

GEHINDERTE LIGANDBEWEGUNGEN IN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

XX *. DAS DYNAMISCHE VERHALTEN VON DICARBONYL- (η^4 -DIEN)BISTRIMETHYLPHOSPHIT-MOLYBDÄN(0) UND -WOLFRAM(0)

SAIM ÖZKAR

Orta Doğu 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 31. Mai 1983)

Summary

Dicarbonyl(η^4 -diene)bistrimethylphosphitemolybdenum(0) (diene = 1,3-butadiene (IA), 2-methyl-1,3-butadiene (IIIA)), and dicarbonyl(η^4 -diene)bistrimethylphosphitetungsten(0) (diene = 1,3-butadiene (IB), *trans*-1,3-pentadiene (IIB), 2-methyl-1,3-butadiene (IIIB), *trans*-,*trans*-2,4-hexadiene (IVB), *trans*-2-methyl-1,3-pentadiene (VB), 1,3-cyclohexadiene (VIB)) complexes have been prepared photochemically from $M(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) and the corresponding dienes. ^1H , ^{13}C , and ^{31}P NMR spectra of IA–VIB show temperature dependent signals, indicating hindered ligand mobilities of the formally octahedral complexes. The free enthalpy of activation ΔG_{273}^\ddagger for the ligand displacements was found between 42 and 64 kJ mol^{-1} . Possible trigonal prismatic transition states and octahedral intermediates are used, to explain the ligand displacements.

Zusammenfassung

Dicarbonyl(η^4 -dien)bistrimethylphosphit-molybdän(0) (dien = 1,3-Butadien (IA), 2-Methyl-1,3-butadien (IIIA)) und Dicarbonyl(η^4 -dien)bistrimethylphosphit-wolfram(0) (dien = 1,3-Butadien (IB), *trans*-1,3-Pentadien (IIB), 2-Methyl-1,3-butadien (IIIB), *trans*-,*trans*-2,4-Hexadien (IVB), *trans*-2-Methyl-1,3-pentadien (VB), 1,3-Cyclohexadien (VIB)) wurden photochemisch aus $M(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) und den entsprechenden Dienen dargestellt. ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-

* XIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

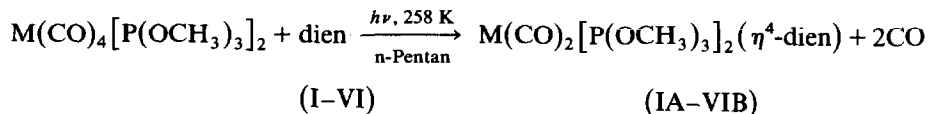
Spektren von IA–VIB weisen temperaturabhängige Signale auf, die gehinderte Ligandenbewegungen in diesen formal oktaedrischen Komplexen anzeigen. Die freien Aktivierungsenthalpien ΔG_{273}^\ddagger für die Ligandenbewegungen wurden zwischen 42 und 64 kJ mol⁻¹ gefunden. Trigonal prismatische Übergangszustände und oktaedrische Zwischenprodukte werden benutzt, um die Ligandenbewegungen zu erklären.

Einleitung

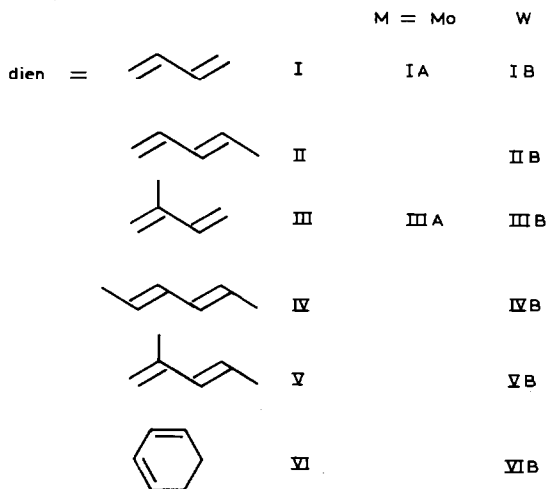
Tetracarbonyl(η^4 -dien)chrom(0) [2], Tricarbonyl(η^4 -dien)trimethylphosphinchrom(0) [3] und Tricarbonyl(η^4 -dien)trimethylphosphit-chrom(0) [3] sind quasi-oktaedrische Komplexe mit beweglichen Koordinationssphären. Im Zuge unserer Untersuchungen der dynamischen Stereochemie quasi-oktaedrischer Dien-Komplexe sollte der Einfluss von zwei Trimethylphosphit-Liganden und der schwereren Homologen als Zentralmetall auf die stereochemischen und spektroskopischen Eigenschaften untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $M(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2(\eta^4\text{-dien})$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) synthetisiert und NMR-spektroskopisch bei variablen Temperaturen vermessen.

Präparative Ergebnisse

$\text{Cr}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2(\eta^4\text{-dien})$ -Komplexe wurden von kurzem auf photochemischem Weg synthetisiert und NMR-spektroskopisch untersucht [4]. Damit strukturell verwandte Molybdänkomplexe waren dagegen auf thermischem Weg erhalten worden [5]. Wolfram-Komplexe entsprechender Konstitution wurden bislang nicht beschrieben. Insgesamt ist die Zahl von Carbonyl(η^4 -dien)donorligandmetall(0)-Komplexen der Elemente der VI. Nebengruppe klein geblieben, was auf die keineswegs leichte Zugänglichkeit dieser Verbindungen zurückzuführen ist. Versuche, die CO-Gruppe in Carbonyl-dien-metall(0)-Komplexen durch einen Donorliganden zu ersetzen, scheitern an der leichten Abspaltung des Diens [6,7]. Ein günstiger Weg zur Darstellung von Carbonyl(η^4 -dien)donorligandmetall(0)-Komplexen ist die Bestrahlung von Carbonyl-donorligandmetall(0)-Komplexen in Gegenwart von Dienen mit UV-Licht [8,9]. Nach dieser Methode konnten $M(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2(\eta^4\text{-dien})$ -Komplexe ($M = \text{Mo}, \text{W}$), aus $M(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2$ [10] in brauchbaren Ausbeuten erhalten werden.



Sowohl die *cis*- als auch die *trans*-Isomeren von $M(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2$ ergeben identische Produkte. Die IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigt eine rasche photochemische Umwandlung des *cis*- in das *trans*-Isomere, was die identischen Produkte erklärt. Die Reinigung der Komplexe IA–VIB erfolgt durch Säulen-Chromatographie an Kieselgel bei 248 K. Bei starkem Abkühlen der n-Pentanolösungen kristallisieren die gelbgefärbten Komplexe analysenrein aus.



Stereochemie der $M(CO)_2[P(OCH_3)_3]_2(\eta^4\text{-dien})$ -Komplexe

Der für Tetracarbonyl- η^4 -dien-chrom(0)-Komplexe angenommene Aufbau [2] wird auch IA–VIB zugrundegelegt (Fig. 1).

Die als zweizählig angenommenen Dienliganden besetzen zwei *cis*-Positionen der oktaedrischen Komplexe. Für unsymmetrische Dienliganden existieren zwei verschiedene Koordinationsmöglichkeiten; ihre Komplexe liegen als *R,S*-Enantiomerenpaare, die sich durch sinngemäße Anwendung der Sequenzregeln [11] spezifizieren lassen, vor. Daher sind für Komplexe von II, III und V zwölf Stereoisomere möglich. Die Komplexe der symmetrischen Diene, I, IV und VI können in sechs Stereoisomeren vorkommen, von denen vier zwei Enantiomerenpaare bilden. Die verschiedenen Stereoisomeren werden mit den Positionen der beiden Trimethylphosphit-Liganden bezeichnet [3] (Fig. 1).

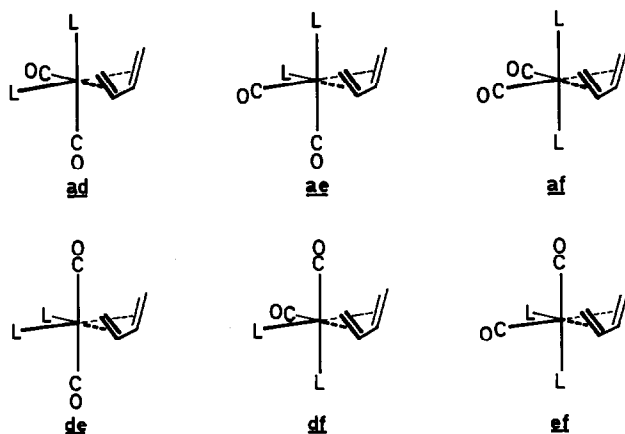


Fig. 1. Theoretisch mögliche Konfigurationen von Dicarbonyl(η^4 -1,3-butadien)bistrimethylphosphitmetall(0) (IA, IB).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren

Die $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ -Liganden von IA–VIB zeigen temperaturabhängige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale. Als typisches Beispiel sind in Fig. 2 die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von VB in Toluol- d_8 bei verschiedenen Temperaturen abgebildet. Ab 273 K erscheinen die Signale eines AB-Spinsystems, begleitet von ^{183}W -Satelliten. Dadurch sind zwei unterschiedliche Umgebungen für die beiden Phosphit-Liganden bewiesen. Bei Erhöhung der Messtemperatur verbreitern sich die Signale und fallen zu einem scharfen Signal zusammen, was einen schnellen Platzwechsel der zwei Phosphitliganden anzeigt.

In der Tab. 1 sind die ^{31}P -NMR-chemischen Verschiebungen sowie die $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ und $J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ Kopplungskonstanten von IA–VIB zusammengestellt. Die Kopplungskonstanten sind als Absolutbeträge angegeben. Für die $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante wird in der Literatur [12,13] negatives Vorzeichen diskutiert.

Die ^{31}P -NMR-Signale der oktaedrischen Komplexe IA–VIB sind im Vergleich zum freien Trimethylphosphit nach tieferen Feldern verschoben, wie bereits an zahlreichen Phosphit-Komplexen beobachtet wurde [14]. Bei den Molybdän-Verbindungen IA und IVA ist diese Verschiebung grösser als bei den Wolframverbindungen IB–VIB. Die $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten haben grössere Werte bei den Molybdänkomplexen, was auf eine stärkere Molybdän–Phosphor-Bindung zurückzuführen ist.

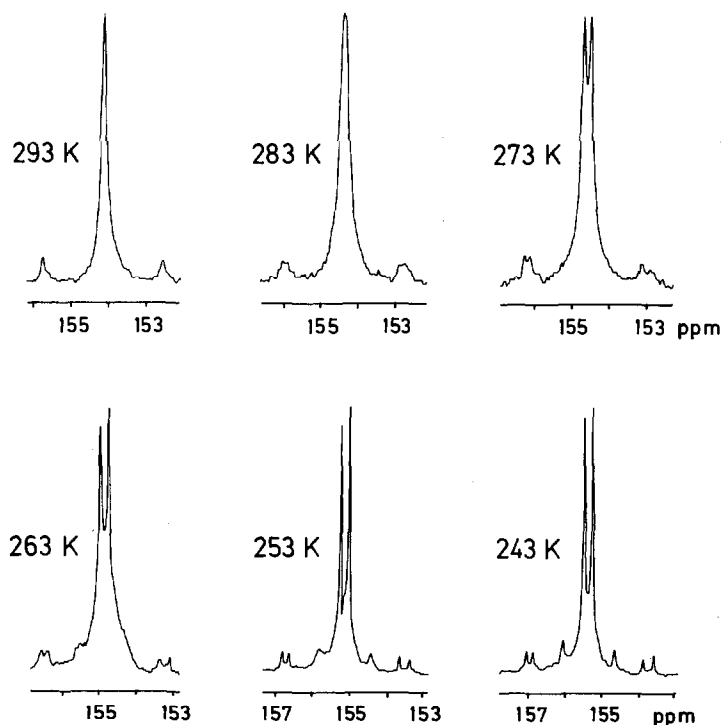


Fig. 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Dicarbonyl(η^4 -2-methyl-1,3-pentadien)bistrimethylphosphitwolfram(0) (VB) in Toluol- d_8 von 243 bis 293 K.

TABELLE 1

^{31}P -NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER KOMPLEXE IA-VIB IN TOLUOL- d_8 REL. H_3PO_4
KAPILLAR. FREIE AKTIVIERUNGSENTHALPIEN DER LIGANDAUSTAUSCHBEWEGUNG

Komplex	T (K)	$\delta(^{31}\text{P})$ (ppm)	$^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ (Hz)	$^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ (Hz)	ΔG_{273}^\ddagger (kJ mol $^{-1}$)
IA	223	190.5	97.5		52.0
		188.4			
	293	188.1			
IB	203	154.9	67.0	404	47.4
		153.3			
	283	154.5		388	
IIB	223	154.6	80.0	396	58.8
		154.1			
	313	153.4		396	
IIIA	203	190.7	89.0		48.4
		189.4			
	283	188.4			
IIIB	178	158.9	58.0	390	44.8
		158.0			
	293	155.4		390	
IVB	273	153.9	97.5	402	64.2
		151.2			
	348	151.4		400	
VB	253	155.5	72.5	396	55.5
		154.7			
	303	153.9		396	
VIB	173	159.5	42.0	382	42.0
		158.1			
	293	156.5		382	

^1H -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren von IA-VIB zeigen linienreiche Signale für die Dienprotonen, die teilweise mit den Phosphoratomen gekoppelt sind. Die Zuordnung der Signale basiert auf Homo- und Heteroentkopplungs-Experimenten (Tab. 2).

Aus den ^1H -NMR-Spektren der Komplexe ist zu ersehen, dass sie C_s - bzw. C_1 -Symmetrie wie die Dien-Liganden besitzen. Da einerseits die IR-Banden (s. Experimenteller Teil) eine angulare Anordnung der CO-Liganden beweisen, andererseits aus den ^{31}P -NMR-Spektren zwei unterschiedliche chemische Umgebungen für die Phosphoratome zu folgern sind, bleibt die *af*-Anordnung (Fig. 1) als einzige Möglichkeit für IA-VIB übrig.

Abgesehen von den $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ -Signalen sind alle übrigen Signale in den $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren temperaturunabhängig, während die ^1H -NMR-Spektren Änderungen der Signalstruktur mit der Temperatur aufweisen. Bei hohen Temperaturen spalten die Linien der Diensignale aufgrund der ^{31}P - ^1H -Kopplung jeweils in Triplets auf, da die beiden Phosphoratome durch eine Austauschbewegung scheinbar äquivalent sind. Bei tieferen Temperaturen koppeln die Dienprotonen nur noch mit

(Fortsetzung s.S. 64)

TABELLE 2
¹H-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ(ppm) rel. i. TMS) UND J(³¹P-¹H)-KOPPLUNGSKONSTANTEN (Hz) IN RUNDEN KLAMMERN.
 LÖSUNGSMITTEL IST TOLUOL-d₈

Komplex	T (K)	H(1Z)	H(1E)	H(2)	H(3)	H(4E)	H(4Z)	R(1)	R(2)	P(OCH ₃) ₃	(² J(³¹ P- ¹ H) + ² J(³¹ P- ¹ H))
IA	203	0.86	2.02	5.15	5.15	2.02	0.86			3.48	10.8
		(7.0)		(6.2)	(6.2)		(7.0)			3.30	10.8
	298	0.85	1.94	5.14	5.14	1.94	0.85			3.46	11.0
		(4.9)		(4.2)	(4.2)		(4.9)				
IB	203	0.42	1.84	5.06	5.06	1.84	0.42			3.46	10.8
		(7.8)		(8.3)	(8.3)		(7.8)			3.30	10.4
	323	0.39	1.73	5.01	5.01	1.73	0.39			3.42	(10.8+0.4)
		(4.8)		(4.0)	(4.0)		(4.8)				
IIB	223	0.26	1.42	4.82	4.96		1.60	1.74		3.50	11.0
		(9.2)		(8.6)	(8.8)		(7.5)			3.34	11.0
	333	0.32	1.38	4.79	4.87		1.50	1.60		3.45	11.2
		(6.2)		(4.5)	(4.7)		(5.2)				
IIIA	203	0.66	1.87	4.78	4.78	1.72	0.50	2.23		3.39	9.8
		(9.4)		(8.2)	(8.2)		(8.4)			3.21	10.0

III B	298	0.73 (7.0)	1.97	4.91 (4.3)	1.81	0.52 (5.7)	2.25	3.45	11.0
	178	0.37 (10.2)	1.87	4.75 (8.4)	1.72	0.23 (10.5)	2.49	3.46 3.30 3.47	10.4 10.4 (11.0+0.2)
	298	0.29 (7.1)	1.80	4.88 (4.2)	1.61	0.11 (7.4)	2.47		
IV B	223	1.45 (7.0)		4.75 (8.5)		1.45 (7.0)	1.70	3.53 3.36 3.51	10.5 11.0 11.0
	298	1.46 (4.3)		4.73 (6.8)		1.46 (4.3)	1.63		
VB	223	0.22 (15.0)	1.70	4.50 (8.7)		1.22 (7.6)	1.87	3.51 3.40 3.45	11.0 11.0 11.0
	313	0.24 (8.0)	1.61	4.56 (4.6)		1.12 (5.6)	1.73	2.48	
VIB	168		2.90	5.00 (7.2)	2.90		1.78 2.02 1.86 2.07	3.51 3.34 3.47	11.0 11.0 (11.0+0.2)
	298		2.91	5.03 (4.8)	2.91				

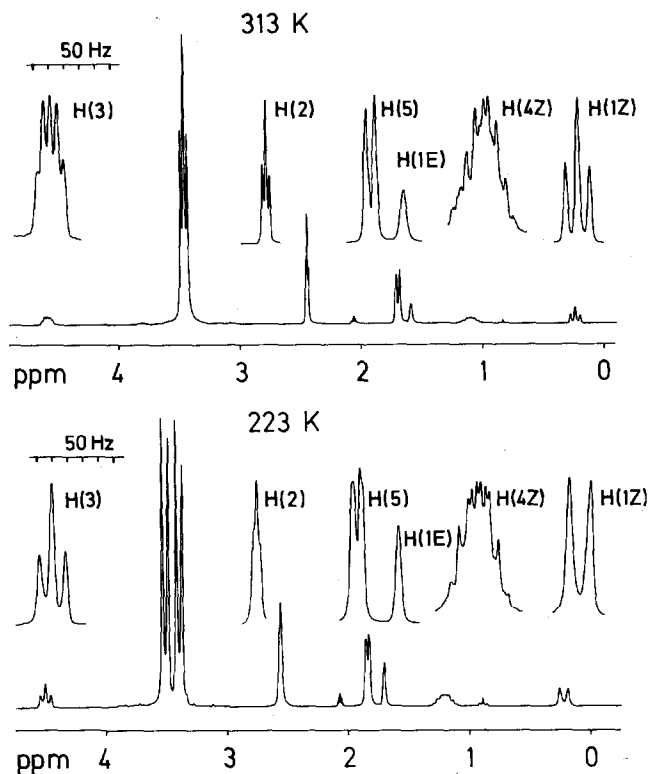


Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Dicarbonyl(η^4 -2-methyl-1,3-pentadienyl)bistrimethylphosphit-wolfram(0) in Toluol- d_8 bei 223 und 313 K. Die gedehnten und vergrößerten Signale sind mit Ausnahme von H(1E) mit gleichen Signalhöhen abgebildet.

einem Phosphoratom stark, wodurch eine Dublettstruktur der Linien verursacht wird. Als typisches Beispiel sind in Fig. 3 die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von VB für den Hoch- bzw. Tieftemperaturgrenzbereich einander gegenübergestellt.

Die Trimethylphosphit-Signale zeigen eine besonders deutliche Temperaturabhängigkeit (Fig. 3). Bei tiefen Temperaturen werden die X- und Y-Teile eines X_9ABY_9 -Spinsystems beobachtet. Bei mittleren Temperaturen erscheint ein Pseudotriplett, dessen Mittellinie bei weiterer Temperaturerhöhung in mehrere Linien aufspaltet. Diese Aufspaltung kann in den Hochtemperaturgrenzspektren von IB, IIIB und VIB erhalten werden. In diesen Fällen liegt ein $X_9AA'X'_9$ -Spinsystem vor, dessen X-Teil im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint. Hieraus kann man die, die Signalform bestimmenden Parameter J_{AX} und $J_{AX'}$ [15] erhalten. Die ebenfalls wichtige Kopplungskonstante $J_{AA'}$ wird den $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren entnommen. Für die Komplexe, bei denen wegen mangelnder thermischer Stabilität das Hochtemperaturgrenzspektrum nicht erhalten werden kann, ist nur die Angabe der Summe von J_{AX} und $J_{AX'}$ möglich (Tab. 2).

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

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Komplexe ergeben die erwartete Zahl an Signalen für die Dienliganden im Spektralbereich von 0 bis 105 ppm. Die Zuordnung der Signale

TABELLE 3

¹³C-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ (ppm) rel. i. TMS) UND $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -KOPPLUNGSKONSTANTEN IN RUNDEN KLAMMERN (Hz) IN TOLUOL-*d*₆

Komplex	T (K)	$\delta(\text{C}(1))$	$\delta(\text{C}(2))$	$\delta(\text{C}(3))$	$\delta(\text{C}(4))$	$\delta(\text{C}(5))$	$\delta(\text{C}(6))$	$\delta(\text{P-OC})$	$\delta(\text{CO})$
IA	223	46.63	84.73	84.73	46.63			51.01	229.39 (23.0)
	298	46.66	84.59	84.59	46.66			50.85	229.45 (23.0)
IB	223	43.80	77.01	77.01	43.80			51.62	223.05 (18.6)
	298	43.46	77.18	77.18	43.46			51.22	223.32 (18.6)
	223	37.76	76.98	84.99	59.42	19.63		52.19	224.35 (18.0)
IIB	298	37.50	76.07	85.31	59.55	19.02		51.92	223.54 (18.2)
	203	47.76	103.29	87.25	43.80	23.50		51.89	223.53 (18.0)
IIIA	298	47.72	102.92	86.67	43.40	23.55		51.34	231.95 (23.8)
	223	40.80	97.85	83.58	36.32	23.30		231.48 (23.0)	231.22 (23.2)
IIIB	298	40.91	97.76	82.32	36.05	23.17		51.55	225.10 (20.2)
	223	19.41	56.54	81.80	81.80	56.54	19.41	51.12	224.90 (20.2)
IVB	298	19.32	57.26	82.04	82.04	57.26		51.60	225.10 (20.0)
	223	19.41	56.54	81.80	81.80	56.54	19.41	51.81 (3.4)	223.90 (17.0)
VB	328	19.32	57.26	82.04	82.04	57.26		51.34 (3.4)	223.90 (17.0)
	223	39.92	95.26	87.25	55.09	19.99	23.75	51.98	226.68 (17.0)
VIB	298	39.62	94.34	87.95	55.33	19.36	23.37	51.79 (3.4)	224.52 (17.4)
	224	57.55	79.50	79.50	57.55	34.69	34.69	51.92	225.08 (20.0)
298	57.893	79.34	79.34	79.34	57.83	34.83	34.83	51.62	226.56 (22.0)
								51.59	226.93 (22.0)

wurde mit Hilfe der Off-Resonance-Teilentkopplung und der selektiven Entkopplung getroffen. Die Signale der olefinischen C-Atome sind, im Vergleich zum freien Dien, wie erwartet [16], nach höherem Feld verschoben. Diese Verschiebung hängt von der Art des Metallatoms ab. Bei den Wolfram-Komplexen ist diese grösser als bei den Molybdänhomologen. Die Signale der olefinischen Kohlenstoffatome zeigen nur geringe Temperaturabhängigkeit, die auf die bei tiefen Temperaturen verschiedenen grossen Kopplungskonstanten mit den Phosphoratomen zurückzuführen ist, die jedoch nicht aufgelöst werden können.

Die Formen der Carbonyl- und Trimethylphosphitligand-Signale sind dagegen temperaturabhängig. Bei tiefen Temperaturen erhält man zwei Signale für die Trimethylphosphit-Liganden, was wiederum zwei unterschiedliche Phosphorumbungen beweist. Die Signale verbreitern sich bei sukzessiver Erhöhung der Mess-temperatur und fallen schliesslich zu einem Signal zusammen.

Die Komplexe der unsymmetrischen Diene II, III und V zeigen im Tieftemperaturgrenzspektrum für die Carbonylliganden zwei Triplets, d.h. dass sie mit beiden Phosphorkernen etwa gleich koppeln. Bei hohen Temperaturen fallen die Signale durch einen schnellen Austausch der CO-Liganden zu einem Triplet mit ausgemittelter ^{31}P - ^{13}C -Kopplungskonstante zusammen. Die Carbonylsignale für die Komplexe der symmetrischen Diene (IV und VI) erscheinen sowohl bei tiefen als auch bei hohen Temperaturen als ein Triplet, was bei einer *cis*-Anordnung der Carbonyl- und *trans*-Anordnung der Trimethylphosphitliganden zu erwarten ist. Ein kleiner Unterschied liegt zwischen ^{31}P - ^{13}C -Kopplungskonstanten bei hohen bzw. tiefen Temperaturen vor.

In Tab. 3 sind die ^{13}C -NMR-Parameter der Komplexe IA–VIB zusammengestellt.

Diskussion

Aus den ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Tieftemperaturgrenzspektren können für IA, IB, IVB und VIB sichere Rückschlüsse auf die Konfiguration gezogen werden.

Die C_2 -Symmetrie dieser Komplexe und die beiden chemisch unterschiedlichen Phosphitliganden lassen sich nur mit einer *af*-Anordnung vereinbaren.

Die sehr ähnlichen spektroskopischen Daten von IA–VIB legen auch für die Komplexe IIB, IIIA, IIIB und VB die *af*-Konfiguration nahe. Für IA–VIB ist aus der Temperaturabhängigkeit der NMR-Signale der Phosphitliganden eine gehinderte intramolekulare Ligandenbewegung [17–21] zu folgern. Die beobachteten Spin–Spin–Wechselwirkungen schliessen dissoziative Mechanismen [22] aus. Im Falle von IIB, IIIA, IIIB und VB sind gleichermassen die ^{13}CO -Signale zur Beobachtung dieser Bewegung geeignet.

Die ^{13}CO -Signale der vorstehend genannten Komplexe entsprechen im Tieftemperaturbereich den diastereomeren *afd*-, *afe*-Isotopomeren und deren Spiegelbildern (Fig. 4).

Das Zusammenfallen dieser Signale ist mit einer gegenseitigen Umwandlung der Isotopomeren zu erklären. Der Ablauf der Umwandlungen kann teilweise entsprechend wie bei $\text{Cr}(\text{CO})_3(^{13}\text{CO})(\text{dien})$ oder $\text{Cr}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})\text{L}(\text{dien})$ [2,3] angenommen werden. Hiernach wären *dea* und *def*-Isomere quasi-oktaedrische Zwischenverbindungen, die über quasi-trigonal prismatische Übergangszustände vom Typ I [3] erreicht werden (Fig. 4).

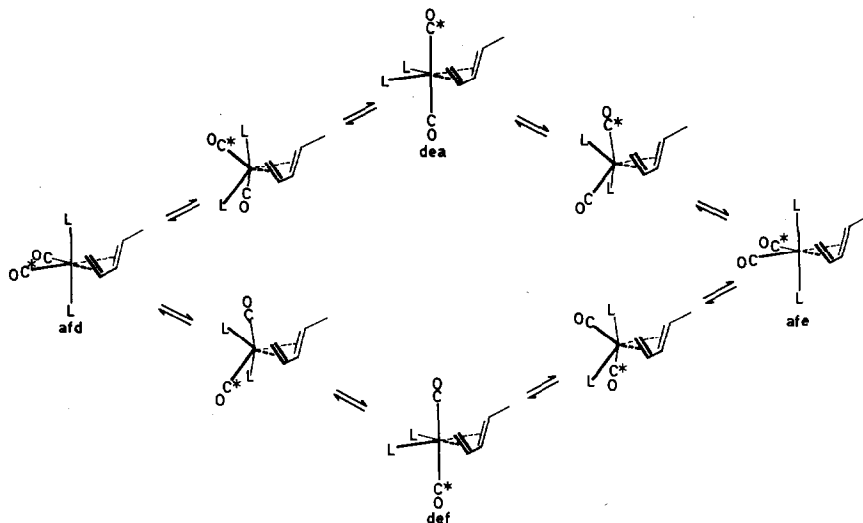


Fig. 4. Umisomerisierung von $W(^{13}CO)(CO)[P(OCH_3)_3]_2(1,3\text{-pentadien})$ (III) über trigonal prismatische Übergangszustände und quasi-oktaedrische Zwischenverbindungen. ($L = P(OCH_3)_3$; $C^* = ^{13}C$).

Für andere Ligandbewegungen, wie die Austauschbewegung dreier facialer Liganden, die an $Cr(CO)_2(^{13}CO)L(\text{dien})$ -Komplexen beobachtet wird [3,4], gibt es bei IA–VIB keine Hinweise.

Die Aktivierungsparameter der Ligandbewegungen (Tab. 1) wurden durch Vergleich der temperaturabhängigen $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren mit berechneten, zeitabhängigen Spektren [23,24] ermittelt.

Vergleicht man die freien Aktivierungsenthalpien der 6 Wolframkomplexe ausgehend vom Butadien-Komplex IB, so ist ersichtlich, dass eine Methylgruppe in 2-Position (IIIB) zu einer leichten Absenkung, in 1-Position (IIB) zu einer deutlichen Anhebung der Aktivierungsbarriere führt. Diesen Trend lassen auch IVB und VB klar erkennen. Die niedrigste Barriere besitzt der 1,3-Cyclohexadien-Komplex VIB. Diese Befunde sprechen für sterische Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen in 1- oder/und 4-Stellung des Diens mit den übrigen vier Liganden im P-Übergangszustand. Die Energiebarrieren der Ligandbewegung zeigen weiterhin eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Zentralmetall. So findet man bei $M(CO)_2[P(OCH_3)_3]_2(\text{butadien})$ -Komplexen für $M = Cr, Mo, W$ Werte von $\Delta G_{273}^\ddagger = 34.2$ [4], 52.0, 47.4 kJ mol^{-1} . Wir erklären dies mit einer Verkleinerung des P–M–P- und einer Aufweitung des C–M–C-Winkels im $M(CO)_2[P(OCH_3)_3]_2$ -Rest in der Reihenfolge $Mo < W < Cr$. Die zunehmende Abweichung dieser Winkel von 180 bzw. 90° sollte die Ligandbeweglichkeit begünstigen.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren im $\nu(CO)$ -Bereich wurden mit dem Perkin–Elmer Spektrometer Modell 297 aufgezeichnet. Zur Aufnahme der NMR-Spektren diente ein WP 200 der Firma Bruker bei 200 MHz (1H), 81.011 MHz (^{31}P) und 50.28 MHz (^{13}C). Die Massenspektren wurden mit dem Spektrometer Varian MAT 311 aufgenommen.

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden jeweils nach geeigneten Verfahren absolutiert und mit Stickstoff gesättigt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Korngrösse 0.063–0.2 mm) wurde 3 h bei 130°C im Vakuum ausgeheizt und anschliessend unter Stickstoff aufbewahrt. Die Tetracarbonyl-bis(trimethylphosphit)-molybdän(0)- bzw. -wolfram(0)-Komplexe wurden nach Literaturvorschriften erhalten [9].

Die Dicarbonyl(η^4 -dien)bistrimethylphosphit-molybdän(0)- und -wolfram(0)-Komplexe können nach folgender allgemeiner Methode hergestellt werden: Eine Lösung von etwa 300 mg Tetracarbonyl-bistrimethylphosphit-molybdän(0) oder -wolfram(0) und 1 ml Dien in 100 ml n-Pentan wird bei 258 K mit einer gekühlten Quecksilbertauchlampe (TQ 150, Original Hanau Quarzlampen GmbH) bestrahlt. Der Fortschritt der photochemischen Reaktion wird an der Änderung der Carbonylbanden IR-spektroskopisch verfolgt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bei 258 K im Vakuum wird der Rückstand in 5 ml n-Pentan gelöst und auf eine mit Kieselgel und n-Pentan gefüllte, auf 248 K vorgekühlte Säule gebracht. Beim Chromatographieren mit n-Pentan/Methylenchlorid (5/1) trennt sich eine erste Zone ab, die die Ausgangsverbindung und den entsprechenden Tricarbonyl(η^4 -dien)trimethylphosphit-metal(0)-Komplex, ein Nebenprodukt, enthält. Die nachfolgende gelbe Zone, die den gewünschten Komplex enthält, eluiert man mit n-Pentan/Ether (5/1), zieht das Lösungsmittel bei 258 K im Vakuum ab und lässt bei 195 K aus 5 ml n-Pentan auskristallisieren. Es bilden sich gelbe Kristalle, die im Hochvakuum getrocknet werden. Die analytischen Daten sind in Tab. 4 zusammengestellt.

TABELLE 4

PRÄPARATIVE UND ANALYTISCHE DATEN FÜR DIE DICARBONYL(η^4 -DIEN)BIS(TRIMETHYLPHOSPHIT)METALL(0)-KOMPLEXE IA–VIB. $\nu(\text{CO})$ -SCHWINGUNGSFREQUENZEN

Komplex	Bestrahlungsdauer (h)	Ausbeute bezogen auf $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ (%)	Mol. Gew. berechnet (massensp.)	Elementaranalyse (Gef. (ber.) (%))		$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})
				C	H	
IA	3	62	454.26 (454)	31.3 (31.7)	5.21 (5.34)	1935, 1865
IB	2	71	542.12 (542)	26.9 (26.6)	4.44 (4.46)	1935, 1856
IIB	5	46	556.14 (556)	28.1 (28.1)	4.60 (4.71)	1925, 1852
IIIA	8	24	468.27 (468)	33.8 (33.5)	5.67 (5.61)	1932, 1858
IIIB	5	32	556.14 (556)	28.3 (28.1)	4.67 (4.71)	1933, 1854
IVB	5	68	570.17 (570)	29.9 (29.5)	4.92 (4.95)	1920, 1844
VB	10	57	570.17 (570)	29.6 (29.5)	4.85 (4.95)	1927, 1850
VIB	1	43	568.16 (568)	29.6 (29.6)	4.59 (4.61)	1932, 1850

Dank

Wir danken der NATO für ein Forschungsstipendium (174.80) sehr herzlich.

Literatur

- 1 C.G. Kreiter und U. Koemm, Z. Naturforsch., im Druck.
- 2 M. Kotzian, C.G. Kreiter und S. Özkar, J. Organomet. Chem., 229 (1982) 29.
- 3 C.G. Kreiter, M. Kotzian und S. Özkar, Chem. Ber., im Druck.
- 4 M. Kotzian, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1982).
- 5 F. Hohmann, H. tom Diek, T. Mack und D. Leibfritz, J. Organomet. Chem., 132 (1977) 255.
- 6 R.B. King, Inorg. Chem., 10 (1971) 1188.
- 7 T. Fukumala, Y. Matsumura und R. Okawara, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 9 (1973) 711.
- 8 S. Özkar, Dissertation, T.U. München (1976).
- 9 C.G. Kreiter und S. Özkar, J. Organomet. Chem., 152 (1978) C13.
- 10 D.J. Darensbourg und R.L. Kump, Inorg. Chem., 17 (1978) 2680.
- 11 IUPAC Tentative Rules for the Nomenclature of Organic Chemistry, Section E: Fundamental Stereochemistry, J. Org. Chem., 35 (1970) 2849.
- 12 M.H. Chisholm und S. Godleski, Progr. Inorg. Chem., 20 (1976) 299.
- 13 R.D. Bertrand, F.B. Ogilvie und J.G. Verkade, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 1908.
- 14 R. Mathieu, M. Lenzi und R. Poilblanc, Inorg. Chem., 9 (1970) 2030.
- 15 R.K. Harris, Can. J. Chem., 42 (1964) 2275.
- 16 M.H. Chisholm, H.C. Clark, L.A. Manzer und J.B. Stothers, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 5087.
- 17 C.G. Kreiter, M. Lang und H. Strack, Chem. Ber., 108 (1975) 1502.
- 18 D.J. Darensbourg, Inorg. Chem., 18 (1979) 14.
- 19 D.J. Darensbourg und B.J. Baldwin, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 6447.
- 20 D.J. Darensbourg, J. Organomet. Chem., 209 (1981) C37.
- 21 D.J. Darensbourg, R. Kudaroski und W. Schenk, Inorg. Chem., 21 (1982) 2488.
- 22 J.G. Gordon und R.H. Holm, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 5319.
- 23 G. Binsch und H. Kessler, Angew. Chem., 92 (1980) 445.
- 24 G. Binsch und D.A. Kleier, AEC-Document No: COO-36-652; The Computation of Complex Exchange Computer Program DNMR-3, Dept. of Chem., Radiation Lab., Notre Dame University Indiana, 1969.