

Journal of Organometallic Chemistry, 434 (1992) 79–87
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22648

Gehinderte Ligandbewegungen in Übergangsmetallkomplexen

XLI *. Das dynamische Verhalten von 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan-dicarbonyl- (η^4 -dien)-wolfram(0)

Saim Özkar, Ceyhan Kayran

Chemistry Department, Middle East Technical University, 06531 Ankara (Turkey)

und Cornelius G. Kreiter

*Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße,
 W-6750 Kaiserslautern (Deutschland)*

(Eingegangen den 15. Januar 1992)

Abstract

1,2-Bis(dimethylphosphino)ethane-dicarbonyl- η^4 -diene-tungsten(0) complexes (diene = 1,3-butadiene (1), *E*-1,3-pentadiene (2), *E,E*-2,4-hexadiene (3) and *E*-2-methyl-1,3-pentadiene (4)) were synthesized by UV irradiation of 1,2-bis(dimethylphosphino)ethane-tetracarbonyltungsten(0) and the corresponding dienes in toluene. The constitutions of these complexes were determined by IR and NMR spectroscopy (^1H , ^{13}C , ^{31}P). The spectral data indicate pseudo-octahedral structures for the complexes. When the dienes are assigned to the positions *b* and *c* of the coordination octahedron, the 1,2-bis(dimethylphosphino)ethane occupies *a* and *d* (*e*), the two carbonyls *e* (*d*) and *f* positions. 1 and 3 show temperature-dependent NMR signals according to hindered ligand movements with barriers of activation of 50 and 59 kJ mol^{-1} . In contrast, as a consequence of very different isomer populations, no ligand movement is observed for 2 and 4 up to 353 K.

Zusammenfassung

1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan-dicarbonyl- η^4 -dien-wolfram(0)-Komplexe (dien = 1,3-Butadien (1), *E*-1,3-Pentadien (2), *E,E*-2,4-Hexadien (3) und *E*-2-Methyl-1,3-pentadien (4)) wurden durch UV-Bestrahlung von 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan-tetracarbonyl-wolfram(0) und den entsprechenden Dienen in Toluol synthetisiert. Die Konstitution dieser Komplexe wurde durch IR- und NMR-

Correspondence to: Dr. C.G. Kreiter, Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern, Deutschland.

* XL. Mitteilung siehe Lit. 1.

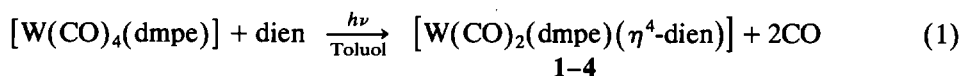
Spektroskopie (^1H , ^{13}C , ^{31}P) bestimmt. Die spektroskopische Befunde sind mit einer pseudooktaedrischen Struktur der Komplexe im Einklang. Werden dem Dien-Liganden die Positionen *b* und *c* des Koordinations-Oktaeders zugeordnet, dann nimmt das 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan *a*- und *d*- (*e*-), die zwei Carbonyle *e*- (*d*-) und *f*-Stellung ein. Die NMR-Signale von **1** und **3** sind infolge einer gehinderten Ligandbewegungen mit Aktivierungsbarrieren von 50 und 59 kJ mol⁻¹ temperaturabhängig. Dagegen wird für **2** und **4** wegen sehr unterschiedlicher Isomeren-Population bis 353 K keine solche Ligandbewegung beobachtet.

Einführung

An Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{M}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n(\eta^4\text{-1,3-dien})]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $n = 0, 1, 2$; $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3, \text{P}(\text{OCH}_3)_3$) [1–6] wurden gehinderte Ligandbewegungen durch dynamische NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Neben der Rotation des Dien-Liganden wird auch ein CO-Liganden-Austausch in den $[\text{M}(\text{CO})_3\text{L}]$ -Fragmenten beobachtet. Im Rahmen unserer Untersuchungen der dynamischen Stereochemie quasi-oktaedrischer Dien-Komplexe wurde auch der Einfluß eines zweizähligen Donorliganden auf die stereochemischen und spektroskopischen Eigenschaften an 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan-dicarbonyl- η^4 -1,3-dien-chrom(0)- [7] und -wolfram(0)-Komplexen studiert. Auf die an letzteren gewonnenen Ergebnisse soll im folgenden eingegangen werden.

Präparative Ergebnisse

1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan-dicarbonyl- η^4 -1,3-dien-wolfram(0)-Komplexe sind photochemisch aus 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan-tetracarbonyl-wolfram(0), $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{dmpe})]$ [8] und den konjugierten Dienen 1,3-Butadien, *E*-1,3-Pentadien, *E,E*-2,4-Hexadien und *E*-2-Methyl-1,3-pentadien in guten Ausbeuten zugänglich.

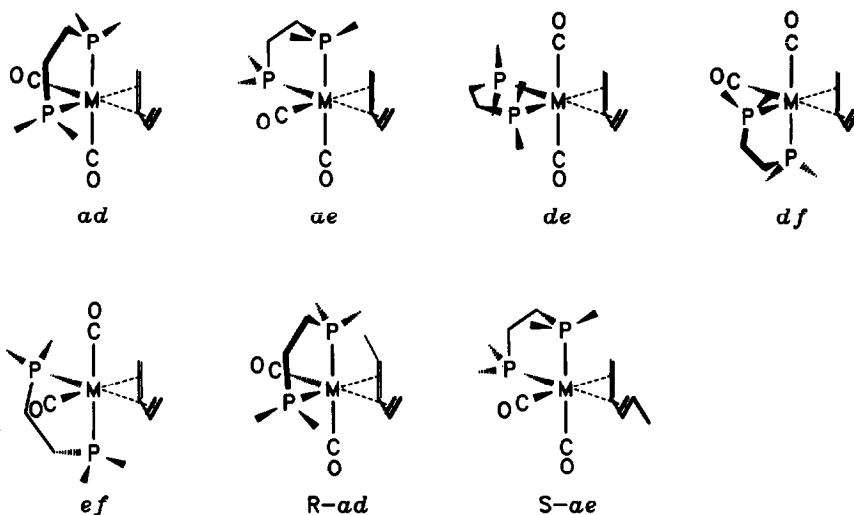


(dien = 1,3-Butadien (1), *E*-1,3-Pentadien (2), *E,E*-2,4-Hexadien (3), *E*-2-Methyl-1,3-pentadien (4))

Die Reinigung der gelben, kristallinen Komplexe erfolgt durch die Umkristallisation aus *n*-Pentan.

Stereochemie

Die Koordinationsphäre der Komplexe 1–4 ist formal oktaedrisch, wenn der Dien-Ligand als zweizählig, formal trigonal bipyramidal, wenn er als einzählig angesehen wird. Werden dem Dien die Positionen *b* und *c* des Koordinationsoktaeders zugewiesen, so können die möglichen Isomeren durch die vom dmpe-Liganden besetzten Stellungen charakterisiert werden [9]. Für **1** und **3** sind *ad*-, *ae*-, *de*-, *df*- und *ef*-Isomere denkbar. *ad* und *ae* sowie *df* und *ef* sind Spiegelbild-Isomere. Durch die unsymmetrischen Dienliganden, die in *R*- oder *S*-Anordnung an Metalle koordiniert werden (Schema 1), verdoppelt sich die Anzahl möglicher Isomere für **2** und **4** auf jeweils zehn.



Schema 1.

IR-Spektren

Die in Toluol aufgenommenen IR-Spektren der Komplexe 1–4 zeigen im Bereich der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen zwei scharfe, etwa gleich große Banden (Experimenteller Teil), was einer angularen $\text{M}(\text{CO})_2$ -Einheit entspricht [10]. Damit sind zum einen *de*-Isomere, zum anderen mehr als ein Enantiomerenpaar unvereinbar.

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

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Komplexe 1–4 bestehen bei tiefen Temperaturen aus vier von ^{183}W - ^{31}P -Satelliten begleitete Linien, die ein AB-Spinsystem bilden. Im Vergleich zum freien dmpc [8] erscheinen die Signale bei tieferen Feldern, was auch an anderen Phosphan-Komplexen beobachtet wird [11]. Die AB-Systeme spiegeln die unterschiedlichen chemischen Umgebungen der beiden Phosphoratome des dmpc -Liganden wider und sind für 1 und 3 mit nur einem der beiden möglichen Enantiomerenpaare *ad*, *ae* bzw. *df*, *ef* nicht jedoch mit dem Diastereomeren *de* vereinbar. Bei sukzessiver Erhöhung der Messtemperatur verbreitern sich die Signale von 1 und 3 und fallen schließlich zu scharfen Singulett mit ausgemittelten ^{183}W -Satelliten zusammen, was einen schnellen Platzwechsel der Phosphoratome anzeigt. Die Aktivierungsparameter der Ligandbewegungen (Tab. 1) wurden durch Vergleich der temperaturabhängigen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren mit berechneten, zeitabhängigen Spektren [12,13] ermittelt.

Auch für die Komplexe 2 und 4 mit unsymmetrischen Dien-Liganden wird jeweils nur ein AB-System mit ^{183}W -Satelliten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erhalten. Die chemischen Verschiebungen und ^{183}W - ^{31}P -Kopplungen entsprechen denen in 1 und 3. Dies erlaubt den Schluß, daß nur eines der vier möglichen Enantiomerenpaare *R-ad/S-ae*, *R-df/S-ef*, *S-ad/R-ae* oder *S-df/R-ef* in Lösung vorliegt. Die Signale sind bis 353 K temperaturunabhängig.

In 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 der Komplexe 1–4 zusammengestellt. Die Kopplungskonstanten sind als Absolutbeträge angegeben. Für $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ -Kopp-

Tabelle 1

³¹P-NMR-Spektroskopische Daten der Komplexe 1–4 in δ ppm rel. H₃PO₄-Kapillare, Kopplungskonstanten in Hz; Messung in Toluol-*d*₈. Freie Aktivierungsenthalpien der Ligandenbewegungen von 1 und 3 bei 293 K in kJ mol⁻¹

Komplex	T (K)	δ(³¹ P)	² J(³¹ P– ³¹ P)	J(¹⁸³ W– ³¹ P)	ΔG [‡]
1	213	19.41	7.4	273	50
		16.06		216	
	313	17.55		246	
2	243	20.07	5.3	278	
		15.53		219	
3	243	19.10	3.5	285	59
		15.18		221	
	353	16.53		252	
4	253	21.30	5.5	273	
		15.54		212	

lungskonstanten in Phosphan-Komplexen wird negatives Vorzeichen diskutiert [14,15], was auch für 1–4 zutreffen könnte.

¹H-NMR-Spektren

Das ¹H-NMR-Spektrum von 1 (Tab. 2) zeigt bei tiefen Temperaturen für den Butadien-Liganden sechs Signale, die anhand der ¹H–¹H-Kopplungen den unter-

Tabelle 2

¹H-NMR-Chemische Verschiebungen in δ ppm rel. i.TMS, J(³¹P–¹H)-Kopplungskonstanten in runden Klammern, Messung in Toluol-*d*₈

Komplex	T (K)	1Z	1E	2	3	4E	4Z	PCH ₃	PCH ₂
1	193	–0.82	1.08	5.32	4.77	1.90	–0.76	1.45(8.7)	1.00
		(11)	(8.4)					1.40(8.7)	
								0.74(8.0)	
							0.63(8.0)		
1	313	–0.87	1.35	4.89	4.89	1.35	–0.87	1.40(8.6)	1.00
		(6.0)						0.87(8.0)	
2	223	–0.90	0.98	5.19	4.60	1.85 ^a	–0.10	1.46(8.5)	1.18
		(10.5)	(10.0)					1.30(8.5)	
								0.75(7.5)	
							0.68(7.5)		
3	223	0.04	1.16 ^a	4.97	4.44	1.79 ^a	0.04	1.54(9.0)	1.04
		(6.0)						1.32(9.0)	
								0.93(7.5)	
							0.74(7.5)		
4	223	–0.78	1.23	2.58 ^a	4.47	1.78 ^a	–0.16	1.40(8.2)	1.16
		(12.2)	(7.4)					1.32(8.2)	
								0.95(7.8)	
							0.80(7.8)		

^a Methyl-Signale.

schiedlichen Positionen zugeordnet werden können. Durch Homo- und Hetero-Entkopplungsexperimente ist diese Zuordnung weiter abgesichert. Die Signale von 1 *Z*-H, 1 *E*-H und 4 *Z*-H sind zusätzlich durch ^{31}P - ^1H -Kopplungen aufgespalten. Die vier Methylgruppen des dmpe-Liganden ergeben jeweils Dubletts. Eine genaue Lokalisierung und Analyse der P-Methylenprotonen-Signale ist nicht möglich. Sie erscheinen als linienreiches Multiplett bei ≈ 1 ppm. Aus der Anzahl der Signale folgt unmittelbar C_1 -Symmetrie für 1. Ein entsprechendes Bild ergeben auch die Spektren von 2–4, die sich lediglich substituentenbedingt von 1 unterscheiden.

Die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe wurden über einen weiten Temperaturbereich aufgenommen. Wie im Falle der ^{31}P -NMR-Spektren sind auch die ^1H -NMR-Spektren von 1 und 3 temperaturabhängig, nicht dagegen die von 2 und 4. Bei Temperaturerhöhung verbreitern sich die Signale von 1 und 3 und fallen paarweise zusammen, was eine gehinderte Ligandbewegung mit einem achiralen Übergangszustand anzeigt. Da während des raschen Austausches die P-Methylgruppen zwei Signale ergeben, kann der Übergangszustand höchstens C_s -Symmetrie besitzen. Die ^1H -NMR-Spektren von 2 und 4 sind temperaturunabhängig.

Die ^{31}P - ^1H -Kopplungen der Dienprotonen ermöglichen Rückschlüsse auf die Stereochemie der Komplexe. Da vor allem die 1 *Z*- und 4 *Z*-Protonensignale grosse ^{31}P - ^1H -Kopplungen zeigen, muß eines der Phosphoratome des dmpe-Liganden die Position *a* besetzen. Weiterhin koppeln 1 *E*-H mit einem Phosphoratom, nicht jedoch 4 *E*-H. Daher sollte 1 *E*-H dem zweiten Phosphoratom des dmpe-Liganden näher als 4 *E*-H benachbart sein. Dies beweist, daß 1 und 3 als *ad/ae*-, 2 und 4 als *R-ad*- und *S-ae*-Enantiomerenpaare vorliegen.

Tabelle 3

^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen in δ ppm rel.i.TMS; $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten in runden Klammern (Hz), Messung in Toluol- d_8

Komplex	<i>T</i> (K)	1	2	3	4	PCH ₃	PCH ₂	CO
1	203	38.38	82.93	68.22	32.02	21.75(18.4) 19.73(31.6) 18.37(27.6) 14.39(23.2)	31.51(48.1) 29.51(40.6)	230.72(25.2, 6.0) 227.34(14.0, 6.0)
	323	33.73	75.58	75.58	33.73	19.35(26.3) 17.56(23.7)	31.44(45.8)	229.19
2	203	37.71	79.84	73.99	44.13 20.49 ^a	20.85(20.4) 19.81(23.7) 17.18(26.2) 13.95(23.5)	31.37(28.9, 19.2) 29.56(28.2, 16.6)	229.67(16.0) 227.42(10.0)
	3	203	55.40 22.79 ^a	86.71	69.46	43.25 22.15 ^a	19.20(18.5) 16.41(27.8) 15.84(26.8) 13.47(20.7)	31.05(27.5, 17.9) 29.95(29.0, 17.4)
4	203	43.30	97.55 25.78 ^a	77.06	41.09 20.83 ^a	20.59(19.0) 20.18(19.4) 16.86(27.0) 13.23(21.5)	31.05(27.5, 17.9) 29.95(27.4, 16.7)	231.61(14.0, 10.0) 227.94(8.2)

^a Methyl-Signale.

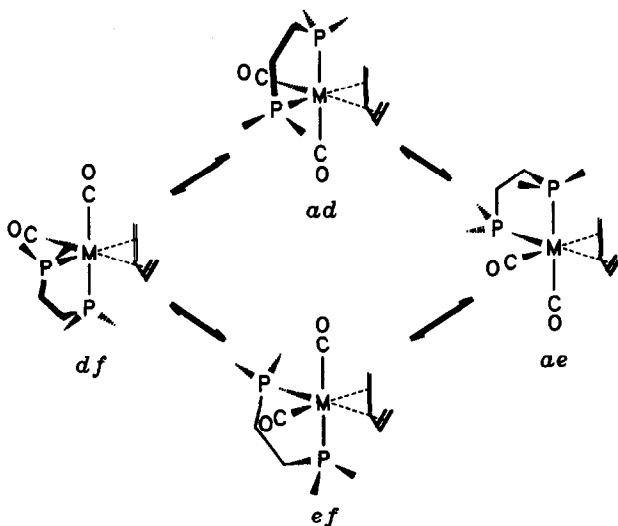
¹³C-NMR-Spektren

Die ¹³C-NMR-Spektren der Komplexe 1–4 (Tab. 3) untermauern die aus den ³¹P- und ¹H-NMR-Spektren gewonnenen stereochemischen Vorstellungen. Die Zuordnung der Signale basiert auf Off-Resonance- und selektiver ¹H-Entkoppelung. Die Signale der olefinischen C-Atome sind im Vergleich zu den freien Dienen wie erwartet nach höheren Feldern verschoben [16]. Wiederum sind die Signale von 1 und 3 temperaturabhängig, ein befriedigendes Hochtemperaturgrenzspektrum von 3 konnte allerdings nicht erhalten werden. Das paarweise Zusammenfallen der ¹³C-NMR-Signale ist jedoch für 1 und 3 klar zu erkennen.

Bei tiefen Temperaturen ergeben die Dienliganden ebensoviele Signale wie sie Kohlenstoffatome enthalten. Der dmpe-Ligand liefert vier Methyl- und zwei Methylen-signale und die CO-Liganden zwei Signale. Die dmpe-Signale sind durch Kopplung mit einem, die CO-Signale durch Kopplung mit zwei ³¹P-Atomen aufgespalten. Die Größe der ³¹P–¹³C-Kopplung zeigt die stereochemisch bedingte unterschiedliche relative Position von CO-Ligand und koppelndem P-Atom an.

Diskussion

Aus den IR- sowie den ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Tiefemperaturgrenzspektren können sichere Rückschlüsse auf die Konfiguration der Komplexe 1–4 gezogen werden. Je zwei $\nu(\text{CO})$ -Absorptionbanden in den IR-Spektren beweisen angulare $\text{W}(\text{CO})_2$ -Fragmente. Die NMR-spektroskopischen Daten zeigen, daß sich die beiden Phosphoratome des dmpe-Liganden in zwei unterschiedlichen chemischen Umgebungen befinden. Damit ist die *de*-Konfiguration mit *trans*-ständigen CO-Liganden und lokaler C_{2v} -Symmetrie des $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{dmpe})]$ -Fragments auszuschließen. An den ³¹P–¹H-Kopplungskonstanten der Dien-Signale ist zu erkennen, daß 1 und 3 als *ad/ae* und 2 und 4 als *R-ad/S-ae* Enantiomerenpaare vorliegen.



Schema 2.

Die temperaturabhängigen NMR-Spektren von **1** und **3** sind mit einer gehinderten intramolekularen Ligandenbewegung zu erklären, durch die die *ad/ae*-Enantiomeren ineinander umgewandelt werden.

An $[\text{M}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n(\eta^4\text{-}1,3\text{-dien})]$ -Komplexen wurden zwei unterschiedliche Ligandbewegungen nachgewiesen [9]. Zum einen die Rotation des Dien-Liganden relativ zu dem $[\text{M}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n]$ -Fragment, zum anderen ein Platzwechsel der CO-Liganden innerhalb des $[\text{M}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n]$ -Fragmentes. Die Aktivierungsenergie der erstgenannten Bewegung ist deutlich niedriger als die der letztgenannten. Ausgehend von einer formal oktaedrischen Koordinationssphäre werden trigonal-prismatische Übergangszustände durchlaufen. Bei Zugrundelegung einer formal trigonal bipyramidalen Koordinationssphäre entsprechen die beiden Ligandbewegungen der Berry-Pseudorotation [17,18] und dem Turnstile-Mechanismus [19], wobei der Dien-Ligand allein oder mit einem der anderen Liganden als Angelpunkt fungiert (Schema 2).

Die spektroskopisch beobachtete *ad/ae*-Enantiomerisierung kann sowohl durch Rotation des Dienliganden relative zum $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{dmpe})]$ -Fragment oder durch Ligandbewegungen innerhalb des $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{dmpe})]$ -Fragmentes erfolgen. Die Aktivierungsbarrieren von 50 und 59 kJ mol^{-1} sprechen eher für eine Dienrotation als für einen Ligandenaustausch im $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{dmpe})]$ -Fragment. Bei einer 360° -Rotation des Dienliganden werden auch die *df/ef*-Enantiomeren als Intermediate durchlaufen. Allerdings ist deren Population so klein, daß ein experimenteller Nachweis nennenswerter Mengen nicht möglich ist. Im Vergleich mit den entsprechenden $[\text{W}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_2(\eta^4\text{-dien})]$ -Komplexen [7] sind die freien Aktivierungsenthalpien der Ligandbewegung in **1** und **3** leicht abgesenkt. Für Ligandbewegungen mit einem Metallacyclopenten als Übergangszustand, wie sie an Dien-Komplexen der frühen Übergangsmetalle auftreten [20], gibt es keinerlei Hinweise.

Die *ad/ae*-Enantiomerisierung von **3** erfordert eine deutlich größere Aktivierungsenergie als von **1**, was auf sterische Wechselwirkungen zwischen den *E*-ständigen Methylgruppen des 2,4-Hexadiens und dem dmpe-Liganden in den Übergangszuständen zurückzuführen ist. Sterische Wechselwirkungen sind auch mit Sicherheit der Grund, weswegen **2** und **4** jeweils bevorzugt nur ein Enantiomerenpaar bilden. Zwei Faktoren bestimmen, welches Enantiomerenpaar energetisch bevorzugt wird. Zum einen wird generell bei Komplexen mit acyclischen Dienen ein sperriger Donorligand stets die *a*-Position einnehmen. Zum anderen wird die unmittelbare Nachbarschaft von *E*-ständigen Methylgruppen und Donorliganden vermieden. Die Population der anderen möglichen Isomeren von **2** und **4** ist so klein, daß eine Isomerisierung nicht nachgewiesen werden kann.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutzatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren mit Natrium/Benzophenon bzw. Phosphorpentoxid absolutiert und mit Stickstoff gesättigt. Die Reaktionslösungen wurden mit einer Hg-Tauchlampe (TQ 150, Original Hanau Heraeus Quarzlampen GmbH) in einer Duranglas-Apparatur bestrahlt. NMR-Spektren: Puls-FT-NMR-Spektrometer WP 200 (Bruker, Karlsruhe), bei 50.28 (^{13}C), 81.011 (^{31}P) und 200 MHz (^1H). IR:

Spektrophotometer 1430 (Perkin-Elmer). CH-Analysen: Microanalyser 240 (Perkin-Elmer).

1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan-tetracarbonyl-wolfram(0), $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{dmpe})]$ wurde durch Umsetzung von Tetracarbonyl-bis(piperidin)wolfram(0) [21] mit 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan hergestellt.

1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan-dicarbonyl- η^4 -dien-wolfram(0)-Komplexe

Eine Lösung von 400 mg (0,90 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{dmpe})]$ und 0.5 ml Dien (1,3-Butadien, *E*-1,3-Pentadien, *E,E*-2,4-Hexadien und *E*-2-Methyl-1,3-pentadien) in 70 ml Toluol wird bei 253 K bestrahlt und das Fortschreiten der Reaktion an der Abnahme der Carbonylbanden des Ausgangskomplexes IR-spektroskopisch verfolgt. Die Bestrahlung wird abgebrochen, wenn der Ausgangs-Komplex verbraucht ist. Das Lösungsmittel wird bei 258 K i. Vak. entfernt und der Rückstand in 20 ml *n*-Pentan gelöst, filtriert und auf 195 K abgekühlt. Die $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{dmpe})(\eta^4\text{-dien})]$ -Komplexe scheiden sich als gelbe Kristalle ab, die im Hochvakuum bei 273 K getrocknet werden.

1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan- η^4 -1,3-butadien-dicarbonyl-wolfram(0) (1). Bestrahlungsdauer 1 h. Ausbeute 295 mg (74% bez. auf $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{dmpe})]$). Gef.: C, 32.8; H, 5.02. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{P}_2\text{W}$ (444.10) ber.: C, 32.46; H, 4.99%. IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$ 1906, 1822 cm^{-1} , $k = 1403$ N/m.

1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan-dicarbonyl- η^4 -E-1,3-pentadien-wolfram(0) (2). Bestrahlungsdauer 3 h. Ausbeute 330 mg (80% bez. auf $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{dmpe})]$). Gef.: C, 34.4; H, 5.30. $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{P}_2\text{W}$ (458.13) ber.: C, 34.08; H, 5.28%. IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$ 1900, 1822 cm^{-1} , $k = 1399$ N/m.

1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan-dicarbonyl- η^4 -E,E-2,4-hexadien-wolfram(0) (3). Bestrahlungsdauer 2 h. Ausbeute 265 mg (63% bez. auf $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{dmpe})]$). Gef.: C, 35.8; H, 5.59. $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{P}_2\text{W}$ (472.16) ber.: C, 35.6; H, 5.55%. IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$ 1890, 1815 cm^{-1} , $k = 1386$ N/m.

1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan-dicarbonyl- η^4 -E-2-methyl-1,3-pentadien-wolfram(0) (4). Bestrahlungsdauer 2 h. Ausbeute 245 mg (58% bez. auf $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{dmpe})]$). Gef.: C, 35.9; H, 5.60. $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{P}_2\text{W}$ (472.16) ber.: C, 35.6; H, 5.55%. IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$ 1898, 1828 cm^{-1} , $k = 1396$ N/m.

Dank

Für die Unterstützung unserer Untersuchungen sind wir der Volkswagenstiftung, TÜBİTAK (TBAG-788) und METU (AFP 87-01-03-08) zu sehr großem Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 C.G. Kreiter, M. Kotzian, S. Özkar und I. Abu-Mour, J. Organomet. Chem., 431 (1992) 159.
- 2 M. Kotzian, C.G. Kreiter und S. Özkar, J. Organomet. Chem., 229 (1982) 29.
- 3 M. Kotzian, C.G. Kreiter, G. Michael und S. Özkar, Chem. Ber., 116 (1983) 3637.
- 4 S. Özkar und C.G. Kreiter, J. Organomet. Chem., 303 (1986) 367.
- 5 C.G. Kreiter, M. Kotzian, U. Schubert, R. Bau und M.A. Bruck, Z. Naturforsch., Teil B, 39 (1984) 1553.
- 6 M. Kotzian und C.G. Kreiter, J. Organomet. Chem., 289 (1985) 295.
- 7 S. Özkar und C.G. Kreiter, J. Organomet. Chem., 256 (1983) 57.

- 8 J.A. Connor, J.P. Day, E.M. Jones und G.K. McEwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 354.
- 9 C.G. Kreiter, *Adv. Organomet. Chem.*, 26 (1986) 297.
- 10 P.S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, London, 1975.
- 11 R. Mathieu, M. Lenzi und R. Poilblanc, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2030.
- 12 G. Binsch und H. Kessler, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 445; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 411.
- 13 G. Binsch und D.A. Kleier, *The Computation of Complex Exchange Broadened NMR Spectra*, Program 140, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University (1969); D.A. Kleier und G. Binsch, *J. Magn. Reson.*, 3 (1970) 146.
- 14 M.H. Chisholm und S. Godleski, *Progr. Inorg. Chem.*, 20 (1976) 299.
- 15 R.D. Bertrand, F.B. Ogilvie und J.G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1908.
- 16 M.H. Chisholm, H.C. Clark, L.A. Manzer und J.B. Stothers, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5087.
- 17 R.S. Berry, *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) 933.
- 18 E.L. Muetterties, *Acc. Chem. Res.*, 3 (1970) 266.
- 19 I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie und F. Ramirez, *Acc. Chem. Res.*, 4 (1971) 288.
- 20 G. Erker, J. Wicker, K. Emgel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich und C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6344.
- 21 D.J. Darensbourg und R.L. Kump, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2680.