

GEHINDERTE LIGANDBEWEGUNGEN IN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

XVII *. OKTAEDRISCHE WOLFRAMKOMPLEXE MIT UNSYMMETRISCHEN OLEFINLIGANDEN

ULRICH KOEMM und CORNELIUS G. KREITER *

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

(Eingegangen den 8. Juni 1982)

Summary

Irradiation of $W(CO)_4[P(CH_3)_3]_2$ (OC-6-22) in THF yields $W(CO)_3[P(CH_3)_3]_2$ -(THF) (OC-6-32) which was treated in situ with nine unsymmetrically substituted olefins (I–IX) with formyl, acetyl or carbomethoxy groups. With methylacrylate (V) the corresponding $W(CO)_3[P(CH_3)_3]_2(CH_2=CHCOOCH_3)$ (OC-6-32) (VA) was isolated. The other olefins form directly $W(CO)_3[P(CH_3)_3]_2$ (olefin) (OC-6-13) complexes (IB–IVB, VIB–IXB). VA isomerizes thermally to $W(CO)_3[P(CH_3)_3]_2(CH_2=CHCOOCH_3)$ (OC-6-13) (VB). The activation parameters of the hindered olefin rotation in the complexes IB–IXB were determined from their temperature dependent $^{31}P\{^1H\}$ NMR spectra. The free activation energies of the olefin rotation correlate linearly with the average C–O force constants.

Zusammenfassung

Die Bestrahlung von $W(CO)_4[P(CH_3)_3]_2$ (OC-6-22) in THF ergibt $W(CO)_3$ - $[P(CH_3)_3]_2$ (THF) (OC-6-32), welches mit neun unsymmetrisch mit Formyl-, Acetyl- oder Carbomethoxygruppen substituierten Olefinen (I–IX) in situ umgesetzt wurde. Mit Acrylsäuremethylester (V) lässt sich das korrespondierende $W(CO)_3$ - $[P(CH_3)_3]_2(CH_2=CHCOOCH_3)$ (OC-6-32) (VA) isolieren. Die anderen Olefine bilden direkt $W(CO)_3[P(CH_3)_3]_2$ (olefin)-Komplexe (OC-6-13) (IB–IVB, VIB–IXB). VA isomerisiert thermisch zu $W(CO)_3[P(CH_3)_3]_2(CH_2=CHCOOCH_3)$ (OC-6-13) (VB). Die Aktivierungsparameter der gehinderten Olefinrotation in den Komplexen IB–IXB wurden anhand deren temperaturabhängigen $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren bestimmt. Die freien Aktivierungsenergien der Olefinrotation korrelieren linear mit den mittleren C–O-Kraftkonstanten.

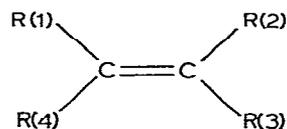
* XVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

Einleitung

Für die Koordination von Olefinen an Metalle gibt es allgemein akzeptierte Bindungsmodelle [2–4] sowie theoretische Berechnungen hierzu [5–9]. Danach kann ein deutlicher Einfluss von Substituenten am Olefin und von den anderen Liganden im Komplex auf die Olefinrotation erwartet werden. Zum genaueren Studium dieser Einflüsse haben wir eine Reihe oktaedrischer Olefinkomplexe der Zusammensetzung $W(CO)_3[P(CH_3)_3]_2(\text{olefin})$ (OC-6-13) mit unsymmetrisch substituierten Olefin-Liganden dargestellt und D-NMR-spektroskopisch untersucht. Wie bereits gezeigt, eignen sich Komplexe dieses Typs [10] für ein solches Vorhaben, da sie meist ausreichende thermische Stabilität und günstige Löseeigenschaften besitzen. Ferner sind die $P(CH_3)_3$ -Liganden hervorragende 1H - und ^{31}P -NMR-Sonden um die Olefinrotation unsymmetrisch bzw. geminal substituiertes Olefin nachzuweisen.

Präparative Ergebnisse

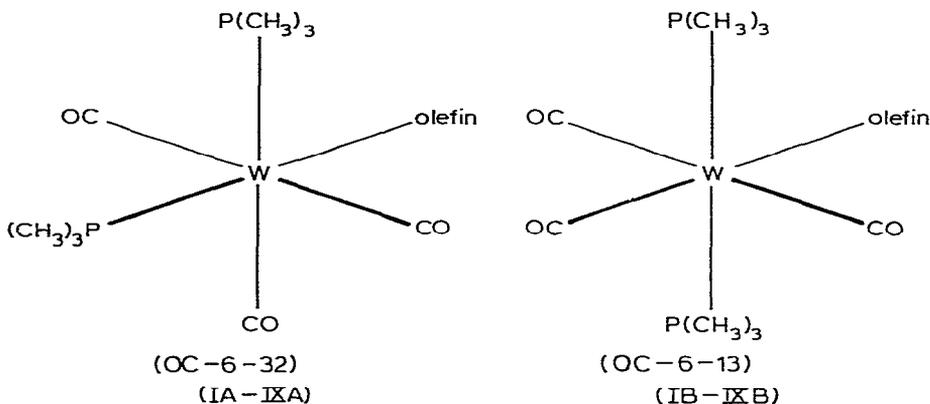
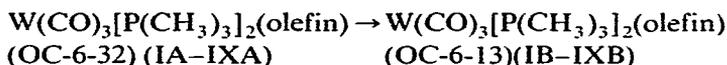
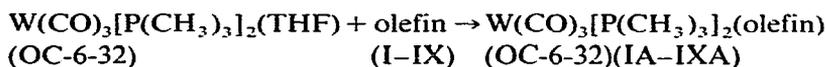
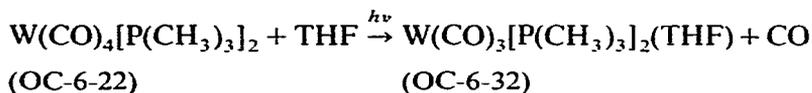
Die Darstellung von $W(CO)_3[P(CH_3)_3]_2(\text{olefin})$ -Komplexen (OC-6-13) erfolgt aus $W(CO)_4[P(CH_3)_3]_2$ (OC-6-22) über das photochemisch erzeugte $W(CO)_3[P(CH_3)_3]_2(THF)$ (OC-6-32) im Dunkeln mit folgenden substituierten Ethylenen (I–IX):



R(1)	R(2)	R(3)	R(4)	Olefin	
H	H	H	CHO	Acrolein	(I)
H	H	H	COCH ₃	Methylvinylketon	(II)
H	CH ₃	H	CHO	Crotonaldehyd	(III)
H	C ₆ H ₅	H	CHO	Zimtaldehyd	(IV)
H	H	H	COOCH ₃	Acrylsäuremethylester	(V)
H	CH ₃	COOCH ₃	H	Methacrylsäuremethylester	(VI)
H	COOCH ₃	CH ₃	COOCH ₃	Methylfumarsäuredimethylester	(VII)
H	COOCH ₃	F	COOCH ₃	Fluorfumarsäuredimethylester	(VIII)
H	COOCH ₃	Cl	COOCH ₃	Chlorfumarsäuredimethylester	(IX)

Die Olefine I–IV und VI–IX bilden unmittelbar die entsprechenden Wolfram-Komplexe mit den CO-Liganden in meridionaler- und den $P(CH_3)_3$ -Liganden in *trans*-Position, obwohl von $W(CO)_4[P(CH_3)_3]_2$ (OC-6-22) [11] mit *cis*-ständigen Phosphin-Liganden ausgegangen wird. Mit V fällt dagegen ein Gemisch von $W(CO)_3[P(CH_3)_3]_2(\text{olefin})$ -Komplexen, (OC-6-32) (VA) und (OC-6-13) (VB) an.

Da sich VA thermisch leicht in VB umlagert liegt des Schluss nahe, dass die Bestrahlung von $W(CO)_4[P(CH_3)_3]_2$ (OC-6-22) in THF $W(CO)_3[P(CH_3)_3]_2(THF)$ (OC-6-32) liefert, und in diesem der THF-Ligand durch Olefine leicht ersetzt wird. Die thermische Stabilität von $W(CO)_3[P(CH_3)_3]_2(\text{olefin})$ (OC-6-32) ist mit Ausnahme des Acrylsäuremethylester-Komplexes (VB) für eine Isolierung nicht ausreichend; es erfolgt bereits bei Raumtemperatur die Umlagerung in $W(CO)_3[P(CH_3)_3]_2(\text{olefin})$ (OC-6-13).



IR-Spektren

Die CO-Streckschwingungen von VA und IB-IXB (Tab. 1) geben eindeutige Hinweise auf die Struktur der W(CO)_3 -Reste. Man findet stets 3 Banden, deren

(Fortsetzung s. S. 33)

TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ -ABSORPTIONSBANDEN (cm^{-1}) UND CO-KRAFTKONSTANTEN (N m^{-1}) VON $\text{W(CO)}_3[\text{P(CH}_3)_3]_2(\text{olefin})$ -KOMPLEXEN (Messungen an n-Hexan-Lösungen)

Komplex	$\nu(\text{CO})$ -Schwingungen			CO-Kraftkonstanten			
	A'(1)	A'(2)	A''	k_1	k_2	k_i	\bar{k}
VA	1990.	1902.	1875.	1415.	1532.	56.	1493.
	A ₁ (1)	A ₁ (2)	B ₁				
IB	1993.	1909.	1878.	1417.	1541.	59.	1500.
IIB	1989.	1905.	1870.	1403.	1536.	62.	1492.
IIIB	1989.	1903.	1874.	1412.	1533.	57.	1493.
IVB	1992.	1909.	1876.	1413.	1541.	60.	1498.
VB	1995.	1902.	1875.	1416.	1536.	58.	1496.
VIB	1990.	1899.	1877.	1421.	1529.	53.	1493.
VIIIB	2000.	1906.	1886.	1436.	1541.	52.	1506.
VIIIB	2008.	1925.	1895.	1443.	1566.	58.	1525.
IXB	2015.	1927.	1892.	1437.	1574.	64.	1528.

TABELLE 2

¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE VA UND IB-VIII B IN TOLUOL-d₆ UND VON IXB IN ACETON-d₆ BEI VERSCHIEDENEN MESSTEMPERATUREN (Chemische Verschiebungen in δ ppm rel. TMS, Kopplungskonstanten in Hz. In Klammern Position der Protonen und Reste, Signalformen (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett) und relative Intensitäten; Positionen der in Spin-Spin-Wechselwirkung stehenden Protonen und Reste, H = Hochtemperaturgrenzspektrum, T = Tieftemperaturgrenzspektrum)

	=C< H	R	P(CH ₃) ₃	J(¹ H- ¹ H)	² J(³ P- ¹ H)	³ J(³ P- ¹ H)	T(K)
VA	3,00(1,m,1)	3,51(4,s,3)	0,69(d,9)	8,7 (1,2)	6,9	6,5; 4,1	253
	2,35(2,m,1)		1,09(d,9)	11,6 (1,3)	7,3	8,4; 1,5	H
	3,30(3,m,1)			1,5 (2,3)		6,8; 0,2	
IB	3,24(1,m,1)	8,18(4,d,1)	1,32(d,18)	8,05(1,2)	8,1	1,8	253
	1,99(2,m,1)			9,95(1,3)		4,2	H
	1,58(3,m,1)			8,1 (1,4)		2,9	
IIIB	3,28(1,m,1)	8,23(4,d,1)	1,09(d,9)	2,7 (2,3)	~ 8	"	193
	1,93(2,m,1)		1,36(d,9)	8,1 (1,2)	~ 8		T
	1,49(3,m,1)			9,5 (1,3)			
IIIB	3,33(1,m,1)	1,81(4,s,3)	1,41(d,18)	8,1 (1,4)	~ 8	"	233
	2,40(2,m,1)			8,4 (1,2)			H
	2,79(3,m,1)			11,6 (1,3)			
IIIB	3,19(1,m,1)	1,78(2,m,3)	1,20(d,9)	1,7 (2,3)	8,6	-	243
	2,18(3,m,2)	8,10(4,d,1)	1,40(2,9)	9,36(1,3)	8,6	± 7,0/± 2,5	T
				8,04(1,4)			
				6,06(2,3)			

IVB	3.79(1,m,1)	6.98(2,m,5)	1.08(d,9)	9.75(1,3)	8.1	$\mp 7.1/\pm 2.4$	223
V	3.17(3,m,1)	8.25(4,d,1)	1.36(d,9)	7.6 (1,4)	8.5	$\mp 7.5/\pm 2.6$	T
VB	2.93(1,m,1)	3.47(2,s,3)	1.35(d,18)	8.8 (1,2)	8.1	2.3	253
	1.97(2,m,1)			10,4 (1,3)		4.1	H
	2.43(3,m,1)			1.7 (2,3)		2.9	
VIB	2.76(1,m,1)	2.18(2,t,3)	1.36(d,18)	1.5 (1,4)	8.5	3.2; 1.4	254
	2.08(4,m,1)	3.47(3,s,3)					H
	2.76(1,m,1)	2.25(2,d,d,3)	1.19(d,9)	1.5 (1,4)	8.5	$\mp 8.4/\pm 2.0$	203
	2.02(4,m,1)	3.46(3,s,3)	1.43(d,9)		8.5	$\mp 2.5/\pm 0.5$	T
VII B	3.66(1,t,1)	3.46(2,s,3)	1.50(d,18)		8.6	3.6	353
		2.48(3,t,3)				1.7	H
		3.47(4,s,3)					
	3.65(1,m,1)	3.40(2,s,3)	1.35(d,9)		8.5	$\mp 9.5/\pm 2.5$	243
		2.60(3,m,3)	1.37(d,9)		8.7	$\mp 3.7/\pm 0.5$	T
		3.42(4,s,3)					
VIII B	3.18(1,m,1) ^{b)}	3.47(2,s,3)	1.53(d,18)		8.8	3.5	383
		3.52(4,s,3)					H
	3.20(1,m,1) ^{b)}	3.41(2,s,3)	1.40(d,9)		8.5	$\mp 8.0/\pm 2.8$	283
		3.47(4,s,3)	1.47(d,9)		9.1		T
IX B	3.27(1,m,1)	3.64(2,s,3)	1.78(d,9)		8.9	$\mp 8.4/\pm 2.4$	291
		3.66(4,s,3)	1.82(d,9)		8.9		T

^{a)} Die Kopplungskonstanten konnten wegen der temperaturbedingten Linienverbreiterung nicht ermittelt werden. ^{b)} $J(^{19}\text{F}-^1\text{H})$ 9.85 Hz.

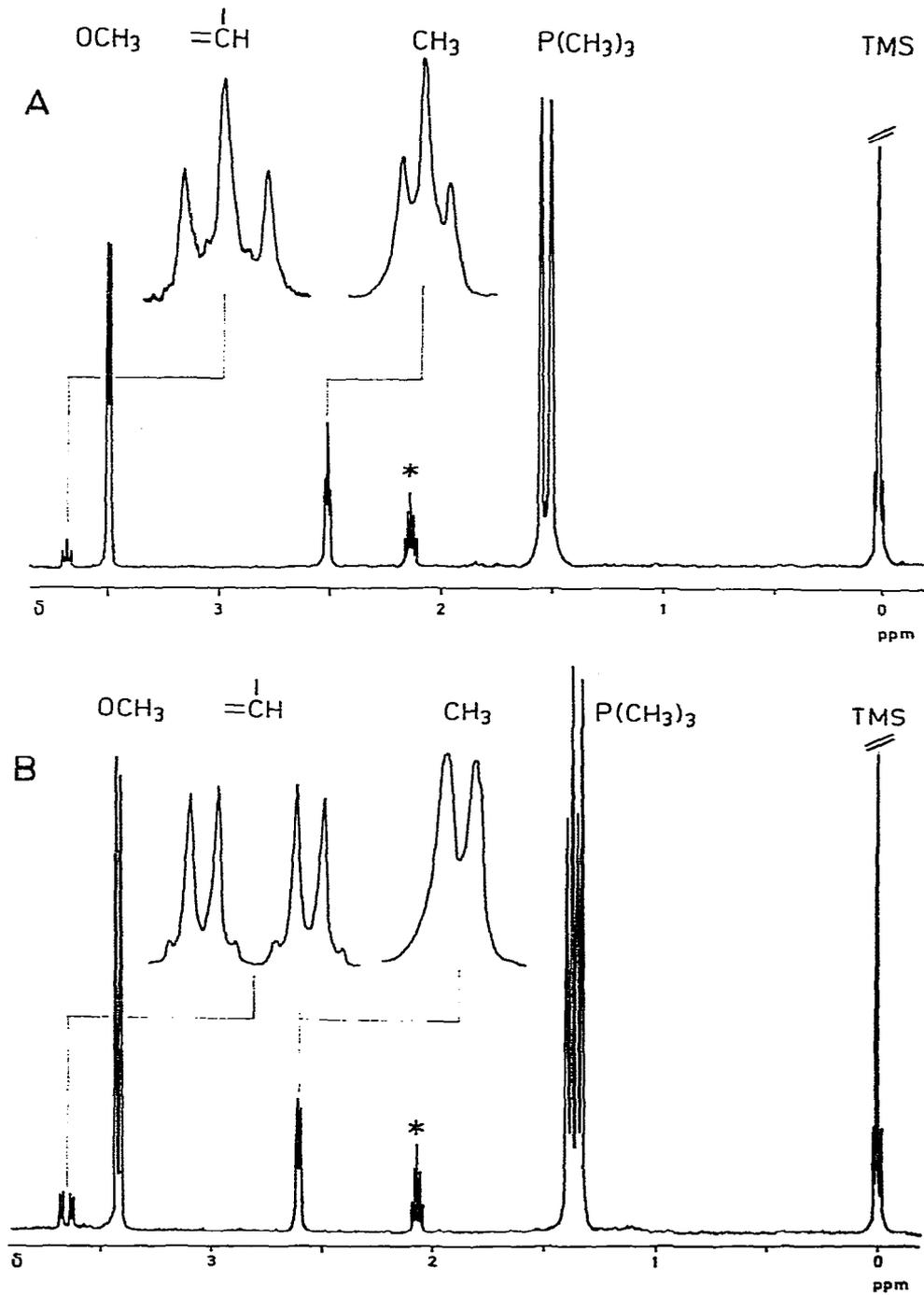


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Tricarbonyl-methylfumarsäuredimethylester-bis(trimethylphosphan)-wolfram(0) (OC-6-13) VIII B in $\text{Toluol-}d_6$. A, Messtemperatur 353 K; B, Messtemperatur 243 K.

Intensitätsverhältnis nur mit meridionalen $W(CO)_3$ -Gruppen zu vereinbaren ist. Der Berechnung der CO-Kraftkonstanten werden lokale C_x - bzw. C_{2v} -Symmetrie zugrundegelegt [12] (Tab. 1).

Die ermittelten Kraftkonstanten k geben bei ansonsten gleichen Koordinations-sphären das Donor-Akzeptor-Verhältnis der Olefinliganden I–IX wider.

1H -NMR-Spektren

Die Komplexe VA und IB–IXB ergeben gut interpretierbare, temperaturabhängige 1H -NMR-Spektren. In Tab. 2 sind die 1H -NMR-Parameter der Hoch- und Tieftemperaturgrenzspektren angegeben. Vereinzelt konnten die Hoch- bzw. Tieftemperaturgrenzspektren nicht erreicht werden, da die thermische Stabilität der Verbindungen oder deren Löslichkeit bei tiefen Temperaturen für NMR-spektroskopische Untersuchungen nicht ausreicht.

Den D-NMR-Spektren von IB–IXB ist gemeinsam, dass das Resonanzsignal der *P*-Methylgruppen (im Hochtemperaturgrenzspektrum Dublettstruktur) beim Abkühlen in zwei Dubletts aufspaltet. VB besitzt dagegen schon bei rascher Olefinrotation zwei chemisch unterscheidbare *P*-Methylgruppen. Die Signalformen der olefinischen Protonen sind temperaturabhängig. So beobachtet man für IIIB, IVB, VIB oder VIIIB bei tiefen Temperaturen AM-Multipletts von AMXY-Systemen, die sich bei hohen Temperaturen in AMX_2 -Systeme umwandeln. Bei VIIIB und IXB ändert sich das Spinsystem der Olefinprotonen von AXY (tiefe Temperaturen) nach AX_2 (hohe Temperaturen) (Fig. 1). Ansonsten zeigen Substituenten der Olefinliganden, die nicht mit den Phosphoratomen koppeln, keine Temperaturabhängigkeit.

TABELLE 3

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR-DATEN VON VA, IB, IIIB–VB UND VIIIB–VIIIIB IN TOLUOL- d_8 (Chemische Verschiebungen in δ ppm, rel. H_3PO_4 extern (283 K), Kopplungskonstanten in Hz)

Komplex	$\delta(^{31}P)$	$^1J(^{183}W-^{31}P)$	$^2J(^{31}P-^{31}P)$	T(K)
VA	–37.82 –38.82		22.7	253
IB	–43.52 –43.94 –44.21	233.9 231.7 233.9	< 1.0	233 183
IIIB	–31.0 –29.18 –33.01	239.7 230.2	4.4	353 213
IVB	–32.83 –31.22 –32.09	233.1 218.4 245.4	< 1.0	323 223
VB	–32.48 –31.78 –31.93	233.0	< 1.0	273 203
VIIIB	–30.94 –34.67	213.7 234.9	4.2	243
VIIIIB	–20.64 –21.07 –21.20	216.0 224.0	4.4	370 260

Das Gleiche gilt für die Signale olefinischer Protonen in den $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren.

Es gelang nicht, von VA oder VB ^1H -NMR-Tieftemperaturgrenzspektren zu erhalten. Die Aktivierungsenergie für die Olefinrotation ist in beiden Fällen zu gering. Erwärmt man jedoch eine Probelösung von VA, so lässt sich die Umlagerung in VB NMR-spektroskopisch verfolgen.

^{31}P -NMR-Spektren

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -D-NMR-Spektren von IB–IXB erleichtern aufgrund ihrer einfachen Struktur die Bestimmung der Aktivierungsparameter der Olefinrotation. In Analogie zum Verhalten der *P*-Methylsignale in den ^1H -NMR-Spektren besteht das Tieftemperatur- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aus zwei Signalen, das Hochtemperaturgrenzspektrum aus einer Linie. Die beiden chemisch verschiedenen P-Atome von IB–IXB koppeln nur schwach miteinander, was mit der *trans*-Stellung der Phosphinliganden im Einklang ist. Im Gegensatz dazu zeigt VA schon bei hohen Temperaturen zwei chemisch und magnetisch unterscheidbare P-Atome, die stark miteinander koppeln (*cis*-Kopplung).

Eine Übersicht über die erhaltenen ^{31}P -NMR-Daten gibt Tab. 3.

Diskussion

Die Stereochemie von Olefin-Komplexen ist durch zwei Gegebenheiten bestimmt:

1. Die Molekülebene des Olefins verliert durch die Koordination an das Zentralmetall ihre Eigenschaft als Spiegelebene. Olefine, die in freiem Zustand diese Spiegelebene als einziges Symmetrieelement besitzen, bilden enantiomere Komplexe. 2. Ein Olefinligand kann in bestimmten Vorzugsorientierungen fixiert sein [13], aber auch rasch um die Metall–Olefin-Bindung rotieren [14,15].

Die Symmetrie des Olefinliganden und des Komplexfragments bestimmen die Gesamtsymmetrie eines Komplexes, wobei immer nur die gemeinsamen Symmetrieelemente erhalten bleiben. Ein Olefinligand wie V hat lokale C_1 -Symmetrie, das Komplexfragment $\text{W}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ (OC-6-13) C_{2v} -Symmetrie. Ist das koordinierte Olefin in einer beliebigen Orientierung im Komplex fixiert, so gehört dieser der Punktgruppe C_1 an.

Rasche Rotation des Olefinliganden reduziert die wechselseitige Symmetriebeeinflussung von Olefin- und Komplexfragment, denn die beiden Molekülteile rotieren gegeneinander um eine C_∞ -Achse. Die C_1 -Symmetrie des Olefinliganden ist unabhängig von der Olefinrotation, weswegen Olefinsubstituenten, die nicht wenigstens mit einem Atom des Komplexfragments koppeln, keine temperaturabhängigen NMR-Signale zeigen. Das Komplexfragment besitzt bei rascher Olefinrotation C_{2v} -Symmetrie.

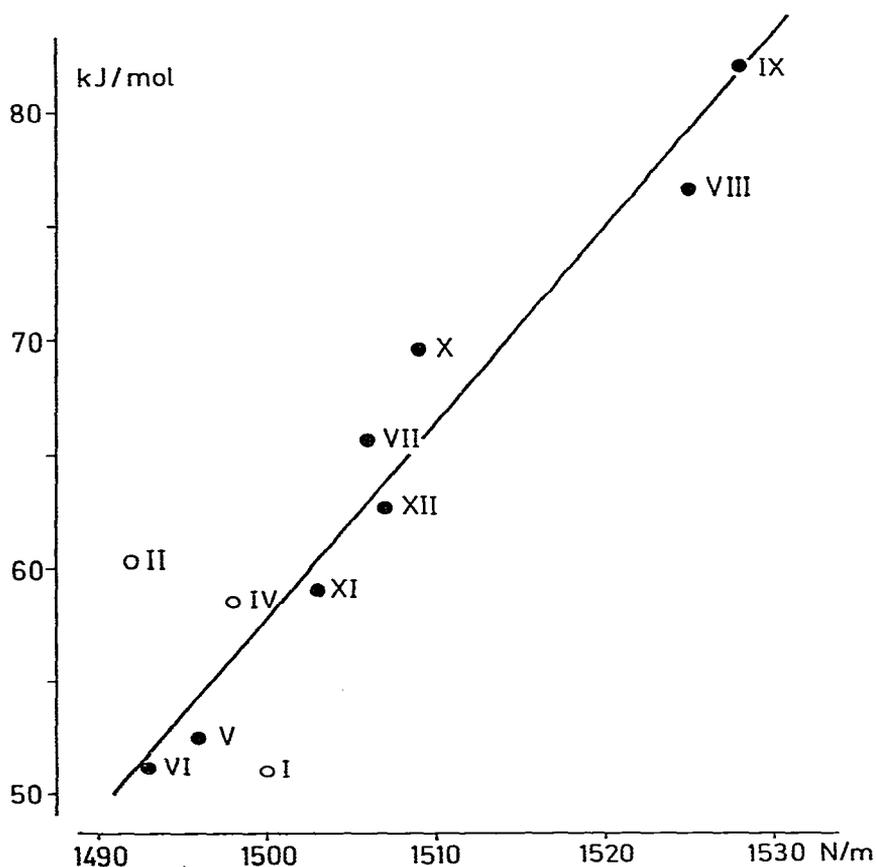
Der scheinbare Symmetriewechsel in Abhängigkeit von der Olefinbewegung bedingt die Temperaturabhängigkeit der NMR-Signale von Komplexliganden, z. B. von den beiden Trimethylphosphanliganden.

Über die Vorzugsorientierung von Olefinliganden mit C_1 -Symmetrie im Komplex liefern die NMR-Tieftemperaturgrenzspektren naturgemäss keine Aussagen. In Analogie zu den Ergebnissen der an $\text{W}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ (olefin)-Komplexen (OC-6-13) mit den Olefinliganden Fumarsäuredimethylester (XB), Malonsäuredimethylester (XIB) oder Methylenmalonsäuredimethylester (XIIB) [10] kann jedoch eine

TABELLE 4

 AKTIVIERUNGSPARAMETER DER OLEFINROTATION IN $W(CO)_3[P(CH_3)_3]_2(\text{olefin})$ -KOMPLEXEN (OC-6-13)

Komplex	ΔG_{303}^\ddagger (kJ/mol)	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	$-\Delta S^\ddagger$ (J/mol K)	E^a (kJ/mol)	$\log A$
IB	51.0	28.6	74	30.3	9.2
IIIB	60.3	46.3	46	48.8	10.8
IVB	58.5	34.2	80	36.2	8.9
VB	52.5	34.7	59	36.7	10.1
VIB	51.2	39.3	39	41.3	11.1
VIIB	65.6	56.7	29	59.2	11.7
VIIIB	76.7	63.2	45	65.9	10.9
IXB	-82				
XB	69.6	44.9	81		
XIB	59	30	93		
XIIB	62.7	36	88		


 Fig. 2. Abhängigkeit der mittleren CO-Kraftkonstanten (Nm^{-1}) von den freien Aktivierungsenthalpien ΔG_{303}^\ddagger ($kJ\ mol^{-1}$) der gehinderten Olefinrotation der Komplexe IB-XIIB. Ausgleichsgerade für carbomethoxysubstituierte Olefinkomplexe.

parallele Ausrichtung von CC-Olefinbindung und den Wolfram-Phosphor-Achsen als wahrscheinlich gelten. Dies wird durch die Kristall- und Molekülstruktur von $W(CO)_4P(CH_3)_3(cis-C_2H_2(COOCH_3)_2)$ [16] untermauert. Durch einen Vergleich simulierter Spektrenteile im Bereich der Austauschverbreiterung mit den gemessenen Spektren lassen sich die Aktivierungsparameter für die Olefinrotation berechnen [17]. Diese sind in Tab. 4 zusammengefasst.

Die Rotationsbarriere eines π -gebundenen Olefins sollte von der Rückbindung vom Metall zum Olefin abhängig sein [2–4]. Eine starke Rückbindung zum Olefin verringert ihrerseits die Elektronendichte am Zentralmetall. Die wiederum schwächt die Rückbindung zu den Carbonylgruppen, womit eine Stärkung der CO-Bindung und eine Zunahme der mittleren Kraftkonstante der CO-Streckschwingungen einhergeht. Diese Vorstellung sollte in einer gegenseitigen Abhängigkeit der mittleren CO-Kraftkonstante mit den Aktivierungsenergien für die Olefinrotation ihren Niederschlag finden. In der Fig. 2 sind die mittleren CO-Kraftkonstanten (Tab. 1) gegen die freien Aktivierungsenthalpien der entsprechenden Komplexe (Tab. 4) aufgetragen. Da die Messtemperatur bei der Aufnahme der IR-Spektren etwa 30°C betrug, wurden die freien Aktivierungsenthalpien auch für diese Temperatur berechnet, um Temperatureinflüsse auszuschliessen.

Bei $W(CO)_3[P(CH_3)_3]_2(olefin)$ liegen die Werte für carbomethoxy-substituierte Olefin-Komplexe im Rahmen der Messgenauigkeit auf einer Geraden und zeigen die gegenseitige Beeinflussung von Olefin- und CO-Liganden an.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden absolutiert und mit Stickstoff gesättigt. Die eingesetzten Handelschemikalien wurden vor der Verwendung durch Sublimation bzw. Destillation gereinigt und von Sauerstoff befreit. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Korngrösse 0.2–0.5 mm) wurde 4 h bei 140°C im Vakuum bei 0.13 mbar ausgeheizt und anschliessend unter Stickstoff aufbewahrt. Die photochemischen Umsetzungen wurden in kühlbaren Bestrahlungsapparaturen mit einer Kapazität von 40 ml bis zu 1 l Reaktionslösung durchgeführt.

UV-Lampe: TQ 150 (Original Hanau Heraeus Quarzlampen GmbH). NMR: WP-200. 200 MHz (1H); 80.89 MHz (^{31}P) (Bruker). IR: Modell 297 (Perkin-Elmer). Masse: MAT 311 (Varian). C-H-Elementaranalyse: Microanalyser 240 (Perkin-Elmer).

Nach Literaturvorschrift wurden die Ausgangsmaterialien Trimethylphosphan [18], Methylfumarsäuredimethylester [19], Fluorfumarsäuredimethylester [20], Chlorfumarsäuredimethylester [21] und *cis*-Tetracarbonyl-bis(trimethylphosphin)wolfram(0) [22] dargestellt.

Acrylsäuremethylester-tricarbonyl-bis(trimethylphosphan)-wolfram(0) (OC-6-32) VA

600 mg (1.34 mmol) *cis*- $W(CO)_4[P(CH_3)_3]_2$ werden in 300 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei 248 K bestrahlt, während langsam Stickstoff durch die Lösung geleitet wird. Nach etwa 10 min hat der Ausgangskomplex, wie IR-spektroskopisch am Verschwinden der Carbonylbanden des Ausgangskomplexes verfolgbar, völlig abreagiert. Die anfangs blässgelbe Lösung hat sich intensiv weinrot gefärbt. Nach Zugabe von 200 mg (2.32 mmol) frisch destilliertem Acrylsäuremethylester wird die

Reaktionstemperatur auf 263 K gesteigert. Nach 45 min hat sich der THF-Komplex mit dem Olefin umgesetzt, das THF wird bei 263 K im Hochvakuum rasch abgezogen und der braune, ölige Rückstand anschliessend chromatographiert. Die Chromatographie erfolgt an einer kurzen Säule (l 120 mm, d 30 mm) mit Methylchlorid an Silicagel bei 253 K. Nach dem Abtrennen von gelblichen Vorzonen ($W(CO)_6-n(P(CH_3)_3)_n$) wird mit CH_2Cl_2 /Ether (5/1) VA in einer scharfen, orange-gelben Zone eluiert. Sie enthält neben VA auch VB. Ist das Verhältnis der beiden grösser als 4/1, so gelingt eine Isolierung von reinem VA durch Umkristallisieren aus Ether-Pentan (1/4). Gelbe Kristalle. Ausbeute 60 mg (9% bez. auf $W(CO)_4[P(CH_3)_3]_2$). (Gef.: M_r (massensp.) = 506; C, 31.1; H, 4.72. $C_{13}H_{24}O_5P_2W$ ber.: M_r 506.13; C, 30.85; H, 4.78; O, 15.81; P, 12.24; W, 36.32%).

Allgemeine Darstellungsmethode für Tricarbonyl-olefin-bis(trimethylphosphan)-wolfram(0) (OC-6-13)

600 mg *cis*- $W(CO)_4[P(CH_3)_3]_2$ (1.34 mmol) werden in 400 ml THF bei 263 K 10 min bestrahlt, während langsam Stickstoff durch die Lösung geleitet wird. Die anfangs blassgelbe Lösung färbt sich weinrot, der Fortschritt der Reaktion wird am Verschwinden der Carbonylbanden des Ausgangsmaterials IR-spektroskopisch verfolgt. Ist die Bestrahlung beendet, fügt man 3 mmol des jeweiligen Olefins (Tab. 5) dem Ansatz zu. Zu Polymerisation neigende Olefine müssen frisch destilliert bzw. monomerisiert sein. Die Reaktionslösung wird durchmischt und 3 Stunden bei Raumtemperatur belassen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand in 300 ml *n*-Pentan aufgenommen, über Filterflocken filtriert und erneut zur Trockene gebracht. Das Rohprodukt (meist ein braun-gelbes Öl) wird in Toluol aufgenommen und bei 263 K an Kieselgel chromatographiert (l 300 mm, d 40 mm). Mit Toluol werden schwach gelb gefärbte Zonen, die Nebenprodukte enthalten, mit Methylchlorid/Ether (10/1 bis 3/1), in einer meist breiten, gelb bis orange-gelb gefärbten Zone, IB–IXB eluiert. Nach dem Abziehen des Elutionsmittels finden sich im Rückstand neben den gewünschten Komplexen häufig noch grössere Mengen an nicht umgesetztem Olefin. Schlechter lösliche Olefine wie VIII kristallisieren zusammen mit den Olefinkomplexen aus und müssen vorher entfernt werden. Dies gelingt durch Abschrecken der Hexan-Lösung des Produkts auf 195 K. Das freie Olefin fällt unter diesen Bedingungen rasch aus, während die Kristallisation der Olefinkomplexe vergleichbar langsam ist. Zum Umkristallisieren der in Tab. 5 aufgeführten Olefinkomplexe eignen sich *n*-Hexan/Toluol (2/1) und *n*-Pentan/Ether (4/1) Mischungen.

Acrylsäuremethylester-tricarbonyl-bis(trimethylphosphan)-wolfram(0) (OC-6-13) (VB)

Die Darstellung erfolgt analog VA. Das Rohprodukt wird in Toluol gelöst und eine Stunde bei 323 K gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird VB durch Umkristallisieren aus *n*-Pentan/Toluol (2/1) rein isoliert.

Chlorfumarsäuredimethylester-tricarbonyl-bis(trimethylphosphan)-wolfram(0) (IXA)

100 mg (0.22 mmol) *cis*- $W(CO)_4[P(CH_3)_3]_2$ werden mit 50 mg (0.28 mmol) Chlorfumarsäuredimethylester entsprechend dem allgemeinen Darstellungsverfahren umgesetzt. Bei sehr kleinen Substanzmengen entstehen keine Zersetzungsprodukte. Eine Chromatographie ist nicht möglich, da sich IXA auf der Säule zersetzt. Das Reaktionsprodukt wird deshalb in 40 ml Hexan gelöst, über wasserfreies Na_2SO_4

TABELLE 5

REAKTIONSBEDINGUNGEN UND MOLEKÜLDATEN VON TRICARBONYL-OLEFIN-BIS(TRIMETHYLPHOSPHAN)-WOLFRAM(0)-KOMPLEXEN (OC-6-13)

Komplex	Summenformel	Farbe	Ausbeute (%) ^a	M_r (ber.)	$M^+ \cdot h$	Elementaranalysen (Gef. (ber.) (%))					
						C	H	O	P	W	F
IB	$C_{12}H_{22}O_4P_2W$	orange	29	476.10	476	(30.27)	(4.66)	(13.44)	(13.01)	(38.62)	
						30.3	4.91				
IIIB	$C_{13}H_{24}O_4P_2W$	gelb	46	490.13		(31.86)	(4.94)	(13.06)	(12.64)	(37.51)	
						31.9	5.26				
IIIIB	$C_{13}H_{24}O_4P_2W$	gelb	29	490.13		(31.86)	(4.94)	(13.06)	(12.64)	(37.51)	
						32.2	4.84				
IVB	$C_{18}H_{26}O_4P_2W$	gelb	44	552.20	552	(39.15)	(4.75)	(11.59)	(11.22)	(33.29)	
						39.1	4.62				
VB	$C_{13}H_{24}O_3P_2W$	gelb	19	506.13	506	(30.85)	(4.78)	(15.81)	(12.24)	(36.32)	
						31.1	4.73				
VIB	$C_{14}H_{26}O_3P_2W$	gelb	42	520.16	520	(32.33)	(5.04)	(15.38)	(11.91)	(35.35)	
						32.3	5.33				
VIIIB	$C_{16}H_{28}O_7P_2W$	gelb	60	578.19	578	(33.24)	(4.88)	(19.37)	(10.71)	(31.80)	
						33.1	5.18				
VIIIIB	$C_{15}H_{25}FO_7P_2W$	gelb	68	582.15	582	(30.95)	(4.33)	(19.24)	(10.64)	(31.58)	(3.26)
						31.1	4.25				

^a Ausbeute bezogen auf $cis\text{-}W(CO)_4[P(CH_3)_3]_2$. ^b M^+ (massenspektroskopisch).

filtriert und auf 198 K abgeschreckt. Überschüssiges Olefin kristallisiert rasch aus und kann durch Dekantieren abgetrennt werden. Ein analysenreines Produkt wird durch dreimaliges Umkristallisieren aus n-Pentan/Toluol (1/1) erhalten.

Dank

Für die Unterstützung unserer Untersuchungen danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sehr herzlich.

Literatur

- 1 C.G. Kreiter und U. Koemm, *J. Organometal. Chem.*, 238 (1982) C67.
- 2 M.J.S. Dewar, *Bull. Chim. France*, 18 (1951) C19.
- 3 J. Chatt und L.A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, (1953) 2939.
- 4 J.W. Moskowitz, C. Hollister, C.J. Hombach und W. Basch, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 2570.
- 5 J.W. Moore, *Acta Chem. Scand.*, 20 (1966) 1154.
- 6 H. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44 (1971) 348.
- 7 H. Basch, *J. Chem. Phys.*, 56 (1972) 441.
- 8 E.J. Baerends, D.E. Ellis und P. Roos, *Theor. Chim. Acta*, 27 (1972) 339.
- 9 S. Sakai, H. Kato und T. Kawanura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48 (1975) 195.
- 10 U. Koemm, C.G. Kreiter und H. Strack, *J. Organometal. Chem.*, 148 (1978) 179.
- 11 M.F. Brown, B.R. Cook und T.E. Sloan, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1273.
- 12 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 13 N. Rösch und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2656.
- 14 H. Alt, M. Herberhold, C.G. Kreiter und H. Strack, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) 353.
- 15 H. Alt, M. Herberhold, C.G. Kreiter und H. Strack, *J. Organometal. Chem.*, 102 (1975) 491.
- 16 U. Koemm, Dissertation, T.U. München, 1979.
- 17 G. Binsch und D.A. Kleier, AEC-Document No. COO-38-652, The Computation of Complex Exchange, Computer Program DNMR 3, Dept. of Chem. Radiation Laboratory, Notre Dame Univ. (Indiana), 1969.
- 18 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *Synth. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 6 (1974) 149.
- 19 K. v. Anwers und E. Couer, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 470 (1929) 284.
- 20 M.S. Raasch, R.E. Miegel und J.E. Castle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 2678.
- 21 J. Kander *J. Prakt. Chem.*, 31 (1885) 27.
- 22 R. Mathieu, M. Lenzi und R. Poilblanc, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2030.