74; W, 45.96%; Mol.-Gew. 400.02.)

2.5. *cis*-Tetracarbonyl-trimethylphosphin-methylenmalonsäuredimethylester-wolfram(0) (IIB). 600 mg (1.50 mmol) $W(CO)_5[P(CH_3)_3]$ werden in 200 ml THF 0.5 h unter Durchleiten von Stickstoff bestrahlt. 5 g bimolekularer Methylenmalonsäuredimethylester [31] wird unter Normaldruck monomerisiert und das entstehende Monomere direkt in die bestrahlte Lösung überdestilliert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog 2.1, doch ist wegen der schweren Abtrenn-

barkeit von polymerem Methylenmalonsäuredimethylester eine zweimalige Chromatographie notwendig. Gelbe Kristalle, Ausbeute: 110 mg (13% bez. auf $W(CO)_5[P(CH_3)_3]$). (Gef.: C, 30.80; H, 3.41; P, 5.61. $C_{13}H_{17}O_8PW$ ber.: C, 30.25; H, 3.32; O, 24.80; P, 6.00; W, 35.62%; Mol.-Gew. 516.09.)

2.6. *cis-Tetracarbonyl-trimethylphosphin-maleinsäuredimethylester-wolfram(0) (IIIB)*. 520 mg (1.30 mmol) $W(CO)_5[P(CH_3)_3]$ werden mit 300 mg (2.08 mmol) Maleinsäuredimethylester wie unter 2.1 beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Gelbe Kristalle, Ausbeute: 200 mg (30% bez. auf $W(CO)_5[P(CH_3)_3]$). (Gef.: C, 30.36; H, 3.43; P, 5.82; Mol.-Gew. 516 massenspektrometrisch. $C_{13}H_{17}O_8PW$ ber.: C, 30.25; H, 3.32; O, 24.80; P, 6.00; W, 35.62%; Mol.-Gew. 516.09.)

2.7. *cis-Tetracarbonyl-trimethylphosphin-fumarsäuredimethylester-wolfram(0) (IVB)*. 500 mg (1.25 mmol) $W(CO)_5[P(CH_3)_3]$ werden mit 200 mg (1.39 mmol) Fumarsäuredimethylester analog 2.1 umgesetzt und aufgearbeitet. Gelbe Kristalle, Ausbeute: 240 mg (37% bez. auf $W(CO)_5[P(CH_3)_3]$). (Gef.: C, 30.31; H, 3.41; P, 5.75; Mol.-Gew. 516 massenspektrometrisch. $C_{13}H_{17}O_8PW$ ber.: C, 30.25; H, 3.32; O, 24.80; P, 6.00; W, 35.62%; Mol.-Gew. 516.09.)

2.8. *cis-Tetracarbonyl-trimethylphosphin-maleinsäure- d_6 -dimethylester-wolfram(0) (VB)*. 600 mg (1.50 mmol) $W(CO)_5[P(CH_3)_3]$ werden mit 800 mg (5.33 mmol) Maleinsäure- d_6 -dimethylester analog 2.1 umgesetzt und aufgearbeitet. Gelbe Kristalle, Ausbeute: 210 mg (27% bez. auf $W(CO)_5[P(CH_3)_3]$). (Gef.: C, 30.10; H + D, 4.35. $C_{13}H_{11}D_6O_8PW$ ber.: C, 29.90; H + D, 4.44; O, 24.51; P, 5.93; W, 35.21%; Mol.-Gew. 522.12.)

2.9. *cis-Tetracarbonyl-trimethylphosphin-fumarsäure- d_6 -dimethylester-wolfram(0) (VIB)*. 650 mg (1.63 mmol) $W(CO)_5[P(CH_3)_3]$ werden mit 300 mg (2.00 mmol) Fumarsäure- d_6 -dimethylester analog 2.1 umgesetzt und aufgearbeitet. Gelbe Kristalle, Ausbeute: 300 mg (35% bez. auf $W(CO)_5[P(CH_3)_3]$). (Gef.: C, 30.20; H + D, 4.57. $C_{13}H_{11}D_6O_8PW$ ber.: C, 29.90; H + D, 4.44; O, 24.51; P, 5.93; W, 35.21%; Mol.-Gew. 522.12.)

2.10. *abf-Tricarbonyl-ce-bis(trimethylphosphine)-äthylen-wolfram(0) (IC)*. 360 mg (0.80 mmol) $cis-W(CO)_4[P(CH_3)_3]_2$ [18] werden 10 min in THF bestrahlt, wobei sich die anfangs blassgelbe Lösung intensiv weinrot färbt. Anschliessend leitet man 30 min lang Äthylen durch die Lösung. Die Aufarbeitung erfolgt analog 2.1, als Laufmittel bei der Chromatographie an Silicagel dient ein Pentan/Äther-Gemisch (2 : 1). Gelbe Kristalle, Ausbeute: 100 mg (28% bez. auf $cis-W(CO)_4[P(CH_3)_3]_2$). (Gef.: C, 29.49; H, 4.95. $C_{11}H_{22}O_3P_2W$ ber.: C, 29.49; H, 4.95; O, 10.71; P, 13.82; W, 41.03%; Mol.-Gew. 448.09.)

2.11. *abf-Tricarbonyl-ce-bis(trimethylphosphin)-methylenmolansäuredimethylester-wolfram(0) (IIC)*. 1.15 g (2.57 mmol) $cis-W(CO)_4[P(CH_3)_3]_2$ werden mit ca. 5 g dimerem Methylenmalonsäuredimethylester analog 2.5 umgesetzt und aufgearbeitet. Orange Kristalle, Ausbeute: 130 mg (9% bez. auf $cis-W(CO)_4[P(CH_3)_3]_2$). (Gef.: C, 32.03; H, 4.60; P, 11.56. $C_{15}H_{26}O_7P_2W$ ber.: C, 31.93; H, 4.65; O, 19.85; P, 10.98; W, 32.59%; Mol.-Gew. 564.16.)

2.12. *abf-Tricarbonyl-ce-bis(trimethylphosphin)-maleinsäuredimethylester-wolfram(0) (IIIC)*. 360 mg (0.80 mmol) $cis-W(CO)_4[P(CH_3)_3]_2$ werden mit 150 mg (1.04 mmol) Maleinsäuredimethylester analog 2.1 umgesetzt und aufgearbeitet. Orange Kristalle, Ausbeute: 180 mg (40% bez. auf $cis-W(CO)_4[P(CH_3)_3]_2$). (Gef.: C, 32.05; H, 4.55; P, 10.76; Mol.-Gew. 564 massenspektrometrisch.)

$C_{15}H_{26}O_7P_2W$ ber.: C, 31.93; H, 4.65; O, 19.85; P, 10.98; W, 32.59%; Mol.-Gew. 564.16.)

2.13. *abf-Tricarbonyl-ce-bis(trimethylphosphin)-fumarsäuredimethylester-wolfram(0) (IVC)*. 440 mg (0.98 mmol) $cis-W(CO)_4[P(CH_3)_3]_2$ werden mit 180 mg (1.25 mmol) Fumarsäuredimethylester analog 2.1 umgesetzt und aufgearbeitet. Orange Kristalle, Ausbeute: 220 mg (40% bez. auf $cis-W(CO)_4[P(CH_3)_3]_2$). (Gef.: C, 31.81; H, 4.54; P, 10.63; Mol.-Gew. 564 massenspektrometrisch. $C_{15}H_{26}O_7P_2W$ ber.: C, 31.93; H, 4.65; O, 19.85; P, 10.98; W, 32.59%; Mol.-Gew. 564.16.)

2.14. *abf-Tricarbonyl-ce-bis(trimethylphosphin)-fumarsäure-d₆-dimethylester-wolfram(0) (VIC)*. 400 mg (0.89 mmol) $cis-W(CO)_4[P(CH_3)_3]_2$ werden mit 150 mg (1.00 mmol) Fumarsäure-d₆-dimethylester analog 2.1 umgesetzt und aufgearbeitet. Orange Kristalle, Ausbeute: 320 mg (63% bez. auf $cis-W(CO)_4[P(CH_3)_3]_2$). (Gef.: C, 31.83; H + D, 5.65; P, 11.01. $C_{15}H_{20}D_6O_7P_2W$ ber.: C, 31.60; H + D, 5.65; O, 19.65; P, 10.87; W, 32.24%; Mol.-Gew. 570.19.)

Dank

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

Literatur

- 1 C.G. Kreiter und S. Özkar, Z. Naturforsch. B, 32 (1977) 408.
- 2 M. Green, J.A.K. Howard, J.L. Spencer und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1975) 449.
- 3 (a) R. Cramer, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 217; (b) R. Cramer, J.B. Kline und J.D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 2519; (c) R. Cramer und J.J. Mrowka, Inorg. Chim. Acta, 5 (1971) 528.
- 4 J. Ashley-Smith, Z. Douek, B.F.G. Johnson und J. Lewis, J. Chem. Soc. Dalton, (1974) 128.
- 5 H. Alt, M. Herberhold, C.G. Kreiter und H. Strack, J. Organometal. Chem., 77 (1974) 353.
- 6 A.L. Onderdelinden und A. van der Ent, Inorg. Chim. Acta, 6 (1972) 420.
- 7 K. Kawakami, K. Take-Uchi und T. Tanaka, Inorg. Chem., 14 (1975) 877.
- 8 (a) C.G. Kreiter und H. Strack, Z. Naturforsch. B, 30 (1975) 748; (b) C.G. Kreiter und H. Strack, VII. I.C.O.C., Venedig, Italien, 1975; (c) H. Strack, Dissertation T.U. München, 1975.
- 9 I.W. Stolz, G.R. Dobson und R.K. Sheline, Inorg. Chem., 2 (1963) 1264.
- 10 H.C. Clark und J.H. Tsai, Inorg. Chem., 5 (1966) 1408.
- 11 E.O. Fischer und K. Öfele, Angew. Chem., 73 (1961) 581; 74 (1962) 76.
- 12 R.M. Moriarty C. Yeh, E. Yeh und K.C. Ramey, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 9229.
- 13 M. Herberhold, Angew. Chem., 80 (1968) 314; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 7 (1968) 305.
- 14 (a) M.A. Bennett, L.V. Interrante und R.S. Nyholm, Z. Naturforsch. B, 20 (1965) 633; (b) L.V. Interrante, M.A. Bennett und R.S. Nyholm, Inorg. Chem., 5 (1966) 2212.
- 15 L.V. Interrante und G.V. Nelson, Inorg. Chem., 7 (1968) 2059.
- 16 H. Luth und M.R. Truter, J. Chem. Soc. A, (1969) 28.
- 17 W. Strohmeier und F.J. Müller, Chem. Ber., 102 (1969) 3608.
- 18 R. Mathieu, M. Lenzi und R. Poilblanc, Inorg. Chem., 9 (1970) 2030.
- 19 G. Booth, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 6 (1964) 1.
- 20 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 4432.
- 21 D.A. Kleier, G. Binsch, A. Steigel und J. Sauer, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 3787.
- 22 S.D. Ittel und J.A. Ibers, Adv. Organometal. Chem., 14 (1976) 33.
- 23 N. Rösch und R. Hoffmann, Inorg. Chem., 13 (1974) 2656.
- 24 (a) G. Paiaro, P. Corradini, R. Palumbo und A. Panunzi, Makromol. Chem., 71 (1964) 184; (b) G. Paiaro und A. Panunzi, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 5148.
- 25 M. Karplus, J. Chem. Phys., 30 (1959) 11; J. Phys. Chem., 64 (1961) 1793; J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 2870.
- 26 B. Donaldson und L.D. Hall, Can. J. Chem., 50 (1972) 2111.

- 27 S. Barcza und N. Engstrom, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94** (1972) 1762; D.A. Gansow, A.R. Burke und G.N. La Mar, *Chem. Commun.*, (1972) 456.
- 28 R. T. Markham, E. A. Dietz und D.R. Martin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35** (1973) 2659.
- 29 L. Fournier u. J.G. Riess, *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.*, **2** (1972) 53.
- 30 R. Anschütz, *Ann.*, **461** (1928) 189.
- 31 H. Meerwein und W. Schürmann, *Ann.*, **398** (1913) 217.
- 32 R. Anschütz, *Ber.*, **12** (1879) 2283.