Bis(η^2 -olefin)tetracarbonylwolfram- und -molybdän-Komplexe: photochemische Synthese, Struktur und dynamisches Verhalten

Bis(η^2 -olefin)tetracarbonyl tungsten and -molybdenum Complexes:
Photochemical Synthesis, Structure and Fluxional Behaviour

Friedrich-Wilhelm Grevels* und Marion Lindemann

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

und

Reinhard Benn**, Richard Goddard*** und Carl Krüger***

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Lembkestraße 5,
D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Z. Naturforsch. **35b**, 1298–1309 (1980); eingegangen am 2. Mai 1980

Carbonyl tungsten Olefin Complexes, Photochemistry, NMR Spectra, Fluxional Behaviour, X-ray

Extended photolysis of $M(CO)_6$ ($M = W, Mo$) and methyl acrylate or dimethyl fumarate results in formation of $(\eta^2\text{-olefin})_2M(CO)_4$ via the less stable $(\eta^2\text{-olefin})M(CO)_5$ complexes. X-ray structure analysis of $(\eta^2\text{-methyl acrylate})_2W(CO)_4$ reveals the *trans*-staggered arrangement of the olefinic ligands. Rotational barriers are determined by variable temperature NMR spectroscopy.

Einleitung

Die seit langem bekannte [1] und mit hoher Quantenausbeute [1, 2] ablaufende Photosubstitution der Hexacarbonyle von Metallen der 6. Nebengruppe ist mit einer Vielzahl von n -Donor-Liganden durchgeführt worden. Nur vereinzelt wurde über die Einführung olefinischer Liganden berichtet; einige $(\eta^2\text{-Olefin})_nM(CO)_{6-n}$ -Komplexe ($n = 1, 2$) sind infrarotspektroskopisch in Reaktionslösungen nachgewiesen worden [3, 4], doch nur wenige wurden in Substanz isoliert [3, 5].

Nachdem wir bei der Verknüpfung von Olefinen durch photochemische Umsetzung mit Pentacarbonylen die Zwischenstufen der Reaktionsfolge (1) durch Beispiele mit Acrylsäuremethylester [6]

und einem Cyclobutenderivat [7] belegt haben, prüfen wir nun, ob sich auch andere Metallcarbonyle in ähnlicher Weise zu Bis(η^2 -olefin)-Komplexen und möglicherweise weiter zu Metallacyclopentanderivaten umsetzen und für metallorganische Synthesen verwenden lassen.

Darstellung von $(\eta^2\text{-Olefin})_2M(CO)_4$

Bei der Belichtung von Hexacarbonylwolfram mit überschüssigem Acrylsäuremethylester wird – infrarotspektroskopisch erkennbar – zunächst $(\eta^2\text{-Acrylsäuremethylester})W(CO)_5$ gebildet, eine gelbe, nur mäßig beständige Substanz, die durch weitere Belichtung zu $(\eta^2\text{-Acrylsäuremethylester})_2W(CO)_4$ (1) umgesetzt wird. Man erhält 1 in Ausbeuten bis zu 75%. Die 1H -NMR- (Tab. I) und IR-Spektren (Tab. II) weisen dieses Produkt als ein Isomeren-gemisch aus. Durch fraktionierte Kristallisation aus Diethylether lassen sich zwei Fraktionen isolieren, ein schlechter lösliches feines weißes Kristallpulver (1a) sowie größere farblose Kristalle (1b), die aus der Mutterlauge von 1a auskristallisieren. Die analoge Umsetzung von $Mo(CO)_6$ mit Acrylsäuremethylester liefert – wenngleich mit wesentlich geringerer Ausbeute – $(\eta^2\text{-Acrylsäuremethylester})_2(Mo(CO)_4)$ (2); ein drittes Beispiel aus dieser Reihe ist $(\eta^2\text{-Fumarsäuredimethylester})_2W(CO)_4$ (3).

* Sonderdruckanforderungen an Dr. F.-W. Grevels.

** Temperaturabhängige 1H -NMR-Spektren.

*** Röntgenstrukturanalyse.

Tab. I. ^1H -NMR-Daten^a der Komplexe **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **3a**, **3b**, **4** und **5**.

Komplex	M	n	$\left[\begin{array}{c} (2)\text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}_2\text{CH}_3(4) \\ \diagdown \text{H}(3) \end{array} \\ (1)\text{H} \end{array} \right]_n \text{M}(\text{CO})_{6-n}$				J [Hz]			
			δ [ppm] H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	(1,2)	(1,3)	(2,3)	
1a'	W	2	1,99	2,65	3,07	3,41	3,1	9,5	11,6	20 °C ^{b,c}
1a''			2,01	2,60	3,10	3,35				
1b	W	2	2,01	2,58	3,01	3,48	3,0	9,3	11,5	20 °C ^{b,c}
			2,10	2,61	3,01	3,49				
2a	Mo	2	2,09	2,87	3,22	3,37	1,6	9,2	12,1	—40 °C ^{b,c}
			2,12	2,92	3,25	3,30				
			2,25	2,93	3,29	3,37				
2b	Mo	2	2,31	2,91	3,27	3,40	≤ 2	9	12,5	~ 25 °C ^c
4	W	1	2,66	3,36	3,69	3,29	≤ 1	8,8	13,5	~ 25 °C ^c
Olefin	—	—	5,35	6,35	5,95					~ 25 °C ^c
$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}_2\text{-CH}_3(2) \\ \diagdown \text{H}(1) \end{array} \\ \text{H}_3\text{C-O}_2\text{C} \end{array} \right]_n \text{M}(\text{CO})_{6-n}$										
			δ [ppm] H(1)	H(2)						
3a	W	2	3,74	3,34						~ 25 °C ^d
3b	W	2	3,85	3,29						~ 25 °C ^d
5	W	1	4,37	3,30						~ 25 °C ^d
Olefin	—	—	6,86							~ 25 °C ^d

^a Aufgenommen mit dem Gerät Bruker WH 270; ^b δ (Methylgruppe des Lösungsmittels) $\equiv 2,08$; ^c in d_8 -Toluol; ^d in d_6 -Benzol.

Tab. II. IR-Daten^a (Metall- und Ester-Carbonylbanden) der Komplexe **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **3b**, **4** und **5**.

Komplex	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$				
1a	2092,5 (s)	2039,7 (m)	$\sim 1997^b$ (st)	~ 1992 (Sch)	1722 (m)
	2089 (s)	2031 (m)	(breit)	1988 (st)	
1b	2090,5 (s)	2035,5 (m)	1998,5 ^b (st)	1991 (st)	1722 (m)
2a	2089,5 (s)	2043 (m)	$\sim 1997,5^b$ (st)	~ 1994 (Sch)	1722,5 (m)
	2085 (s)	2032,5 (m)	(breit)	1987,5 (st)	
2b	2087,5 (s)	2038 (m)	1999 ^b (st)	1991 (st)	1722 (m)
3a		2055 (s)	2031,5 (st)	2020 (m)	1720 (m)
4	2093 (m)	1986,5 (st)	1975 (st)	1961,5 (st)	1730 (s)
5	2100 (m)	1999,5 (st)	1987,5 (st)	1979,5 (st)	1725 (m)
				1972,5 (st)	

^a In n -Hexan, Gerät Perkin-Elmer 580, kalibriert mit DCl [8]; (s) = schwach, (m) = mittelstark, (st) = stark; (Sch) = Schulter; ^b mit einer Schulter bei ~ 2004 – 2005 cm^{-1} .

Struktur von (η^2 -Acrylsäuremethylester) $_2\text{W}(\text{CO})_4$

Für einen oktaedrischen $\text{L}_2\text{M}(\text{CO})_4$ -Komplex sind bei *cis*-Anordnung der Liganden L (C_{2v} -Lokalsymmetrie des $\text{M}(\text{CO})_4$ -Gerüsts) vier IR-aktive CO-Streckschwingungen zu erwarten, bei *trans*-Anord-

nung (D_{4h}) jedoch nur eine [9]. Den seinerzeit infrarotspektroskopisch nachgewiesenen (η^2 -Olefin) $_2\text{W}(\text{CO})_4$ -Komplexen ist die *trans*- L_2 -Struktur zugeschrieben worden, weil in den Spektren nur eine CO-Bande beobachtet wurde [3]. Im Gegen-

Tab. III. ^{13}C -NMR-Daten^a der Komplexe **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **3b** und **5**.

Komplex	M	n	$\begin{array}{c} \text{(1)} \quad \text{(2)} \quad \text{(3)} \quad \text{(4)} \quad \text{(5)} \\ [\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2-\text{CH}_3]_n\text{M}(\text{CO})_{6-n} \\ \delta/\text{ppm} [\text{Multiplizität}, {}^1J(\text{C}-\text{H})/\text{Hz}] \end{array}$				
			C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)
1 a^b	W	2	32,9 (t, 162) 32,6 (t, 162)	41,8 (d, 162) 41,6 (d, 160)	174,9	51,8 (q, 146) 51,7 (q, 146)	195,0 194,9
1 b^b	W	2	33,1 (t, 163) 32,4 (t, 163)	41,9 (d, 162) 41,6 (d, 163)	174,8	51,7 (q, 147)	195,0
2 a^c	Mo	2	43,6 (t, 164)	50,8 (d, 161)	174,0	51,1 (q, 147)	205,6
2 b^{c,d}	Mo	2	43,6	50,8	174,0	51,3	205,7
Olefin	—	—	130,6 (t) ^b	128,6 (d)	166,2	51,5 (q)	
			130,3 (t) ^c	128,9 (d)	166,2	51,2 (q)	
$\begin{array}{c} \text{(1)} \quad \text{(2)} \quad \text{(3)} \quad \text{(4)} \\ [\text{H}_3\text{C}-\text{O}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2-\text{CH}_3]_n\text{M}(\text{CO})_{6-n} \end{array}$							
3 a^{c,d}	W	2	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	
			44,0	173,5	51,6	193,1	
5^c	W	1	58,0 (d, 164)	170,7	51,5 (q, 147)	193,6, 202,9 (~4:1)	
Olefin ^c	—	—	133,5 (d)	165,0	51,6 (q)		

^a Aufgenommen mit dem Gerät Bruker WH 270; ^b in CDCl_3 bei ca. 25 °C; ^c in d_6 -Benzol bei ca. 25 °C; ^d H Breitband-entkoppelt.

satz dazu weist zum Beispiel der von uns synthetisierte Acrylsäuremethylester-Komplex **1b** vier Banden im Metallcarbonylbereich des IR-Spektrums (Tab. II) auf, was zunächst auf C_{2v} -Symmetrie

(*cis*-L₂) hinweist. Andererseits sind aber für diesen Fall im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Resonanzlinien für die axialen und äquatorialen CO-Liganden zu erwarten, wie es bei Verbindungen wie zum Bei-

Abb. 1: Struktur von (η^2 -Acrylsäuremethylester)₂W(CO)₄ (**1b**).

a) Abstände

W-C1	2,292 (8)	W-C5	2,306 (9)
W-C2	2,310 (7)	W-C6	2,292 (9)
C1-C2	1,416(11)	C5-C6	1,396(13)
C2-C3	1,465(11)	C6-C7	1,507(14)
C3-O1	1,207(10)	C7-O3	1,189(13)
C3-O2	1,344(10)	C7-O4	1,362(13)
C4-O2	1,436(12)	C8-O4	1,431(15)
W-C12	2,062 (9)	W-C13	2,039 (8)
C12-O12	1,128(11)	C13-O13	1,170(10)
W-C14	2,043(10)	W-C11	2,034 (8)
C14-O14	1,170(11)	C11-O11	1,149(11)

b) Winkel^a

C1,2-W-C5,6	177,7 (3)	C1-C2-C3	119,5 (7)
C1,2-W-C11	92,2 (3)	C2-C3-O1	126,7 (7)
C1,2-W-C12	94,3 (3)	C2-C3-O2	111,7 (7)
C1,2-W-C13	85,2 (3)	O1-C3-O2	121,6 (7)
C1,2-W-C14	87,5 (3)	C3-O2-C4	117,1 (7)
C5,6-W-C11	85,7 (3)	C5-C6-C7	119,4 (8)
C5,6-W-C12	87,7 (3)	C6-C7-O3	125,2(10)
C5,6-W-C13	95,6 (3)	C6-C7-O4	110,9 (8)
C5,6-W-C14	91,6 (3)	O3-C7-O4	123,9(10)
C11-W-C12	172,5 (3)	C7-O4-C8	115,1 (8)
C11-W-C13	90,9 (3)	W-C11-O11	177,8 (8)
C11-W-C14	87,0 (3)	W-C12-O12	175,7 (8)
C12-W-C13	93,4 (3)	W-C13-O13	179,2 (7)
C12-W-C14	89,4 (3)	W-C14-O14	173,9 (8)
C13-W-C14	172,3 (3)		

c) Ausgewählte Torsionswinkel

W-C1-C2-C3	— 109,6	W-C5-C6-C7	106,7
W-C2-C3-O1	— 66,9	W-C6-C7-O3	68,6
W-C2-C3-O2	113,8	W-C6-C7-O4	— 113,3
C1-C2-C3-O1	15,6	C5-C6-C7-O3	— 13,7
C1-C2-C3-O2	— 163,9	C5-C6-C7-O4	164,3
C2-C3-O2-C4	176,5	C6-C7-O4-C8	180,0
O1-C3-O2-C4	— 3,1	O3-C7-O4-C8	— 1,7

d) Interatomare Abstände $d < 3,0 \text{ \AA}$

O1-H11	2,91	O4-H43	2,65
C4-H82	2,98	O11-H2	2,71
O13-H43	2,98	C13-H52	2,95
O13-H42	2,84	O13-H52	2,57

Tab. IV. Bindungsabstände (Å) und Winkel (°) von **1b**.^a Mit $C_{x,y}$ ist der Mittelpunkt der Atomlagen C_x und C_y bezeichnet.

spiel (η^4 -Norbornadien) $M(\text{CO})_4$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [10], deren *cis*-Struktur durch den Liganden vorgegeben ist, in der Tat auch gefunden wird. Im Spektrum von **1b** (Tab. III) erscheint jedoch nur ein ^{13}Co -Signal; die vier CO-Liganden wären demnach magnetisch äquivalent (D_{4h} , *trans*- L_2). Die zwei olefinischen Liganden sind – erkennbar an zwei Sätzen von Signalen im ^1H - und im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tab. I und III) – nicht äquivalent, ein Befund, der aber sowohl mit der *cis*- als auch mit der *trans*-Anordnung vereinbar ist.

Die Struktur läßt sich also aus den Spektren nicht schlüssig herleiten. Daher haben wir diese Frage durch eine Röntgenstrukturanalyse von **1b** geklärt.

Das Ergebnis der Analyse ist in Abb. 1 zusammengefaßt; Tab. IV gibt ausgewählte interatomare Abstände und Winkel wieder. Die olefinischen Liganden besetzen *trans*-Positionen am oktaedrisch koordinierten Wolframatom. Dabei stehen die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in gestaffelter Anordnung zueinander, während ihre $\text{C}=\text{C}$ -Bindungsachsen parallel zu den OC-W-CO -Gruppen liegen. Tab. VI ist zu entnehmen, daß die vier Carbonylgruppen zusammen mit dem Wolframatom keine exakte Ebene bilden; die Carbonylgruppen sind alternierend zu den axialen Olefin-Liganden hin abgelenkt, so daß die entsprechenden OC-W-CO -Winkel auf *ca.* 172° absinken. Durch diese Abwinkelung wird die lokale D_{4h} -Symmetrie des $\text{W}(\text{CO})_4$ -

Tab. V. Atomkoordinaten von **1b** mit Standardabweichungen ($\times 10000$).

Atom ^a		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
W		508(1)	3063(1)	5838(1)
C1	[1]	— 54(6)	3633(5)	4488(5)
C2	[2]	1117(6)	3566(4)	4448(5)
C3	[3]	1806(6)	4253(4)	4517(5)
O1		1513(5)	4875(3)	4784(4)
O2		2853(4)	4123(3)	4232(3)
C4	[4]	3596(8)	4766(5)	4214(6)
C5	[1]	448(9)	2903(5)	7423(6)
C6	[2]	389(7)	2183(5)	7010(5)
C7	[3]	1386(8)	1662(6)	7047(6)
O3		2300(6)	1851(4)	7260(4)
O4		1096(6)	931(3)	6831(4)
C8	[4]	1989(11)	390(6)	6850(7)
C11	[5]	— 1181(6)	3082(4)	5888(6)
O11		— 2135(5)	3112(4)	5896(5)
C12	[5]	2215(7)	3058(4)	5974(5)
O12		3147(5)	3103(4)	6047(4)
C13	[5]	481(6)	2057(4)	5127(5)
O13		457(5)	1476(3)	4726(4)
C14	[5]	470(6)	4138(5)	6388(6)
O14		423(6)	4723(3)	6778(4)
H11	[2]	— 414	3648	5069
H12	[1]	— 469	3651	3930
H2	[3]	1457	3077	4376
H41	[4]	3309	5154	3824
H42	[4]	3656	4973	4836
H43	[4]	4308	4615	4016
H51	[1]	525	3360	7050
H52	[2]	436	2967	8083
H6	[3]	— 284	2012	6712
H81	[4]	2551	541	6418
H82	[4]	2308	377	7455
H83	[4]	1726	— 101	6692

^a Die zweite Bezeichnung [] der H- und C-Atome entspricht der Bezifferung in den NMR-Spektren (Tab. I und III).

Gerüsts erniedrigt (D_{2d}); hinzu kommt als weitere Störung der Einfluß der Carbomethoxy-Gruppen der olefinischen Liganden. Die Kohlenstoff-Gerüste beider Acrylsäuremethylester-Liganden sind jeweils annähernd koplanar (Tab. VI), wobei die Orientierung der Estercarbonylgruppen eine Wechselwirkung zwischen dem jeweiligen Sauerstoffatom und dem Kohlenstoffatom eines in Nachbarschaft befindlichen Kohlenmonoxid-Liganden erlaubt. Die entsprechenden intramolekularen Abstände betragen 2,93(1) Å (O1–C14) bzw. 2,81(1) Å (O3–C12) und sind vergleichbar mit den hier beobachteten kürzesten intermolekularen Wasserstoff-Brücken-Abständen (siehe Tab. Id). Vermutlich ist die unerwartete Anzahl der Metallcarbonylbanden im IR-Spektrum auf diese Wechselwirkungen sowie die erwähnte Erniedrigung der Symmetrie zurück-

Tab. VI. Gleichungen^a der ausgewählten least-squares-Ebenen; die Abweichungen (Å) der Atome von diesen Ebenen sind in Klammern angegeben.

a) Ebene 1, definiert durch die Atome:

$$W, C11, O11, C12, O12, C13, O13, C14, O14 \\ -0,0331x - 0,4596y + 0,8875z + 4,9899 = 0 \\ [W 0,004, C11 0,120, O11 0,144, C12 0,115, \\ O12 0,135, C13 0,097, O13 -0,142, C14 -0,155, \\ O15 -0,124]$$

b) Ebene 2, definiert durch die Atome:

$$C1, C2, C3, O1, O2, C4 \\ 0,2174x - 0,2717y + 0,9375z + 4,4908 = 0 \\ [C1 -0,161, C2 0,124, C3 0,070, O1 0,060, \\ O2 0,020, C4 -0,115, W 2,084]$$

c) Ebene 3, definiert durch die Atome:

$$C5, C6, C7, O3, O4, C8 \\ 0,1783x + 0,2407y - 0,9541z - 8,7664 = 0 \\ [C5 -0,135, C6 0,118, C7 0,061, O3 0,043, \\ O4 -0,012, C8 -0,075, W 2,128]$$

d) Winkel zwischen den Ebenen:

$$1-2 \ 18,3^\circ \quad 1-3 \ 15,6^\circ \quad 2-3 \ 22,9^\circ$$

^a Die Gleichungen werden ausgedrückt durch $px + qy + vz + s = 0$ im orthogonalen Å-Gitter; x, y und z bilden ein rechtshändiges Koordinatensystem mit x parallel zu a und y parallel zu b^* .

zuführen. Abb. 2 gibt das Packungsdiagramm der Einheitszelle wieder.

Moleküle des Typs *trans*-(η^2 -Ethylen)₂MoL₄ (L = PH₃, CO) waren Gegenstand einer *ab initio* LCAO–MO–SCF-Rechnung [11]. Unter mehreren möglichen Strukturen wurde diejenige mit gekreuzter Anordnung der olefinischen Liganden, deren C=C-Achsen gleichzeitig parallel zu den L–Mo–L-Achsen stehen, als die energetisch günstigste ermittelt. Diese Anordnung erlaubt eine optimale Wechselwirkung der Metall-d-orbitale mit den Akzeptororbitalen sämtlicher Liganden; hervorzuheben ist insbesondere, daß hier zwei besetzte Metall-d-Orbitale für die Rückbindung zu den olefinischen Liganden beansprucht und damit energetisch abgesenkt werden, bei paralleler Anordnung der Olefine jedoch nur eines. Der gleiche Strukturtyp wurde für (η^2 -Ethylen)₂Mo(Ph₂P–CH₂–CH₂–PPh₂)₂ aus den NMR-Spektren abgeleitet [12] und ist nun von uns erstmals durch eine Röntgenstrukturanalyse am Beispiel des hier beschriebenen *trans*-(η^2 -Acrylsäuremethylester)₂W(CO)₄ (**1b**) belegt worden.

Wie **1b** zeigt auch die Kristallfraktion **1a** in den NMR-Spektren (Tabn. I und III) zwei Sätze von Signalen mit einem Intensitätsverhältnis von ca. 1 : 1. Beim Abkühlen der in *ds*-Toluol gelösten Pro-

Abb. 2: Packungsdiagramm von **1b**.

be auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird eine der beiden Signalgruppen (**1a'**) deutlich schwächer, und gleichzeitig scheidet sich ein Niederschlag ab. Nach Entnahme der überstehenden Lösung und Zugabe von frischem d_8 -Toluol überwiegt anschließend der zunächst schwächer gewordene Signalsatz (**1a'**). Es handelt sich bei **1a** also nicht um eine einheitliche Substanz – möglicherweise mit *cis*-Struktur, da auch zwei ^{13}C -Signale beobachtet werden – sondern um eine Mischung von zwei Isomeren, die sich in ihrer Löslichkeit unterscheiden. Dies ist auch im IR-Spektrum (Tab. II) daran erkennbar, daß einige Banden in zwei Komponenten aufgespalten erscheinen. Wegen der Ähnlichkeit sämtlicher Spektren einschließlich der UV-Daten (Tab. VII) nehmen wir an, daß

hier der gleiche Strukturtyp vorliegt wie bei **1b** und sich diese zwei Isomeren untereinander und von **1b** nur durch die Stellung der Estergruppen unterscheiden. Daher schreiben wir ihnen die Strukturen **1a'** und **1a''** zu, die beide als Symmetrieelement eine C_2 -Achse besitzen.

$(\eta^2\text{-Acrylsäuremethylester})_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ (**2**) fällt ebenfalls als Isomerengemisch an, aus dem **2a** – identifiziert durch Spektrenvergleiche mit dem Wolfram-

Tabelle VII. UV-Daten^a der Komplexe **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **3b** und **5**.

Komplex	$\tilde{\nu}$ [10^3 cm^{-1}] (ϵ [$1\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$])				
1a	~34 (Sch, 4800)			42,55 (48400)	
1b	~34 (Sch, 5300)			42,6 (54400)	
2a	~32,8 (Sch, 4700)	~37,7 (Sch, 17500)		41,2 (38100)	
2b	~33,3 (Sch, 5400)			41,15 (37700)	
3a^b	~34,5 (Sch, 3300)	~39,8 (Sch, 11600)		43,0 (36100)	
5	21,8 (615)	25,6 (1220) ~32,5 (11650)		42,6 (43200)	~46,5 (Sch, 30900)

^a In *n*-Hexan; ^b in Diethylether.

komplex – durch Kristallisation sauber abgetrennt werden kann.

Im Fall des (η^2 -Fumarsäuredimethylester) $_2$ W(CO) $_4$ (**3**) sind wegen der C_2 -Symmetrie des Liganden die Formen **a'** und **a''** identisch. Auch hier läßt sich **3a** durch fraktionierte Kristallisation sauber abtrennen, während das leichter lösliche Isomere **3b** noch durch **3a** verunreinigt ist. Beide Verbindungen zeigen im ^1H -NMR-Spektrum nur je zwei Signale, eines für die olefinischen und eines für die Methylesterprotonen. Die Zuordnung der Strukturen beruht auf Spektren, die unter Zusatz von optisch aktivem Verschiebungsreagenz aufgenommen wurden. **3a** besitzt D_2 -Symmetrie, ist also chiral und liegt als Racemat vor. Die Signale der zwei Enantiomeren erfahren durch das Reagenz eine unterschiedliche paramagnetische Verschiebung, d.h. die Singulets werden in zwei Linien aufgespalten, deren Abstand mit steigender Reagenzkonzentration zunimmt. Bei **3b** (S_4 -Symmetrie) wird dieses Phänomen nicht beobachtet; die Verbindung ist achiral.

Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren

Bei erhöhter Temperatur zeigen die ^1H -NMR-Spektren der Wolframkomplexe **1a** und **1b** jeweils nur noch einen Satz von Linien. Die Koaleszenztemperaturen für die einzelnen Protonen liegen im Bereich von 50–90 °C. Die spektralen Veränderungen sind vollständig reversibel, d. h. eine Umwandlung gemäß **1a** $\rightleftharpoons$ **1b**, die die zwischenzeitliche Lösung einer Metall-Olefin-Bindung erfordert, findet nicht statt. Das Ausbleiben der Isomerisierung läßt daher auf eine beträchtliche Stabilität der Bindungen in diesen Komplexen schließen, und sie zeigt außerdem, daß das beobachtete Austauschphänomen auf eine Rotation um die Metall-Olefin-Bindung zurückzuführen ist. Die Aktivierungsparameter (Tab. VIII) wurden durch Linienformanalyse der NMR-Spektren (Abb. 3) ermittelt [13]. Sowohl für die Isomerisierung **1a'** $\rightleftharpoons$ **1a''** als auch für den intramolekularen Austauschprozeß im Fall von **1b** beträgt die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger = 18,0 \pm 0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die für **1b** gefundene negative Aktivierungsentropie kann im Sinne einer Er-

Tab. VIII. Aktivierungsparameter für die Olefinrotation in den (η^2 -Olefin) $_2\text{M}(\text{CO})_4$ -Komplexen **1a**, **1b** und **2a**.

Kom- plex	E_a	$\Delta H^\ddagger$ [kcal mol $^{-1}$]	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$ [cal mol $^{-1}$ K $^{-1}$]
1a ^a	$19,5 \pm 0,5$	$18,8 \pm 0,5$	$18,0 \pm 0,5$	$+2,3 \pm 2$
1b ^a	$16,6 \pm 0,5$	$15,0 \pm 0,5$	$18,0 \pm 0,5$	$-6,6 \pm 1$
2a ^b	$(14,8 \pm 1)$	$(14,3 \pm 1)$	$13,8 \pm 1$	$(+2)$

^a Linienformanalyse unter Berücksichtigung der H,H-Kopplungskonstanten [13]; ^b $\Delta G^\ddagger$ aus T_c näherungsweise berechnet [14], $\Delta S^\ddagger$ in Analogie zu **1a** abgeschätzt.

höhung der Symmetrie im Übergangszustand interpretiert werden, denn bei paralleler Anordnung der olefinischen Liganden (d.h. nach Drehung um 90° bzw. 270°) erreicht der Komplex C_s - bzw. C_i -Symmetrie.

Bei der Umlagerung **1a'** $\rightleftharpoons$ **1a''** bleibt die bereits bestehende C_2 -Symmetrie während der Rotation erhalten, und dementsprechend ist die Aktivierungsentropie nur wenig von Null verschieden. Die Rotationsbarriere erscheint zunächst überraschend hoch, etwa im Vergleich mit den Werten für *cis*-(η^2 -Olefin)[P(CH $_3$) $_3$]W(CO) $_4$ ($\Delta G^\ddagger = 8,8$ bzw. $9,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ für den Malein- bzw. Fumarsäuredimethylester-Komplex) [15]. Durch den Donorliganden und wegen der höheren π -Akzeptorfähigkeit dieser Olefine sollte dort die Metall-Olefin-Rückbindung eher noch verstärkt und damit die Rotation mehr gehindert sein als bei **1a** und **1b**. Bei den *trans*-(η^2 -Olefin) $_2$ Metall-Komplexen ist jedoch der bereits erwähnte Umstand zu berücksichtigen, daß beim Übergang von der gekreuzten zur parallelen Anordnung der Olefine eine der beiden $d-\pi^*$ (Olefin)-Wechselwirkungen wegfällt, und diese zusätzliche Destabilisierung scheint einen wesentlichen Beitrag zur Höhe der Rotationsbarriere zu liefern. Bei Liganden mit entarteten π -Akzeptororbitalen (CO, PR $_3$, etc.) entfällt die symmetriebedingte Diskrimi-

Abb. 3. Gemessene (A) (in d_8 -Toluol; Gerät Bruker WH 270) und berechnete (B) $[13]$ ^1H -NMR-Spektren von $(\eta^2\text{-Acrylsäuremethylester})_2\text{W}(\text{CO})_4$ (**1b**) bei verschiedenen Temperaturen.

nierung zwischen den Metall-d-Orbitalen; ein (η^2 -Olefin) ML_5 -Komplex sollte daher nach 90° bzw. 270° Drehung bereits wieder ein Energieminimum erreicht haben.

Die Rotationsbarriere für den Molybdän-Komplex **2a** ist deutlich niedriger (Tab. VIII) als für die Wolframverbindungen. Die Metall-Olefin-Rückbindung ist hier also schwächer, bedingt durch die energetisch tiefer liegenden d-Orbitale des Molybdäns und die sich daraus ergebende größere Energiedifferenz zwischen diesen und den Olefin- π^* -Orbitalen. Bei Zimmertemperatur erscheint im ^1H -NMR-Spektrum nur ein Satz von Signalen, die beim Abkühlen aufspalten, und bei -40°C ist die Isomerisierung $2a' \rightleftharpoons 2a''$ eingefroren. Das IR-

Spektrum gleicht dem von **1a'**/**1a''** und zeigt damit, daß auch hier bei Zimmertemperatur beide Isomere vorliegen.

Die schwächere Metall-Olefin-Wechselwirkung im Fall der Molybdän-Komplexe **2a** und **2b** kommt auch in den Signallagen zum Ausdruck: die Koordinationsverschiebungen ($\Delta\delta$) der olefinischen Protonen (Tab. I) sind um $0,2$ – $0,3$ ppm und die der olefinischen Kohlenstoffatome (Tab. III) um 8 – 10 ppm geringer als bei den entsprechenden Wolframverbindungen **1a** und **1b**. In sämtlichen Komplexen wird der $(\text{CH}_2=)$ -Teil des Acrylsäuremethylesters, entsprechend dem höheren Koeffizienten für das β -C-Atom im LUMO des Olefins [16], durch die Koordination stärker zu höherem Feld verschoben

als der (=CH-)Teil: $\Delta\delta$ ist für C(1) *ca.* 8–10 ppm größer als für C(2), und die $\Delta\delta$ -Werte der Protonen nehmen in der Reihenfolge H(3) [an C(2)], H(1) und H(2) [beide an C(1)] jeweils um *ca.* 0,3–0,4 ppm zu. Bei den (η^2 -Olefin)W(CO)₅-Komplexen **4** und **5** sind die Koordinationsverschiebungen der Protonen *ca.* 0,6–0,7 ppm geringer als bei den entsprechenden (η^2 -Olefin)₂W(CO)₄-Komplexen **1** und **3**; dementsprechend erscheint im ¹³C-NMR-Spektrum von **5** der olefinische Kohlenstoff C(1) bei tieferem Feld als bei **3b**. Dies weist darauf hin, daß die Metall-Olefin-Wechselwirkung beim Ersatz eines CO-Liganden durch ein zweites Olefin deutlich zunimmt.

(η^2 -Olefin)W(CO)₅

Die geringere Stabilität der (η^2 -Olefin)W(CO)₅-Komplexe des Acrylsäuremethylesters (**4**) und Fumarsäuredimethylesters (**5**) äußert sich unter anderem darin, daß der olefinische Ligand bereits bei Zimmertemperatur leicht durch *n*-Donor-Liganden verdrängt wird. Beide Verbindungen reagieren z. B. mit Triphenylphosphin oder Piperidin zu den entsprechenden L–W(CO)₅-Komplexen, die an Hand ihrer IR-Spektren [17] identifiziert wurden. Dieser Befund hat uns insofern zunächst überrascht, als andererseits berichtet worden ist, daß z. B. durch Bestrahlung von W(CO)₅(pyridin) in einer 1-Penten/*i*-Octan-Mischung der *n*-Donor-Ligand mit hoher Quantenausbeute ($\Phi_{436} = 0,63$) durch das Olefin substituiert wird [18]; anscheinend stabilisiert jedoch der Überschuß an 1-Penten den Olefin-Komplex und verhindert die an sich zu erwartende thermische Rückreaktion.

Gegenüber Donor-Lösungsmitteln sind **4** und **5** nicht beständig. Die Veränderungen der in Tetrahydrofuran aufgenommenen IR-Spektren zeigen, daß das Olefin verdrängt und (THF)W(CO)₅ [19] gebildet wird. Deshalb führt der Weg über das (THF)W(CO)₅ mit anschließendem Ligandenaustausch, eine bei der Darstellung zahlreicher (*n*-Donor)W(CO)₅-Komplexe bewährte Methode, bei der Synthese des (η^2 -Olefin)W(CO)₅ nicht zum Ziel. Dieser Komplexotyp ist nur auf direktem Weg durch kontrollierte Belichtung von W(CO)₆ in Gegenwart des Olefins zugänglich. Das Monosubstitutionsprodukt muß anschließend von noch vorhandenem W(CO)₆ sowie bereits gebildetem (η^2 -Olefin)₂W(CO)₄ abgetrennt werden. Beim Fumarsäureester-Komplex **5** ist das gelungen, das weniger beständige (η^2 -

Acrylsäuremethylester)W(CO)₅ (**4**) ließ sich dagegen noch nicht völlig rein isolieren.

In Diethylether zersetzen **4** und **5** sich unter Freisetzung des olefinischen Liganden und Bildung von W(CO)₆. IR-spektroskopisch sind im Metallcarbonyl-Streckschwingungsbereich mehrere Zwischenprodukte erkennbar, die jedoch noch nicht identifiziert werden konnten. Der erste Reaktionsschritt scheint jedoch auch hier die Verdrängung des Olefins durch den Ether zu sein, denn in Gegenwart von überschüssigem Acrylsäuremethylester ist **5** auch in Diethylether weitgehend haltbar; bei 10-fachem Olefinüberschuß war der Komplex nach einem Tag erst zu 10–15% zersetzt. Die (η^2 -Olefin)₂W(CO)₄-Komplexe sind demgegenüber in Diethylether und Tetrahydrofuran nahezu unbegrenzt haltbar und reagieren auch mit guten *n*-Donor-Liganden erst bei erhöhter Temperatur oder unter Bestrahlung.

UV-Vis-Spektren

Während die (η^2 -Olefin)₂M(CO)₄-Komplexe wie die Metallhexacarbonyle farblos sind, reicht die Absorption der (η^2 -Olefin)wolframpentacarbonyle bis in den sichtbaren Teil des Spektrums. Die Verbindungen **4** und **5** sind gelb; **5** besitzt im langwelligen Bereich zwei Maxima bei 21,8 und 25,6 kK

Abb. 4. Qualitatives MO-Schema für (η^2 -Olefin)W(CO)₅.

(Tab. VII). Das qualitative MO-Schema (Abb. 4) lehnt sich an die für M(CO)₅ [20] und (η^2 -Olefin)₂ML₄ [11] angegebenen Diagramme an und soll veranschaulichen, daß im Fall des (η^2 -Olefin)M(CO)₅ die Entartung der d_{xz} und d_{yz}-Orbitale aufgehoben ist, so daß mit längerwelligen Übergängen im Bereich der Metall-Olefin-Bindung gerechnet werden

kann. Das Schema ist zunächst als Arbeitshypothese für weitere Untersuchungen zum photochemischen Verhalten dieses Komplextyps zu verstehen. Unter anderem ist zu prüfen, ob durch langwellige Bestrahlung die Metall-Olefin-Bindung gelöst wird, ob dabei möglicherweise auch das *trans*-ständige CO labilisiert wird oder ob für die weitere Umsetzung zum $(\eta^2\text{-Olefin})_2\text{W}(\text{CO})_4$ kurzwellige Bestrahlung erforderlich ist. Die Population des Olefin- π^* -Orbitals durch CT-Anregung könnte zur Isomerisierung des Olefins führen. Ein erster Versuch mit Maleinsäuredimethylester hat gezeigt, daß – ähnlich wie bei Stilben oder linearen Alkenen [4, 18] – auch hier in der Tat *cis-trans*-Isomerisierung eintritt. Nach längerer Bestrahlung von Hexacarbonylwolfram in Gegenwart des Maleinesters wird $(\eta^2\text{-Fumarsäuredimethylester})(\eta^2\text{-Maleinsäuredimethylester})\text{W}(\text{CO})_4$ (**6**) gebildet [IR-Daten: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2114,5$ (s), 2063,5 (m), 2031,5 (st), 2008,1 (st), 1724 (m) und 1721 (m) cm^{-1} , in *n*-Hexan. ^1H -NMR-Daten: $\delta = 3,13$ (1 H), 3,19 (1 H), $J = 12,5$ Hz; $\delta = 3,83$ (1 H), 3,91 (1 H), $J = 11$ Hz; $\delta = 3,39$ (3 H), 3,35 (3 H), 3,33 (3 H), 3,30 (3 H) ppm].

Schlußbemerkung

Während die bisher bekannten $(\eta^2\text{-Olefin})\text{W}(\text{CO})_5$ - und $(\eta^2\text{-Olefin})_2\text{W}(\text{CO})_4$ -Komplexe durchweg als wenig beständig beschrieben [3] oder nur *in situ* erzeugt und charakterisiert wurden [3, 4, 18], sind die von uns synthetisierten Verbindungen wegen der besseren π -Akzeptor-Eigenschaften der als olefinische Liganden eingesetzten α,β -ungesättigten Ester stabil. Bemerkenswert ist die mit diesen Liganden beobachtete beträchtliche Festigung der Metall-Olefin-Bindung beim Übergang vom $(\eta^2\text{-Olefin})\text{M}(\text{CO})_5$ zum $(\eta^2\text{-Olefin})_2\text{M}(\text{CO})_4$, während beispielsweise das $\text{W}(\text{CO})_4(\text{penten})_2$ als eine Verbindung beschrieben wurde, die reversibel einen der zwei olefinischen Liganden verlieren soll [18].

Für eine Verknüpfung der koordinierten Olefine, etwa zu einem Tungstenacyclopentanring in Analogie zu den mit Carbonyleisen erhaltenen Produkten [6, 7], gibt es bislang keinen Anhaltspunkt. Dies ist wegen der *trans*-Stellung der koordinierten Olefine im $(\eta^2\text{-Olefin})_2\text{M}(\text{CO})_4$ auch verständlich, so daß dieser Komplex typ als Zwischenprodukt für die metallkatalysierte Photodimerisierung [21, 22] oder als Modellverbindung für die Olefinmetathese [23, 24] kaum in Betracht kommt.

Beschreibung der Versuche

Die Bestrahlungen wurden unter Argon in Tauchlampenapparaturen aus Solidexglas mit dem Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125 W durchgeführt. Die Lösungsmittel (Merck z. A.) und Reagenzien (Merck z. S.) wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Zur Aufnahme der Spektren dienten die folgenden Geräte: NMR, Bruker WH 270; IR, Perkin-Elmer 580 und 257 (geeicht mit DCl [8]); UV-Vis, SEM-Brücl HRS 4001 C und Perkin-Elmer 554; MS, Varian MAT CH 5. Schmelzpunkte wurden mit dem Heiztischmikroskop bestimmt. Die Elementaranalysen hat das Mikroanalytische Laboratorium Dornis & Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr, durchgeführt.

Bis(η^2 -acrylsäuremethylester)tetracarbonylwolfram (**1**)

Eine Suspension von 6,00 g $\text{W}(\text{CO})_6$ (0,0170 mol) in 300 ml Diethylether und 14,4 g Acrylsäuremethylester (0,167 mol) wird ca. 10 Tage bestrahlt. Die Lösung nimmt zu Beginn unter lebhafter Gasentwicklung rasch eine gelbe Farbe an, und nach 15–20 h ist das $\text{W}(\text{CO})_6$ vollständig gelöst. Im IR-Spektrum ist neben noch vorhandenem $\text{W}(\text{CO})_6$ die Bildung von $(\eta^2\text{-Acrylsäuremethylester})\text{W}(\text{CO})_5$ (**4**) zu erkennen, das allmählich weiter zu **1** umgesetzt wird. Nach dem Eindampfen der Reaktionslösung wird der Rückstand mit Pentan aufgeschlämmt und auf eine mit Kieselgel (Merck 60, 0,04–0,063 mm) gefüllte Säule (ca. $45 \times 4,5$ cm) aufgetragen. Zunächst wird mit Pentan und Pentan/Benzol (2 + 1) das nicht umgesetzte $\text{W}(\text{CO})_6$ (1,1 g, 18%), anschließend mit Benzol/Diethylether (2 + 1) **1** eluiert (4,85 g, 0,0104 mol, entspr. 74% d. Th. bez. auf umgesetztes $\text{W}(\text{CO})_6$). Umkristallisation aus 700 ml Diethylether bei 20 °C/–30 °C liefert 1,53 g des reinen Isomeren **1a** (Zers. 140–160 °C). Durch sukzessives Einengen der Mutterlauge werden weitere Kristallfraktionen mit zunehmendem Gehalt an **1b** erhalten; das grobkristalline **1b** (Schmp. 105–110 °C) läßt sich mechanisch vom feinpulvrigen **1a** abtrennen und IR- und NMR-spektroskopisch auf seine Reinheit prüfen. Die Massenspektren von **1a** und **1b** zeigen jeweils das Molekülion (m/e 468, ^{184}W) sowie den sukzessiven Verlust von CO und weitere Bruchstücke.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{W}$ (468,1)

Ber.	C 30,79	H 2,58	W 39,28,
Gef. 1a	C 30,78	H 2,82	W 39,26,
1b	C 30,76	H 2,68	W 39,14.

Mol.-Gew. gef. (vaporimetr. in Benzol)
1a 465, **1b** 473.

Röntgenstrukturanalyse von **1b**

Die Verbindung kristallisiert aus Diethylether im orthorhombischen System (Raumgruppe $Pbca$) mit 8 Molekülen pro Einheitszelle ($a = 12,020(2)$,

$b = 17,495(3)$, $c = 14,429(2)$ Å). Auf einem Nonius-CAD-4-Diffraktometer wurden 3867 Reflexe im Streubereich $1,0 < \theta < 27,5$ mit θ - 2θ -Abtastung registriert (Mo K α -Strahlung, Graphit-Monochromator). Nach Korrekturen für Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekte ($\mu = 78,1 \text{ cm}^{-1}$, Transmission 0,756–0,655) wurden äquivalente Reflexe gemittelt und so ein Datensatz mit 2452 beobachteten Reflexen ($I > 2,0 \sigma(I)$) erhalten, den wir zur Lösung nach der Schweratommethode und anschließenden Verfeinerung der Struktur benutzten. In die abschließenden Zyklen der Verfeinerung gingen alle schweren Atome mit anisotropen Schwingungsparametern ein. Wasserstoffatome beließen wir auf berechneten Positionen (C–H 0,95 Å). Die Verfeinerung konvergierte mit R -Werten von $R = 0,037$, $R_w = 0,042$, EOF 2,25 sowie einem Verhältnis Shift/Fehler = 0,0006. Eine abschließende Differenzfourier-Synthese erbrachte lediglich Peaks ($1,7 \text{ e Å}^{-3}$) in Nähe der Metallatome. Als Streukurven benutzten wir die von Cramer und Waber [25] angegebenen für W, C und O sowie die nach Stewart, Davidson und Simpson [26] für H. Wolfram erfuhr eine Korrektur für anomale Dispersionseffekte. Atompositionen sind in Tab. V wiedergegeben, interatomare Abstände und Winkel sowie Gleichungen der besten Ebenen in den Tabn. IV und VI [27].

Durch Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums (112000 Durchläufe akkumuliert) des für die Röntgenstrukturanalyse verwendeten 1b-Kristalls wurde die Identität des Isomeren sichergestellt.

Bis(η^2 -acrylsäuremethylester)tetracarbonylmolybdän (2)

2,64 g $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (0,010 mol) und 8,60 g Acrylsäuremethylester (0,10 mol) werden in 250 ml *n*-Hexan – wie bei 1 beschrieben – belichtet (65 h). Nach dem Eindampfen der Reaktionslösung wird nicht umgesetztes $\text{Mo}(\text{CO})_6$ absublimiert (1,37 g = 51,9%; $20^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr). Umkristallisation des Rückstandes aus 200 ml Diethylether bei $20^\circ\text{C}/30^\circ\text{C}$ liefert 2a (0,13 g, 0,00034 mol, entspr. 7,1% bez. auf umgesetztes $\text{Mo}(\text{CO})_6$; Zers. ca. 110°C). Die Mutterlauge liefert eine Mischung der zwei Isomeren 2a und 2b (0,18 g, 0,00047 mol, entspr. 9,8% bez. auf umgesetztes $\text{Mo}(\text{CO})_6$), aus der durch mehrfaches Umkristallisieren aus Diethylether ($20^\circ\text{C}/80^\circ\text{C}$) eine geringe Menge reines 2b isoliert werden kann; Zers. ca. 99°C . Die Massenspektren von 2a und 2b zeigen jeweils das Molekülion (m/e 382, ^{98}Mo) sowie den sukzessiven Verlust von CO und weitere Fragmentierungen.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{MoO}_8$ (380,2)

Ber.	C 37,91	H 3,18	Mo 25,24,
Gef. 2a	C 37,84	H 3,12	Mo 25,28,
2b	C 37,93	H 3,15	Mo 25,19.

Mol.-Gew. (vaporimetr. in Benzol)

1a 381, 1b 373.

Tetracarbonylbis(η^2 -fumarsäuredimethylester)-wolfram (3) und *Pentacarbonyl*(η^2 -fumarsäuredimethylester)wolfram (5)

1,50 g $\text{W}(\text{CO})_6$ (0,0043 mol) und 6,10 g Fumarsäuredimethylester (0,0424 mol) in 300 ml Diethylether werden – wie bei 1 beschrieben – 197 h belichtet, die Lösung eingedampft und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Nicht umgesetztes $\text{W}(\text{CO})_6$ wird mit Benzol/Pentan, anschließend das gelbe 5 mit Benzol und das farblose 3 mit Diethylether eluiert. In beiden Komplexfraktionen enthaltener Fumarsäuredimethylester wird durch Sublimation abgetrennt (30°C , 10^{-3} Torr).

Das gereinigte 5 (0,34 g, 0,73 mol, entspr. 17%) wird aus 30 ml Diethylether bei $20^\circ\text{C}/30^\circ\text{C}$ umkristallisiert; Zers. ca. 115°C . Das Massenspektrum zeigt das Molekülion (m/e 468, ^{184}W) sowie den sukzessiven Verlust von CO und weitere Fragmentierungen.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_9\text{W}$ (468,0)

Ber.	C 28,23	H 1,72	W 39,28,
Gef.	C 28,50	H 1,92	W 38,61.

3 (0,55 g, 0,94 mmol, entspr. 22%) fällt als Mischung von 2 Isomeren an. Umkristallisation aus 200 ml Diethylether bei $20^\circ\text{C}/30^\circ\text{C}$ liefert als erste Kristallfraktion ein reines Isomer (3a); Zers. ab 170°C . Das Massenspektrum zeigt das Molekülion (m/e 584, ^{184}W) sowie den sukzessiven Verlust von CO und weitere Bruchstücke. Im ^1H -NMR-Spektrum (ca. 0,2 molare Lösung von 3a in CDCl_3 ; $\delta = 3,65$ [H(1)] und 3,74 ppm [H(2)]; zur Bezifferung vgl. Tab. I) werden auf Zusatz von $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ (Merck; Tris[3-(2,2,2-trifluor-1-hydroxyethyliden)-d-camphorato]europium) beide Signale paramagnetisch verschoben und zu je 2 Linien aufgespalten ($\delta = 3,831/3,819$ [H(1)] und 3,772/3,767 ppm [H(2)] bei einem Molverhältnis 3a: $\text{Eu}(\text{TFC})_3 \approx 50:1$; $\delta = 3,947/3,925$ [H(1)] und 3,791/3,782 ppm [H(2)] bei einem Molverhältnis 3a: $\text{Eu}(\text{TFC})_3 \approx 25:1$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_{12}\text{W}$ (584,1)

Ber.	C 32,90	H 2,76	W 31,47,
Gef.	C 32,95	H 2,91	W 31,40.

Molgew. (vaporimetr. in Benzol) 581.

Durch Einengen der Mutterlauge sind weitere Kristallfraktionen erhältlich, die vorwiegend das zweite Isomer (3b) enthalten.

Zur gezielten Synthese von 5 wird die Belichtung nach einigen Stunden abgebrochen, sobald das IR-Spektrum keine weitere Zunahme der Konzentration an 5 mehr anzeigt (Ausbeute ca. 50%).

(\eta^2-Acrylsäuremethylester)pentacarbonylwolfram (4)

6,00 g $\text{W}(\text{CO})_6$ (0,0170 mol) und 14,4 g Acrylsäuremethylester (0,167 mol) werden, wie bei 1 angegeben, in 300 ml Diethylether 23 h belichtet. Nach dem Eindampfen der Reaktionslösung wird der Rückstand mit Pentan aufgeschlämmt und auf

eine mit Kieselgel gefüllte Säule aufgetragen. Mit Pentan/Benzol wird farbloses $W(CO)_6$ eluiert (1,30 g, 21,7%), anschließend mit Benzol das gelbe **4** (3,50 g, 0,00854 mol, entspr. 64,1% bez. auf umgesetztes $W(CO)_6$), das aus 80 ml Pentan bei 20 °C/–30 °C umkristallisiert wird; Schmp. 51–53 °C.

$C_9H_8O_7W$ (410,0)

Ber. C 26,37 H 1,48 W 44,84,
Gef. C 26,76 H 2,10 W 43,73.

Schließlich läßt sich **1** (1,08 g, 17,3% bez. auf umgesetztes $W(CO)_6$) mit Benzol/Diethylether eluieren.

Wir danken den Herren Dr. D. Henneberg (Massenspektrometrie) und W. Riemer (NMR-, IR- und UV-Spektroskopie) sowie ihren Mitarbeitern für die Aufnahme der Spektren und Frau W. Urban für ihre Hilfe bei den Experimenten.

-
- [1] W. Strohmeier, *Angew. Chem.* **76**, 873 (1964); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3**, 730 (1964).
[2] J. Nasielski und A. Colas, *Inorg. Chem.* **17**, 237 (1978).
[3] I. W. Stolz, G. R. Dobson und R. K. Sheline, *Inorg. Chem.* **2**, 1264 (1963).
[4] M. Wrighton, G. S. Hammond und H. B. Gray, *J. Organomet. Chem.* **70**, 283 (1974).
[5] M. Herberhold, *Angew. Chem.* **80**, 314 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7**, 305 (1968).
[6] F.-W. Grevels, D. Schulz und E. Koerner von Gustorf, *Angew. Chem.* **86**, 558 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13**, 534 (1974).
[7] B. E. Foulger, F.-W. Grevels, D. Hess, E. A. Koerner von Gustorf und J. Leitich, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1451.
[8] Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared Spectrometers, S. 134–137, compiled by A. R. H. Cole, Pergamon Press, Oxford 1977.
[9] P. S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, London 1975.
[10] D. J. Darensbourg, H. H. Nelson III und M. A. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 896 (1977).
[11] C. Bachmann, J. Demuyck und A. Veillard, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2366 (1978).
[12] J. W. Byrne, H. U. Blaser und J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3871 (1975).
[13] Modifizierte Version des Programms DNMR 2 von G. Binsch und D. A. Kleier, QCPE 140 (1969) Indiana University, Bloomington/Indiana; G. Binsch, in L. M. Jackman und F. A. Cotton (Herausg.): *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, S. 45, Academic Press, New York 1975.
[14] H. Günther, „NMR-Spektroskopie“, S. 248, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
[15] C. G. Kreiter und H. Strack, *Z. Naturforsch.* **30b**, 748 (1975).
[16] I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1979. Dr. V. Bachler hat dankenswerterweise eine CNDO/2-Rechnung für Acrylsäuremethylester durchgeführt.
[17] F.-J. Müller, Dissertation, Universität Würzburg, 1968.
[18] M. S. Wrighton, *Topics Curr. Chem. (Fortschr. Chem. Forsch.)* **65**, 37 (1976).
[19] I. W. Stolz, H. Haas und R. K. Sheline, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 716 (1965).
[20] F. A. Cotton, W. T. Edwards, F. C. Rauch, M. A. Graham, R. N. Perutz und J. J. Turner, *J. Coord. Chem.* **2**, 247 (1973).
[21] W. Jennings und B. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3199 (1970).
[22] B. Hill, K. Math, D. Pillsbury, G. Voecks und W. Jennings, *Mol. Photochem.* **5**, 195 (1973).
[23] T. J. Katz, *Adv. Organomet. Chem.* **16**, 283 (1977).
[24] N. Calderon, J. P. Lawrence und E. A. Ofstead, *Adv. Organomet. Chem.* **17**, 449 (1979).
[25] D. T. Cramer und J. R. Waber, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
[26] R. T. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1965).
[27] Listen der Strukturfaktoren wie auch der Schwingungsparameter sind von den Autoren (C. K., R. G.) erhältlich.