

# Gehinderte Ligandbewegungen in Übergangsmetallkomplexen, XXXV [1]: Synthese und dynamisches Verhalten von Dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl]( $\eta^2$ -olefin)molybdän und -wolfram

Hindered Ligand Motions in Transition Metal Complexes, XXXV [1]:

Synthesis and Dynamic Behaviour of

Dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl]( $\eta^2$ -olefin)molybdenum and -tungsten

Cornelius G. Kreiter\*, Martin Wenz und Wolfgang Michels

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße,  
D-6750 Kaiserslautern

Z. Naturforsch. **44b**, 1247–1259 (1989); eingegangen am 5. Mai 1989

Sterically Demanding Olefin Ligands, Rotations

In order to investigate the coordination ability of *quasi* square pyramidal complexes, tricarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl]molybdenum (**1**) and -tungsten (**2**) were reacted photochemically with ethylene (**a**), propene (**b**), 1-butene (**c**), Z-2-butene (**d**), E-2-butene (**e**), 2-methyl-propene (**f**), 2-methyl-2-butene (**g**), 2,3-dimethyl-2-butene (**h**), styrene (**i**), 2,2-dimethylcyclopropene (**j**), allene (**k**) and acetylene (**l**). **1** forms [Mo( $\eta^{5:1}$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(CO)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -olefin)] complexes with **a–g**, **i**, and **k**, **2** the corresponding tungsten complexes with **a**, **g**, **h**, and **j** as ligands. There is no reaction between **1** or **2** and acetylene. **1g** and **2h** represent the limits for complexes with sterically demanding olefin ligands and were detected only by IR spectroscopy. Prolongated UV irradiation of **2** and ethylene yields in addition to **2a** [W( $\eta^{5:1}$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(CO)( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (**2a'**). Hindered olefin rotations around the metal-olefin bonds were detected for **1a–1c**, **1e**, **1f**, **1i**, and **2a** with barriers of activation between 50 to 75 kJ·mol<sup>-1</sup>.

## Einleitung

Photochemisch induzierte Reaktionen von Komplexen des Typs [M( $\eta^5$ -L)(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)] (M = Mo, W; L = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>) mit 1,3-Dienen ergeben eine breite Produktpalette, die die Einflüsse des Zentralmetalls, der Liganden und der Diene auf die Reaktivität und das koordinative Verhalten  $\pi$ - und  $\sigma$ -gebundener Organyl-Liganden in der Koordinationssphäre von Metallen der 6. Gruppe aufzeigt [2–4].

Der erste Schritt der photochemischen Reaktion ist die Abspaltung eines CO-Liganden und die Koordination eines Diens über eine Doppelbindung an das Metall [5–9]. Daher sind Komplexe des Typs [M( $\eta^5$ -L)(CO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)( $\eta^2$ -dien)] als Zwischenstufen für die isolierten Produkte zu fordern. Obwohl die Photoreaktionen bei tiefen Temperaturen durchgeführt wurden und somit die Isolierung auch thermolabiler Verbindungen möglich ist, konnten solche  $\eta^2$ -Dien-Komplexe nicht nachgewiesen werden.

Erst die Umsetzung von Tricarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl]molybdän [10, 11] mit 1,3-Buta-

dien, 2-Methyl-1,3-butadien und 1,3-Pentadien ergab die leidlich stabilen [Mo( $\eta^{5:1}$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(CO)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -dien)]-Komplexe, welche photochemisch in [Mo( $\eta^{5:1}$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(CO)( $\eta^4$ -dien)] übergeführt werden können [12].

Das überraschende Koordinationsverhalten von [Mo( $\eta^{5:1}$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(CO)<sub>3</sub>] gegenüber konjugierten Dienen ließ es reizvoll erscheinen, die Koordinationsfähigkeit der *quasi* quadratisch pyramidalen Komplexe Tricarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl]molybdän und -wolfram [13] gegenüber einfachen und sterisch anspruchsvolleren Olefinen näher zu untersuchen.

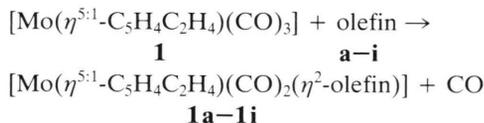
Tricarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl]molybdän (**1**) bzw. -wolfram (**2**) wurden photochemisch mit Ethylen (**a**), Propen (**b**), 1-Buten (**c**), Z-2-Buten (**d**), E-2-Buten (**e**), 2-Methyl-propen (**f**), 2-Methyl-2-buten (**g**), 2,3-Dimethyl-2-buten (**h**), Styrol (**i**), 2,2-Dimethylcyclopropen (**j**), Allen (**k**) und Acetylen (**l**) umgesetzt.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Photoreaktion von **1** mit den Olefinen **a–i** wird je nach der thermischen Stabilität der entstehenden Komplexe zwischen 243 K und 203 K in *n*-

\* Sonderdruckeranforderungen an Prof. Dr. C. G. Kreiter.

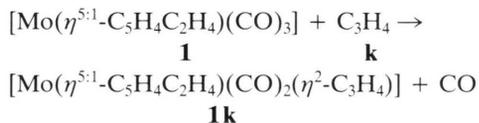
Pentan oder Petrolbenzin durchgeführt und IR-spektroskopisch in regelmäßigen Zeitabständen kontrolliert. Bei Einsatz von **a–f** und **i** färbt sich im Verlauf von 25 min das Reaktionsgemisch von orangerot nach gelbgrün. Sobald **1** verbraucht ist, wird die Bestrahlung abgebrochen und die entstandenen gelben bis ockerfarbenen Dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl]( $\eta^2$ -olefin)molybdän-Komplexe **1a** bis **1f**, **1i** an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographisch gereinigt.



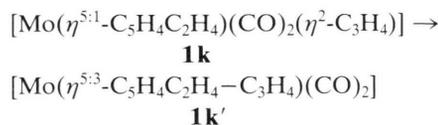
Bei der Umsetzung mit sterisch anspruchsvolleren Olefinen wie 2-Methyl-2-buten (**g**) oder 2,3-Dimethyl-2-buten (**h**) wird die Photolyselelösung innerhalb weniger Minuten unter Abscheidung flockiger Zersetzungsprodukte braunschwarz. Die IR-Spektren zeigen zwar die Bildung des Dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl]( $\eta^2$ -2-methyl-2-buten)molybdän (**1g**) an, doch zersetzt sich dieses rasch. Der entsprechende 2,3-Dimethyl-2-buten-Komplex **1h** läßt sich selbst IR-spektroskopisch nicht mehr nachweisen.

Da sich *n*-Pentanolösungen von **1** in Abwesenheit von ungesättigten Kohlenwasserstoffen bei UV-Bestrahlung nur sehr langsam, in Gegenwart von **h** aber rasch zersetzen, werten wir dies als Hinweis auf die intermediäre Bildung von Dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl]( $\eta^2$ -2,3-dimethyl-2-buten)molybdän (**1h**), das jedoch selbst bei 203 K zerfällt.

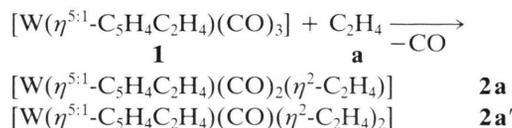
Durch zügige Chromatographie kann lediglich Dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl]( $\eta^2$ -2-methylpropen)molybdän (**1f**) als gelbes Pulver isoliert werden, das sich nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur bräunlich verfärbt. Lösungen des Komplexes in Ether oder Dichlormethan sind unterhalb 233 K für wenige Stunden stabil. Mit Allen (**k**) reagiert **1** vergleichbar wie mit Monoolefinen zu  $\eta^2$ -Allen-dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl]molybdän (**1k**), einem gelben Pulver.



**1k** kann in Toluol bis auf 333 K ohne Zersetzung erwärmt werden. Erhöht man die Temperatur auf 353 K, so erfolgt eine nahezu quantitative Umwandlung in Dicarbonyl[ $\eta^{5:3}$ -(4-cyclopentadiendiyl)-2-methylen-but-1-yl]molybdän (**1k'**).

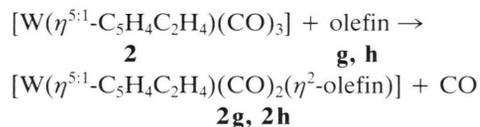


Bei der Reaktion von Tricarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl]wolfram (**2**) mit Ethylen (**a**) treten schon nach kurzer Bestrahlungsdauer die beiden  $\nu\text{CO}$ -Banden des Dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl]( $\eta^2$ -ethylen)wolfram (**2a**) auf. Nach 15 min kommt eine weitere Bande bei  $1959\text{ cm}^{-1}$  hinzu, die die Bildung von Carbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl]bis( $\eta^2$ -ethylen)wolfram (**2a'**) anzeigt.



Die Auftrennung der beiden Produkte gelingt durch Flash-Chromatographie [14]. Während **2a**, ein gelbes, teilkristallines Pulver, in Lösung selbst bei 373 K für kurze Zeit stabil ist, färbt sich die braungelbe Diethylen-Verbindung **2a'** in Substanz bei 253 K innerhalb weniger Stunden dunkel. Lösungen in *n*-Pentan sind nur unterhalb 243 K kurze Zeit beständig.

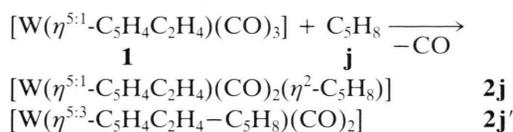
Die Photoreaktion von **2** mit den sterisch anspruchsvolleren Olefinen 2-Methyl-2-buten (**g**) bzw. 2,3-Dimethyl-2-buten (**h**) wird bei 203 K in *n*-Pentan durchgeführt. Zügige Chromatographie der Reaktionslösung erlaubt die Isolierung von Dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl]( $\eta^2$ -2-methyl-2-buten)wolfram (**2g**) in Form eines gelbbraunen Pulvers. **2g** zerfällt in *n*-Pentan bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten.



Der entsprechende 2,3-Dimethyl-2-buten-Komplex **2h** zersetzt sich bei dem Versuch, das Reaktionsgemisch chromatographisch aufzutrennen, am Säulenkopf selbst bei 203 K.

Die UV-Bestrahlung von **2** und 3,3-Dimethylcyclopropen (**j**) bei 233 K ergibt zwei Dicarbonyl-Komplexe, die chromatographisch an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufgetrennt werden. Es handelt sich um das rötliche Dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl]( $\eta^2$ -3,3-dimethylcyclopropen)wolfram (**2j**) und das gelbe Di-

carbonyl[ $\eta^{5:3}$ -(6-cyclopentadienyl)-2-methyl-3-hexen-1-yl]wolfram (**2j'**).



Thermolyse von **2j** in Toluol bei 383 K erlaubt unter leichter Zersetzung gezielt die Isomerisierung zu **2j'**.

Die Photolyse von  $[\text{Mo}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_3]$  (**1**) bzw.  $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_3]$  (**2**) in einer von Acetylen (**1**) durchströmten *n*-Pentanlösung bei 223 K liefert IR-spektroskopisch keinen Hinweis für die Bildung von Acetylen-Komplexen. Es erfolgt lediglich langsame Zersetzung von **1** bzw. **2**.

#### Stereochemie von Dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadienyl)ethyl]( $\eta^2$ -olefin)metall-Komplexen

Die Substitution eines CO-Liganden durch ein Olefin ist an den *quasi* quadratisch-pyramidalen Tricarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadienyl)ethyl]metall-Komplexen **1**, **2** cisoid oder transoid zur Metall-C- $\sigma$ -Bindung denkbar [15]. Zwischen den beiden Möglichkeiten kann anhand der  $\nu\text{CO}$ -Banden der aus **1** bzw. **2** und den Olefinen **a–k** erhaltenen Komplexe entschieden werden. Bei cisoider Substitution bilden die CO-Liganden einen Winkel  $< 90^\circ$ , bei transoider einen Winkel  $> 90^\circ$ . Für den ersten Fall ergibt die höherfrequente symmetrische  $\nu\text{CO}$ -Schwingung eine intensivere Bande als die asymmetrische  $\nu\text{CO}$ -Schwingung, im zweiten Fall kehren sich die Intensitätsverhältnisse um [16–20]. Da bei sämtlichen in dieser Arbeit beschriebenen Dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadienyl)ethyl]( $\eta^2$ -olefin)metall-Komplexen die höherfrequente  $\nu\text{CO}$ -Bande weniger intensiv als die niederfrequente ist, kann die Koordination der Olefinliganden transoid zur Metall-C- $\sigma$ -Bindung und lokale  $C_s$ -Symmetrie für das  $[\text{M}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2]$ -Fragment als gesichert gelten. Weiterhin sollte sich wie in  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ ,  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  [21–23],  $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{CH}_3)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  und  $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{CH}_3)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  [24, 25] die an das Metall koordinierte CC-Bindung bevorzugt parallel zur Ringebene orientieren.

Legt man den Olefinkomplexen **1a–1k** und **2a–2j** diese räumlichen Verhältnisse zugrunde, so lassen sich die denkbaren Stereoisomeren unter Be-

rücksichtigung der Symmetrie der freien Olefine vorhersagen (Tab. I).

Tab. I. Idealierte Symmetrie der freien Olefine **a–k** und der  $[\text{M}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-olefin})]$ -Komplexe **1a–1k** und **2a–2j**, Anzahl der denkbaren Diastereomeren und Enantiomeren.

Olefin	frei	koordiniert	Diastereomere	Enantiomere
<b>a, h</b>	$D_{2h}$	$C_s$	1	0
<b>k</b>	$D_{2d}$	$C_1$	1	2
<b>d, j</b>	$C_{2v}$	$C_s$	2	0
<b>f</b>	$C_{2v}$	$C_1$	1	2
<b>e</b>	$C_{2h}$	$C_2$	1	2
<b>b, c, g, i</b>	$C_s$	$C_1$	2	4

#### $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

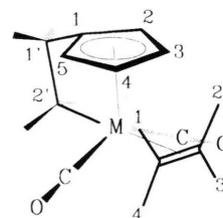
Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Olefin-Komplexe **1a–1k** sowie **2a–2j** wurden innerhalb eines größeren Temperaturbereichs aufgenommen. Sie sind meist temperaturabhängig, doch konnten wegen der Thermolabilität einzelner Komplexe nicht in allen Fällen die Hochtemperatur-Grenzspektren erhalten werden. Die chemischen Verschiebungen der  $\eta^{5:1}$ - $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$ -Chelat- und  $\eta^2$ -Olefin-Liganden, die Meßtemperaturen und Lösungsmittel sind in Tab. II angegeben.

Bei tiefen Temperaturen ist die gehinderte Olefinrotation in den Komplexen soweit verlangsamt, daß die Spektren die Symmetrie der bevorzugten Ligandanordnung widerspiegeln. Für **1a**, **1d** und **2a** wird  $C_s$ -Symmetrie durch die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale des  $\eta^{5:1}$ - $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$ -Chelat- und der Olefin-Liganden angezeigt. Man erhält sowohl für die Ringprotonen als auch für die Protonen der Seitenkette je ein AA'BB'- bzw. AA'XX'-Spektrum. Die Ethylenliganden von **1a** und **2a** ergeben ebenfalls AA'XX'-Spektren. Die Kopplungskonstanten der jeweils drei AA'XX'-Spinsysteme wurden durch Spektrensimulation [26] ermittelt (Tab. III). Aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Kopplungskonstanten der Ethylen-Liganden ( $J_{\text{AX}'} = J_{\text{A}'\text{X}} > J_{\text{AA}'} \approx J_{\text{XX}'} > J_{\text{AX}} = J_{\text{A}'\text{X}'}$ ) ist die Orientierung der C–C-Doppelbindung parallel zur Fünfringebene abzulesen.

Bei Temperaturerhöhung verbreitern sich die Signale der Ethylenliganden und fallen schließlich zusammen. Für **2a** ergibt der Ethylenligand bei 373 K nur noch ein etwas verbreitertes Singulett. Die Temperaturabhängigkeit der Signale zeigt eine gehinderte Olefinrotation um die Achse der Metall-Ethylen-

Komplex, Isomerenpopulation	2, 5	3, 4	1'	2'	1	2	3	4	T [K]	Solvens
<b>1a</b>	5,61	4,68	3,06	-0,14	1,94	1,94	2,23	2,23	253	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>1b</b> 0,75	5,59	4,61	2,98	-0,19	2,44	2,88	1,58 <sup>a</sup>	1,70	213	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	5,59	4,77	2,98	-0,19						
0,25	5,31	4,27	2,98	-0,54	1,58 <sup>a</sup>	2,23	2,15	2,88		
	5,51	5,23	2,98	-0,19						
<b>1c</b> 0,68	5,61	4,66	3,00	-0,16	2,42	2,89	1,49 <sup>b</sup>	1,68	243	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	5,61	4,73	3,00	-0,16			2,26 <sup>b</sup>			
							1,09 <sup>a</sup>			
0,32	5,32	4,29	3,00	-0,45	0,97 <sup>b</sup>	2,19	2,11	2,89		
	5,51	5,14	3,00	-0,16	2,27 <sup>b</sup>					
					1,09 <sup>a</sup>					
<b>1d</b>	5,38	4,65	2,97	-0,10	3,13	3,13	1,59 <sup>a</sup>	1,59 <sup>a</sup>	280	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>1e</b>	5,49	4,27	2,94	-0,51	2,51	1,58 <sup>a</sup>	2,83	1,69 <sup>a</sup>	213	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	5,52	5,32	2,94	1,09						
<b>1f</b>	5,58	5,34	3,00	-0,13	2,32	1,61	1,61	2,32	293	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	5,52	4,26	2,91	0,12	2,14	1,49	1,59	2,32	193	
	5,57	5,35	2,91	-0,67						
<b>1i</b> 0,56	5,65	4,85	2,93	-0,15	2,77	3,83	7,01 <sup>c</sup>	2,49	233	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	5,65	4,90	2,93				7,18 <sup>c</sup>			
0,44	5,65	5,06	2,93	-0,37	7,01 <sup>c</sup>	3,08	2,16	3,95		
	5,52	5,52	2,93	-0,15	7,18 <sup>c</sup>					
<b>1k</b>	5,58	4,79	3,10	-0,21	1,58	5,80 <sup>d</sup>		1,96	283	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	5,74	4,79	3,05	-0,12		6,46 <sup>d</sup>				
<b>2a</b>	5,12	3,96	2,73	0,07	1,53	1,53	1,53	1,53	373	C <sub>7</sub> D <sub>8</sub>
	5,05	3,79	2,68	0,06	1,41	1,41	1,58	1,58	283	
<b>2g</b>	4,97	3,59	2,54	-0,24	1,89	1,57 <sup>a</sup>	1,74 <sup>a</sup>	1,98 <sup>a</sup>	273	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	5,11	4,67	2,68	0,61						
<b>2j</b>	5,26	4,19	2,57	-0,17	2,64	2,64	1,18 <sup>a</sup>		293	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
							1,32 <sup>a</sup>			
<b>2a'</b>	5,32	4,34	2,48	-3,05	-1,18	1,70	1,60	1,19	263	C <sub>7</sub> D <sub>8</sub>
	4,70	3,03	2,53	-0,26	-0,07	2,58	1,80	0,96		
<b>2j'</b>	5,08	4,54	1,71	1,88	2,25	3,25	1,37	1,84	283	C <sub>7</sub> D <sub>8</sub>
	4,52	4,50	1,51	2,62						
<b>1k'</b>	5,46	5,38	2,71	2,32		1,04			293	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
						3,24				

Tab. II. <sup>1</sup>H-NMR-chemische Verschiebungen der Komplexe **1a–1f**, **1i**, **1k**, **1k'**, **2a**, **2a'**, **2g**, **2j** und **2j'** in δ [ppm] rel. TMS.



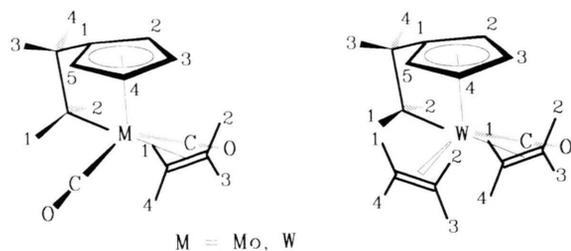
M = Mo, W

<sup>a</sup> Methylgruppe; <sup>b</sup> Methylen-  
gruppe; <sup>c</sup> Phenylgruppe; <sup>d</sup> Vi-  
nylidengruppe.

Bindung an, deren Freie Aktivierungsenthalpie zu  $\Delta G^*_{280} = 58,1 \pm 2$  kJ/mol für **1a** und zu  $\Delta G^*_{353} = 75,0 \pm 2$  kJ/mol für **2a** bestimmt wurde [27]. Das Signal der Seitenkette des  $\eta^{5:1}$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Liganden von **2a** wandelt sich von einem AA'XX'- in ein entartetetes AA'XX'-Spinsystem um.

Für **1d** ist nur das *u*-Isomere [2] zu beobachten, in dem die beiden Methylgruppen des Z-2-Buten-Liganden vom Fünfring abgewandt sind. Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale sind temperaturunabhängig. Ein gleiches Verhalten zeigt auch **2j**. Auch hier ist von einer Bevorzugung des *u*-Isomeren auszugehen.

Die Stereochemie des 2-Methylpropen- **1f** und des Allen-Komplexes **1k** ist vergleichbar. Bei Orientierung der koordinierten CC-Doppelbindung des Olefins parallel zur Fünfringebene liegen beide Verbindungen als Enantiomerenpaare vor, erkennbar an den ABXY-Spinsystemen für die Ring- und Seitenketten-Protonen des  $\eta^{5:1}$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Liganden. Durch rasche Olefinrotation ( $\Delta G^*_{243} = 50,0 \pm 2$  kJ/mol) wandeln sich nur bei **1f** die ABXY- in AA'XX'-Spinsysteme um, entsprechend einer scheinbaren C<sub>s</sub>-Symmetrie des Komplexes. Das Spektrum des Allenkomplexes ist bis zu Temperaturen, bei denen die

Tab. III.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten der  $\eta^{5:1}$ -(2-Cyclopentadiendiyl)ethyl- und  $\eta^2$ -Ethylen-Liganden von **1a**, **2a** und **2a'** in Hz.

Komplex	Ligand	12	13	14	23	24	34	45
<b>1a</b>	$\eta^{5:1}$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	12	19,4	23	5,6	34	14,4	
		13	11,0	24	11,0			
		14	5,6					
	$\eta^{5:1}$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	23	3,2	34	3,3	45	3,2	
		24	1,7	35	1,8			
		25	1,8					
	$\eta^2$ -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	12	9,6	23	2,7	34	10,2	
		13	13,0	24	13,0			
		14	2,7					
<b>2a</b>	$\eta^{5:1}$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	12	16,3	23	5,4	34	12,5	
		13	11,1	24	11,1			
		14	5,4					
	$\eta^{5:1}$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	23	3,1	34	3,2	45	3,1	
		24	1,8	35	1,9			
		25	1,9					
	$\eta^2$ -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	12	9,5	23	4,0	34	10,6	
		13	12,1	24	12,1			
		14	4,0					
<b>2a'</b>	$\eta^{5:1}$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	12	12,5	23	5,4	34	8,3	
		13	11,1	24	11,6			
		14	5,6					
	$\eta^{5:1}$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	23	2,9	34	3,0	45	2,9	
		24	1,7	35	1,8			
		25	1,8					
	$\eta^2$ -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	12	10,8	23	3,7	34	10,0	
		13	11,9	24	12,3			
		14	3,1					
$\eta^2$ -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	12	8,7	23	0,1	34	9,3		
	13	10,4	24	10,1				
	14	3,3						

Umisomerisierung in **1k'** erfolgt, temperaturunabhängig.

Der E-2-Buten-Komplex **1e** besitzt ebenfalls C<sub>1</sub>-Symmetrie. Bei 213 K zeigen die Protonen des  $\eta^{5:1}$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Liganden die beiden typischen ABXY-Spinsysteme. Zwei Methyl dubletts und zwei Doppelquartetts für den E-2-Buten-Liganden vervollständigen das Bild. Temperaturerhöhung bewirkt allerdings nur ein paarweises Zusammenfallen der Signale des E-2-Buten-Liganden. Der Komplex bleibt

trotz rascher Olefinrotation ( $\Delta G^*_{263} = 58,9 \pm 2$  kJ/mol), erkennbar an den praktisch unveränderten  $\eta^{5:1}$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Signalen, chiral.

Für die Komplexe der monosubstituierten Ethylen-derivate Propen, 1-Buten und Styrol **1b**, **1c** und **1i** findet man bei tiefen Temperaturen jeweils Signale zweier chiraler diastereomerer Formen, deren Populationen in Tab. II angegeben sind. Bei Temperaturerhöhung wird ein Zusammenfallen der korrespondierenden Signale der Diastereomeren beobachtet, was ihre gegenseitige Umwandlung durch Olefinrotation anzeigt. Die Freien Aktivierungsenthalpien wurden zu  $\Delta G^*_{263} = 58,9 \pm 2$  kJ/mol für **1b**,  $\Delta G^*_{283} = 61,0 \pm 2$  kJ/mol für **1c** und  $\Delta G^*_{303} = 65,7 \pm 2$  kJ/mol für **1i** bestimmt. Dagegen wird für den 2-Methyl-2-buten-Komplex **2g**, der ebenfalls aufgrund der Erniedrigung der C<sub>5</sub>-Symmetrie des freien Liganden chiral ist, nur eine Form beobachtet. Neben den beiden ABXY-Spinsystemen des  $\eta^{5:1}$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Liganden erhält man unabhängig von der Meßtemperatur ein AB<sub>3</sub>-Spinsystem (1,89 ppm, 1,98 ppm) und zwei Singulets geringer Halbwertsbreite (1,74 ppm, 1,57 ppm) mit den relativen Intensitäten 1:3:3:3.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Bis(ethylen)-Verbindung **2a'** wird von ABCX- und ABXY-Spinsystemen bestimmt, die sich teilweise überlagern. Daher waren Entkopplungsexperimente in verschiedenen Lösungsmitteln (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>) für die vollständige Analyse der Signalgruppen erforderlich (Tab. II, III). Die vier Doppeltripletts bei 3,03 ppm, 4,34 ppm, 4,70 ppm und 5,32 ppm (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>) werden an den Kopplungen von ca. 3 Hz ( $^3J$ ) und ca. 1,8 Hz ( $^4J$ ) als Signale der 3,4- und 2,5-Cyclopentadiendiyl-Protonen erkannt. Überraschend ist das Auftreten von vier Resonanzen im Bereich < 0 ppm. Zwei Multipletts bei -3,05 ppm und -0,26 ppm stellen die X- und Y-Teile eines ABXY-Spinsystems dar. Doppelresonanz-Experimente beweisen den Zusammenhang mit einer komplexen AB-Signalgruppe bei 2,5 ppm. In CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ist diese in zwei Multipletts bei 2,71 ppm und 2,80 ppm separiert. Die Zuordnung der vier Resonanzen zur Seitenkette des  $\eta^{5:1}$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Liganden folgt aus der Größe der Kopplungskonstanten von  $^2J = 8,3$  Hz (W-CH<sub>3</sub>) und 12,5 Hz (Cp-CH<sub>2</sub>),  $^3J = 11,6, 5,6, 11,1, 5,4$  Hz (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Das ABCX-System mit Multipletts bei  $\delta = -1,18, 1,19, 1,60$  und 1,70 ppm (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>) gehört einem, das gut separierte ABXY-System mit Resonanzen bei  $\delta$

= -0,07, 0,96, 1,80 und 2,58 ppm dem zweiten Ethylen-Ligand an.

Die auffällige Hochfeldverschiebung von je einem Multiplett der beiden Ethylen-Liganden läßt auf besondere sterische Verhältnisse in **2a'** schließen. An jeweils drei Multipletts der beiden Ethylen-Liganden lassen sich kleine Kopplungen von *ca.* 1 Hz erkennen, die auf Spin-Spin-Wechselwirkungen zwischen beiden Liganden über das Metall zurückzuführen sind.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des aus **2** und 3,3-Dimethylcyclopropen (**j**) bzw. thermisch aus **2j'** entstandenen Produktes **2j'** zeigt 12 Signale der relativen Intensitäten 3:1:1:3:1:1:1:1:1:1:1:1. Vier Multipletts eines ABCX-Spinsystems sind den Fünfring-Protonen zuzuordnen und zeigen die Chiralität der Verbindung an. Zwei Methyl-Singulets treten bei 1,37 und 1,84 ppm auf. Die restlichen Signale bauen ein Sechs-Spin-System auf. Man erkennt vier Multipletts mit geminalen Kopplungen von 13,5 Hz bzw. 14,9 Hz, die zwei aliphatischen Methylen-Gruppen entsprechen. Weiterhin werden ein Multiplett und ein Dublett beobachtet, die zwei koordinierten sp<sup>2</sup>-Methin-Gruppen zuzuordnen sind. Die Signale sprechen für das Vorliegen eines η<sup>5:1</sup>-6-Cyclopentadiendiyl-2-methyl-3-hexen-2-yl-Liganden in **2j'**.

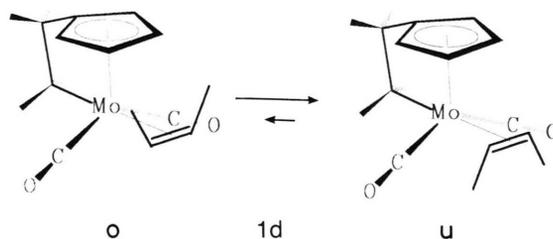
Für den durch Thermolyse von [Mo(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(CO)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)] (**1k**) erhaltenen Komplex **1k'** beweisen die beiden AA'XX'-Spinsysteme der Cyclopentadiendiyl- und Ethylen-Protonen C<sub>s</sub>-Symmetrie. Weiterhin tritt ein AA'XX'-Spinsystem auf, das den Protonen eines 2-Propen-1,2-diyl-Systems entspricht. Mithin liegt ein Chelat-Ligand vor, in dem ein η<sup>5</sup>-Cyclopentadiendiyl- und ein η<sup>3</sup>-2-Propen-1,2-diyl-Rest über eine Ethylenbrücke verknüpft sind.

### Diskussion

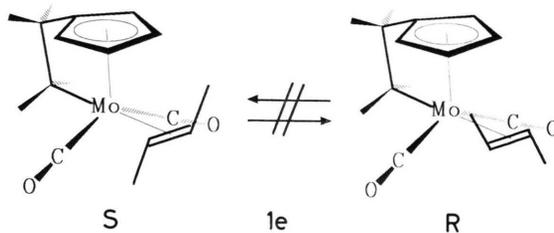
Die Photoreaktion von [Mo(η<sup>5:1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(CO)<sub>3</sub>] (**1**) mit Ethylen (**a**) und den Ethylenderivaten Propen (**b**), 1-Buten (**c**), Z-2-Buten (**d**), E-2-Buten (**e**) und Styrol (**i**) ergibt stabile [Mo(η<sup>5:1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(CO)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-olefin)]-Komplexe (**1a–1e**, **1i**). <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch wird an **1a** und dem Homologen **2a** die Orientierung der C–C-Doppelbindung des Ethylen-Liganden parallel zur Fünfringebene nachgewiesen, eine Anordnung, die auch für die übrigen Olefin-Komplexe anzunehmen ist.

Mit Ausnahme von **1d** zeigen diese Verbindungen eine gehinderte Rotation der Olefin-Liganden. Be-

dingt durch die Symmetrie des Olefins und die Stereochemie des [Mo(η<sup>5:1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(CO)<sub>2</sub>]-Fragments sind für **1d** *o*- und *u*-Isomere [2] denkbar, mit den beiden Methylgruppen zum Fünfring hin- bzw. vom Fünfring abgewandt. Daß nur das *u*-Isomere beobachtet wird, ist auf die sterische Wechselwirkung zwischen den Liganden zurückzuführen. Im *o*-Isomeren ist mit einer deutlich stärkeren gegenseitigen Behinderung der Liganden zu rechnen. Da das *o*-Isomere nicht nachweisbar ist, d. h. seine Population sehr klein ist, kann auch die Olefinrotation, die beide Isomere ineinander umwandelt, nicht beobachtet werden.

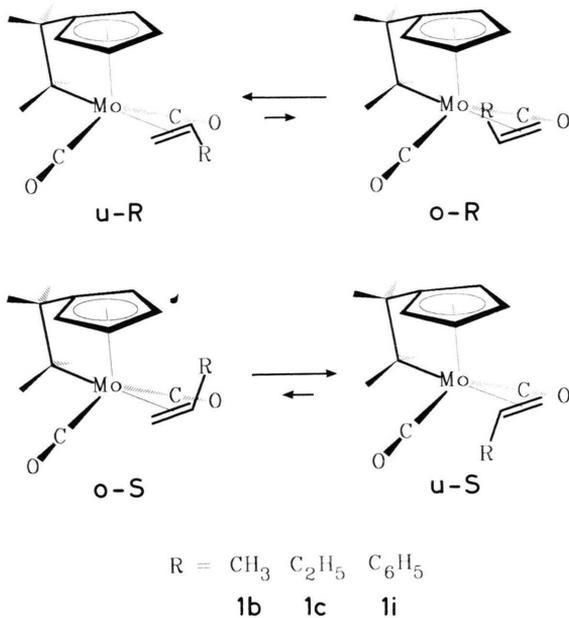


Koordination von E-2-Buten (**e**) an ein Metall ergibt als Folge der lokalen C<sub>2</sub>-Symmetrie enantiomere Komplexe. Auch **1e** ist chiral und behält seine Chiralität selbst bei rascher Olefinrotation. Diese bewirkt bei **1e** keine Isomerisierung. Das schließt einen Wechsel der koordinativen Bindung zwischen den beiden Seiten des Olefins durch die Ligandbewegung aus. Die Olefinrotation erfolgt als Drehung um eine Achse, die etwa vom Zentralmetall zum Zentrum der C–C-Doppelbindung verläuft.



Für die Komplexe der monosubstituierten Ethylen-Derivate **b**, **c** und **i** sind zum einen *o*- und *u*-Isomere, entsprechend der Orientierung des Substituenten relativ zum Fünfring, zum anderen, bedingt durch die Koordination an das Metall, Enantiomere zu erwarten. Aus den Tieftemperatur-Grenzspektren können die unterschiedlichen Populationen der

*o*- und *u*-Isomeren in Abhängigkeit vom Substituenten bestimmt werden (Tab. II). Man erkennt, daß eine Methyl-Gruppe (**1b**) stärker mit dem Fünfring in Wechselwirkung steht als eine Ethylgruppe (**1c**) und diese weniger als ein Phenyl-Rest (**1i**).



Die Photoreaktion von  $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_3]$  (**2**) mit Ethylen führt zu zwei Produkten. Vergleichbar mit der photochemischen Umsetzung von  $[\text{Mo}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_3]$  (**1**) mit Ethylen wird bereits nach kurzer Zeit das erwartete  $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  (**2a**) gebildet. Die Rotationsbarriere des Ethylen-Liganden liegt in diesem Komplex mit  $\Delta G_{353} = 75 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$  recht hoch.  $^1\text{H-NMR}$ -Studien an den verwandten Systemen  $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{CH}_3)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  und  $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{CH}_3)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  ergeben deutlich niedrigere Rotationsbarrieren [24, 25].

Die Strukturänderung des Signals der Ethylen-Gruppe des  $\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$ -Liganden im Bereich 283 K bis 373 K von einem AA'XX'- in ein entartetes AA'XX'-Spinsystem beruht auf einer Angleichung der im Tieftemperaturgrenzspektrum recht unterschiedlichen vicinalen Kopplungskonstanten (Tab. III). Diese Änderung ist nicht mit der Rotation des  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Liganden, sondern mit einer raschen Torsion der beiden Methylgruppen des  $\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$ -Liganden zu erklären, wodurch die Die-

derwinkel zwischen den C–H-Bindungen zeitlich ausgemittelt werden.

Bei fortgesetzter Bestrahlung von **2a** und Ethylen wird ein weiterer CO-Ligand verdrängt und das thermolabile  $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  (**2a'**) gebildet. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale des  $\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$ -Liganden zeigen die Chiralität der Verbindung an. Weiterhin treten Signale zweier unterschiedlicher Ethylen-Liganden auf. Hieraus ist auf eine *quasi* quadratisch pyramidale Koordinationssphäre zu schließen, mit Ethylen-Liganden transoid zur W–C- $\sigma$ -Bindung und zum CO-Liganden.

Auffällig ist die paramagnetische Verschiebung nur jeweils eines Protons der beiden  $\eta^2$ -Ethylen-Liganden in **2a'**, was auf eine sterisch bedingte Drehung der C–C-Doppelbindungen aus der sonst bevorzugten parallelen Orientierung zur Ebene des Fünfrings deutet. Durch eine solche Drehung wird nur je ein Wasserstoffatom dem Anisotropiekegel des  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Rings ausgesetzt. D-NMR-Studien werden durch die bei 263 K schon deutliche, bei 273 K bereits sehr rasche Zersetzung vereitelt.

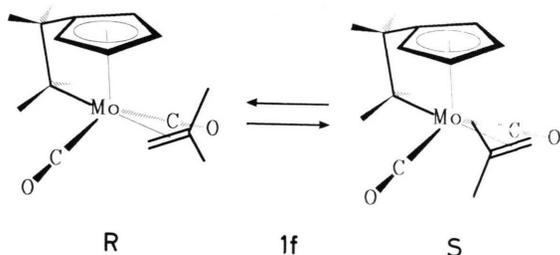
Carbonyl $[\eta^{5:1}\text{-(2-cyclopentadiendiyl)ethyl}]$ bis( $\eta^2$ -ethylen)wolfram (**2a'**) ist ein weiteres Beispiel für Bis(ethylen)-Komplexe mit Cyclopentadienyl-Liganden wie  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ ,  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  (M = Rh [28–30], Co [31, 32]). Andere bekannte Bis(ethylen)-Wolfram-Komplexe sind  $[\text{W}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-olefin})_2]$  [33] und  $[\text{W}(\text{PR}_3)_4(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  [34].

Es ist bemerkenswert, daß selbst sperrige, doppelt methylsubstituierte Alkene wie E- und Z-2-Buten an das  $[\text{Mo}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2]$ -Fragment koordiniert werden. Die Darstellung entsprechender *quasi* tetraedrischer Komplexe  $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})(\eta^2\text{-olefin})]$  [22] und  $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-olefin})]$  [35] gelingt dagegen nicht. Lediglich in den an Liganden armen, *quasi* trigonal planaren  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_3)(\eta^2\text{-olefin})]$ -Komplexen können auch sterisch aufwendigere Olefine an das Nickel koordiniert sein [36].

Die Fähigkeit des  $[\text{M}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2]$ -Fragments (M = Mo, W) zur Koordination sperriger Alkene ist einerseits auf die große Koordinationslücke transoid zur W–C- $\sigma$ -Bindung, andererseits auf die Festigkeit der Metall-Olefin-Bindung zurückzuführen. Die Grenzen der Koordination lassen sich anhand der Reaktion von **1** bzw. **2** gegenüber 2-Methylpropen (**f**), 2-Methyl-2-buten (**g**) und 2,3-Dimethyl-2-buten (**h**) ausloten.

Die Photoreaktionen von **1** mit **f–h** bei 203 K bis 233 K liefern als einzigen, in Substanz isolierbaren Komplex Dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadienyl)ethyl]( $\eta^2$ -2-methylpropen)molybdän (**1f**), der sich allerdings in Lösung bei Raumtemperatur rasch zersetzt.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1f** bei 193 K zeigt  $C_1$ -Symmetrie und damit eine relativ zur NMR-Zeitskala langsame Rotation des 2-Methylpropen-Liganden an. Die Chiralität von **1f** ist Folge des Substituentenmusters von **f**. Durch die Rotation um die Metall-Olefin-Bindungsachse erfolgt eine Enantiomerisierung und bei genügend rascher Rotation scheinbar der Verlust der Chiralität.



An gekühlten Proben der Reaktionsmischung von **1** und 2-Methyl-2-buten (**g**) können die typischen IR-Banden einer Verbindung mit zwei transoiden CO-Liganden bei 1958 und 1891  $\text{cm}^{-1}$  erhalten werden. Bereits während der Aufnahme der IR-Spektren ist eine rasche Abnahme der Intensitäten, einhergehend mit einer Dunkelfärbung der Proben, zu beobachten. Das Ergebnis spricht für die Bildung von Dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadienyl)ethyl]( $\eta^2$ -2-methyl-2-buten)molybdän (**1g**). Der Versuch **1g** zu isolieren und zu charakterisieren scheitert an der Thermolabilität der Verbindung.

Die Koordination von 2,3-Dimethyl-2-buten (**h**) an das [ $\eta^{5:1}$ - $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$ ] $\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Fragment ist selbst bei 203 K IR-spektroskopisch nicht mehr nachzuweisen. Die rasche Abnahme der  $\nu\text{CO}$ -Banden von **1** bei der UV-Bestrahlung in Gegenwart dieses Olefins kann als Hinweis auf die Bildung eines äußerst unbeständigen Addukts **1h** gewertet werden.

Vergleichende Untersuchungen an [ $\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_3$ ] (**2**) demonstrieren die höhere Stabilität der Wolfram-Olefin-Bindung. Dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadienyl)ethyl]( $\eta^2$ -2-methyl-2-buten)wolfram (**2g**) kann als braunes, teilkristallines Pulver isoliert werden. Bis zur Zersetzung des Komplexes in Lösung bei Raumtemperatur weisen die

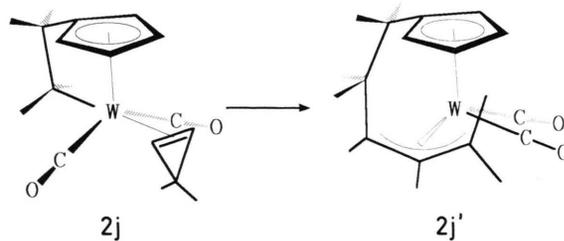
$^1\text{H-NMR}$ -Spektren keine Bandenverbreiterungen, als Folge einer gehinderten Ligand-Rotation, auf. Offenbar ist wie bei **1d** nur eine Orientierung des 2-Methyl-2-buten-Liganden im Koordinationspolyeder, mit den beiden Z-ständigen Methyl-Gruppen vom Fünfring abgewandt, energetisch bevorzugt.

Die Umsetzung von [ $\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_3$ ] (**2**) mit 2,3-Dimethyl-2-buten bei 203 K gestattet wie für Dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadienyl)ethyl]( $\eta^2$ -2-methyl-2-buten)molybdän (**1g**) lediglich den IR-spektroskopischen Nachweis von Dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadienyl)ethyl]( $\eta^2$ -2,3-dimethyl-2-buten)wolfram (**2h**) (1960, 1887  $\text{cm}^{-1}$ ).

Die Verbindungen **1g** und **2h** sind als Grenzindikatoren der Koordinationsfähigkeit der Komplexfragmente [ $\text{M}[\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2$ ] ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) für methylsubstituierte Ethylene zu werten.

Die Photoreaktion von [ $\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_3$ ] (**2**) mit 3,3-Dimethylcyclopropen führt zu den Konstitutionsisomeren **2j** und **2j'**.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen klassifizieren **2j** als  $\eta^2$ -Olefin-Komplex mit  $C_s$ -Symmetrie, eine Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale wird wie bei **1d** und **2g** nicht beobachtet.

Verbindung **2j** wird thermisch in Lösung nahezu quantitativ zu **2j'** isomerisiert.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch kann für **2j'** der Einschub einer 3-Methyl-1-buten-1,3-diyl-Einheit in die  $\text{W}-\text{C}-\sigma$ -Bindung nachgewiesen werden. Die dazu erforderliche Ringöffnung von 3,3-Dimethylcyclopropen ist keineswegs ungewöhnlich und wird bei der Reaktion mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  [37], aber auch bei der Reaktion mit [ $\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ ] [38] beobachtet;  $\eta^2$ -3,3-Dimethylcyclopropen-Komplexe werden als Intermediate bei der Cyclotrimerisierung dieses Kohlenwasserstoffs postuliert [39].



[ $\text{Mo}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_3$ ] (**1**) reagiert mit Allen (**k**) zu ( $\eta^2$ -Allen)dicarbonyl[2-( $\eta^{5:1}$ -cyclopentadienyl)ethyl]molybdän (**1k**). Der sterisch wenig auf-

wendige  $\eta^2$ -Allen-Ligand bewirkt nur eine geringe chemische Verschiebung zwischen vergleichbaren Protonen des  $\eta^{5:1}$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Liganden (Tab. II). Die auffallend große Zunahme der geminalen Kopplung der Methylenprotonen an der koordinierten C–C-Doppelbindung von 0,7 Hz auf 9,9 Hz deutet auf einen ausgeprägten sp<sup>3</sup>-Charakter dieser C-Atome hin. Wie für [Mn( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(CO)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)] [40] geben die NMR-Spektren keinen Hinweis auf eine gehinderte Bewegung des Liganden. Diese Befunde sind eher mit einem Methylen-metallacyclopropan als mit einem  $\eta^2$ -Allen-Komplex im Einklang. Röntgenstrukturanalysen an [Fe( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -tetramethylallen)][BF<sub>4</sub>] [41] oder [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)] [42] kommen dieser Vorstellung entgegen.

Die Thermolyse von **1k** in Toluol bewirkt nahezu quantitativ die Isomerisierung zu **1k'**. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1k'** beweist einen  $\eta^{5:3}$ -4-Cyclopentadiendiyl-2-methylen-but-1-yl-Liganden, der durch formale Insertion von Allen in die W–C- $\sigma$ -Bindung entsteht. **1k'** gehört ebenso wie **2j'** zur großen Gruppe der [M( $\eta^{5:3}$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-enyl)(CO)<sub>2</sub>]-Komplexe (M = Cr, Mo, W) [43–47].

Die UV-Bestrahlung von [M( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)] bzw. von [M( $\eta^5$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)] (M = Mo, W) und Acetylen führt zu Acetylen-Komplexen und interessanten Folgeprodukten [48–49]. [Mo( $\eta^{5:1}$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(CO)<sub>3</sub>] (**1**) bzw. [W( $\eta^{5:1}$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(CO)<sub>3</sub>] (**2**) zeigen keine analoge Chemie. Bei der Photolyse von **1** bzw. **2** und Acetylen können IR-spektroskopisch keine Hinweise auf eine Reaktion der Komponenten erhalten werden.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch mit Phosphoroxid bzw. Natrium/Benzophenon getrocknet. Das zur Tieftemperaturchromatographie verwendete Aluminiumoxid (basisch, neutral) wurde 6 h bei 433 K im Hochvakuum ausgeheizt und mit 2–5% stickstoffgesättigtem Wasser desaktiviert (Aktivitätsstufe II/III).

Die C–H-Elementaranalysen wurden an einem Microanalyzer 240 (Perkin Elmer) durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem Gitterspektrometer Modell 297 (Perkin Elmer) im Bereich von 2200–1600 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Die Messungen wurden in *n*-Pentan bzw. Petrolbenzin in Calciumfluorid-Küvetten der Schichtdicke 0,2 mm durchge-

führt. Alle NMR-Spektren wurden mit einem 200-MHz-FT-NMR-Spektrometer WP 200 (Bruker) aufgenommen. Als Lösungsmittel fanden [D<sub>2</sub>]Dichlormethan und [D<sub>8</sub>]Toluol Verwendung.

Tricarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl]molybdän (**1**) wurde nach Literaturvorschrift [10, 12], Tricarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl]wolfram (**2**) [13] nach einer modifizierten Literaturvorschrift hergestellt.

### 1. Tricarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl]wolfram (**2**)

9 g (23,0 mmol) Tris(acetonitril)tricarbonylwolfram [50] werden in 800 ml Petrolbenzin (373–413 K) suspendiert und mit 8,4 g (91,2 mmol) Spiro-2,4-hepta[2,4]dien [51, 52] 6 h bei 373 K am Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basisch, AS III, Säule: 25 cm × 2,5 cm) mit Petrolbenzin (303–348 K) chromatographiert. Das orange, Tricarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl]wolfram (**2**) enthaltende Eluat wird eingengt und bei 193 K zur Kristallisation gebracht. Das Rohprodukt enthält Verunreinigungen an Hexacarbonylwolfram und wird im Hochvakuum von diesem befreit. Ausbeute: 3,19 g (39% bez. auf [W(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>]).

### 2. Allgemeine Reaktionsbedingungen der Umsetzungen von Tricarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl]molybdän (**1**) bzw. -wolfram (**2**) mit Olefinen

Die photochemischen Umsetzungen wurden in kühlbaren Bestrahlungsapparaturen mit drei koaxialen Kammern und einem Fassungsvermögen von 100 ml bzw. 300 ml durchgeführt. Die innere Kammer nimmt eine 150 W Quecksilberdampflampe (TQ 150, Original Hanau Heraeus Quarzlampen GmbH) auf. Die Zwischenkammer wird von kaltem Methanol (Kryostat SK 80, Lauda) durchströmt. Die äußere Kammer enthält das Reaktionsgemisch, durch das gasförmige Olefine oder Stickstoff geleitet werden können.

*n*-Pentan- bzw. Petrolbenzinlösungen (303–348 K) von Tricarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl]molybdän (**1**) bzw. -wolfram (**2**) werden mit einem Überschuß der Olefine versetzt. Gasförmige Olefine werden einkondensiert bzw. durch die Lösung geleitet. Vor Beginn und alle 10 min während der Bestrahlung werden Proben gezogen und hiervon IR-Spektren im Bereich von 2200–1600 cm<sup>-1</sup> angefertigt. Die Bestrahlung wird beendet, wenn die Intensität aller bei der Reaktion neu aufgetretenen  $\nu$ CO-Banden wieder abnimmt.

### 3. Umsetzungen von Tricarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadienyl)ethyl]molybdän (**1**)

#### 3.1. Ethylen (**a**)

Eine Lösung von 545 mg (2,00 mmol) Tricarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadienyl)ethyl]molybdän (**1**) in 300 ml Pentan wird bei 220 K, während ein leichter Ethylenstrom hindurchgeleitet wird, 18 min lang bestrahlt. Das gelbe Reaktionsgemisch wird im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand in 5 ml *n*-Pentan aufgenommen und an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basisch, AS III, Säule: 30 cm × 2 cm) bei 253 K mit *n*-Pentan chromatographiert. Die erste Zone enthält Dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadienyl)ethyl]( $\eta^2$ -ethylen)molybdän (**1a**). Nach Einengen und Abkühlen kristallisiert **1a** in Form gelber Körnchen aus.

Ausbeute: 260 mg (48% bez. auf **1**), IR: 1978, 1918 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>MoO<sub>2</sub> (272,16)

Ber. C 48,55 H 4,45,  
Gef. C 48,9 H 4,65.

#### 3.2. Propen (**b**)

Eine Lösung von 234 mg (0,86 mmol) **1** und von ca. 5 ml Propen (**b**) in 300 ml *n*-Pentan wird bei 213 K 45 min lang bestrahlt. Nach Filtration über Filterflocken wird bei 243 K im Vakuum eingengt und bei 233 K an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basisch, AK III, Säule: 30 cm × 2 cm) mit *n*-Pentan chromatographiert. Die erste Zone enthält nicht umgesetztes **1**, die zweite Dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadienyl)ethyl]( $\eta^2$ -propen)molybdän (**1b**). Die Lösung wird bei 243 K im Vakuum eingengt und bei 193 K zur Kristallisation gebracht. Gelbe Körnchen.

Ausbeute: 123 mg (50% bez. auf **1**), IR: 1975, 1903 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>MoO<sub>2</sub> (286,18)

Ber. C 50,36 H 4,93,  
Gef. C 50,8 H 5,17.

#### 3.3. 1-Buten (**c**)

138 mg (0,51 mmol) **1** und 5 ml 1-Buten (**c**) werden in 300 ml *n*-Pentan bei 243 K 80 min lang bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wird entsprechend 3.2. aufgearbeitet. Dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadienyl)ethyl]( $\eta^2$ -1-buten)molybdän (**1c**), blaßgelbe Kristalle.

Ausbeute: 58 mg (37% bez. auf **1**), IR: 1975, 1904 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>MoO<sub>2</sub> (300,21)

Ber. C 52,01 H 5,37,  
Gef. C 51,8 H 5,38.

#### 3.4. Z-2-Buten (**d**)

122 mg (0,45 mmol) **1** und 5 ml Z-2-Buten (**d**) werden in 300 ml *n*-Pentan bei 223 K 40 min lang bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wird entsprechend 3.2. aufgearbeitet. Dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadienyl)ethyl]( $\eta^2$ -Z-2-buten)molybdän (**1d**), ockerfarbene Nadeln.

Ausbeute: 83 mg (62% bez. auf **1**), IR: 1969, 1898 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>MoO<sub>2</sub> (300,21)

Ber. C 52,01 H 5,37,  
Gef. C 51,9 H 5,34.

#### 3.5. E-2-Buten (**e**)

236 mg (0,87 mmol) **1** und 5 ml E-2-Buten (**e**) werden in 300 ml *n*-Pentan bei 223 K 35 min lang bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wird entsprechend 3.2. aufgearbeitet. Dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadienyl)ethyl]( $\eta^2$ -E-2-buten)molybdän (**1d**), ockerfarbene Nadeln.

Ausbeute: 187 mg (71% bez. auf **1**), IR: 1977, 1909 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>MoO<sub>2</sub> (300,21)

Ber. C 52,01 H 5,37,  
Gef. C 51,8 H 5,37.

#### 3.6. 2-Methylpropen (**f**)

130 mg (0,48 mmol) **1** und ca. 3 ml 2-Methylpropen (**f**) werden in 100 ml *n*-Pentan unter IR-Kontrolle bei 223 K bestrahlt. Die gelbgrüne Reaktionslösung wird filtriert und im Vakuum bei 233 K auf ca. 5 ml eingengt. Dabei tritt in geringem Maß Zersetzung ein. Die Dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadienyl)ethyl]( $\eta^2$ -2-methylpropen)molybdän (**1f**) enthaltende Lösung wird bei 223 K an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basisch, AK II, Säule: 20 cm × 2 cm) mit *n*-Pentan/Ether (6:4) zügig chromatographiert. Die erste Zone enthält Reste an **1**, die zweite, gut abgesetzte Zone Komplex **1f**. Nach Einengen bei 233 K wird die gelbe Lösung über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nachgereinigt und bei 193 K zur Kristallisation gebracht. Gelbes Pulver.

Ausbeute: 55 mg (38% bez. auf **1**), IR: 1966, 1893 cm<sup>-1</sup>.

Aufgrund der Thermolabilität des Komplexes konnte keine CH-Analyse angefertigt werden.

#### 3.7. 2-Methyl-2-buten (**g**)

Einer Lösung von 280 mg (1,03 mmol) **1** in 100 ml *n*-Pentan fügt man 2,5 ml 2-Methyl-2-buten (**g**) zu und bestrahlt bei 203 K. Dabei färbt sich das Reaktionsgemisch nach wenigen Minuten braunschwarz.

IR-spektroskopisch wird das Auftreten neuer  $\nu\text{CO}$ -Banden beobachtet. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung führt selbst bei 203 K nicht zur Isolierung von Dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadienyl)ethyl]( $\eta^2$ -2-methyl-2-buten)molybdän (**1g**).

### 3.8. 2,3-Dimethyl-2-buten (**h**)

Eine Lösung von 280 mg (1,03 mmol) **1** in 100 ml *n*-Pentan wird mit 2,5 ml 2,3-Dimethyl-2-buten (**h**) versetzt und bei 203 K bestrahlt. Wie unter 3.7. färbt sich das Reaktionsgemisch nach wenigen Minuten braunschwarz. Es ist lediglich eine rasch fortschreitende Intensitätsabnahme der  $\nu\text{CO}$ -Banden von **1** zu erkennen.

### 3.9. Styrol (**i**)

182 mg (0,67 mmol) **1** und 2,5 ml Styrol (**i**) werden in 300 ml *n*-Pentan bei 243 K 60 min lang bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wird entsprechend 3.2. aufgearbeitet. Dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadienyl)ethyl]( $\eta^2$ -styrol)molybdän (**1i**), gelbe Kristalle.

Ausbeute: 98 mg (42% bez. auf **1**), IR: 1977, 1909  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{MoO}_2$  (348,25)

Ber. C 58,63 H 4,63,

Gef. C 51,8 H 5,38.

### 3.10. Allen (**k**)

320 mg (1,18 mmol) **1** und *ca.* 5 ml Allen (**k**) in 100 ml Pentan werden bei 218 K 40 min lang bestrahlt. Aus der teefarbenen Reaktionslösung wird nach chromatographischer Abtrennung von **1** an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (basisch, AS III, Säule: 30  $\text{cm} \times 2$  cm) bei 253 K mit *n*-Pentan ( $\eta^2$ -Allen)dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadienyl)ethyl]molybdän (**1k**) eluiert. Aus der Lösung scheidet sich **1k** bei 243 K in Form eines gelben Pulvers ab.

Ausbeute: 133 mg (40% bez. auf **1**), IR: 1990, 1925  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{MoO}_2$  (284,17)

Ber. C 50,72 H 4,26,

Gef. C 50,9 H 4,32.

### 3.11. Thermolyse von ( $\eta^2$ -Allen)dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadienyl)ethyl]molybdän (**1k**)

110 mg (0,39 mmol) **1k** werden in 25 ml Toluol gelöst und bei 353 K gerührt. Nach 60 min hat sich **1k** nahezu vollständig in Dicarbonyl[ $\eta^{5:3}$ -(4-cyclopentadienyl)-2-methylen-but-1-yl]molybdän (**1k'**) umgelagert (IR-Kontrolle). Die durch geringe Men-

gen an Zersetzungsprodukten getrübe Reaktionsmischung wird an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (basisch, AS III, Säule: 15  $\text{cm} \times 2$  cm) mit *n*-Pentan chromatographiert. Nach Einengen des Eluats erhält man bei 243 K gelbe voluminöse Flocken von **1k'**.

Ausbeute: 83 mg (75% bez. auf **1k**), IR: 1960, 1886  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{MoO}_2$  (284,17)

Ber. C 50,72 H 4,26,

Gef. C 50,1 H 4,8.

## 4. Umsetzungen von Tricarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadienyl)ethyl]wolfram (**2**)

### 4.1. Ethylen (**a**)

In eine Lösung von 450 mg (1,25 mmol) Tricarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadienyl)ethyl]wolfram (**2**) in 300 ml *n*-Pentan wird bei 203 K 5 min lang Ethylen (**a**) eingeleitet. Nach Zünden der UV-Lampe wird der schwache Ethylenstrom noch 10 min aufrechterhalten, danach wird Stickstoff durch die Lösung gepulst. Die Bestrahlungsdauer beträgt, bei nahezu vollständigem Verbrauch von **2**, 75 min. Man filtriert die braungelbe Reaktionslösung durch Celluloseflocken und engt bei 243 K unter gelegentlichem Schütteln ein. Überschreitet man die angegebene Temperatur, so beobachtet man eine rasche Trübung der Lösung. Die Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (basisch, AS II, Säule: 25  $\text{cm} \times 2$  cm) bei 223 K mit *n*-Pentan muß sehr zügig erfolgen. Das Eluat der ersten, blaß gelblichen Zone enthält Carbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadienyl)ethyl]bis( $\eta^2$ -ethylen)wolfram (**2a'**), gut abgesetzt folgen Spuren an nicht umgesetzter Ausgangsverbindung. Das hellgelbe Eluat der dritten Zone enthält Dicarbonyl[ $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadienyl)ethyl]( $\eta^2$ -ethylen)wolfram (**2a**). Die Eluate werden bei 243 K im Hochvakuum eingengt. Bei 193 K fällt **2a** in Form eines gelben, teilkristallinen Pulvers, **2a'** in Form eines bräunlichen Pulvers aus. Lösungen von **2a'** sind unterhalb 243 K zu handhaben.

**2a**, Ausbeute: 124 mg (28% bez. auf **2**), IR: 1980, 1905  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{WO}_2$  (360,07)

Ber. C 36,69 H 3,36,

Gef. C 36,8 H 3,36.

**2a'**, Ausbeute: 68 mg (15% bez. auf **2**), IR: 1959  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{WO}$  (360,11)

Ber. C 40,03 H 4,48,

Gef. C 39,8 H 4,4.

#### 4.2. 2-Methyl-2-buten (**g**)

Eine Lösung von 300 mg (0,83 mmol) **2** und 2 ml 2-Methyl-2-buten (**g**) in 100 ml *n*-Pentan wird bei 203 K 40 min lang bestrahlt. Die Reaktionslösung wird filtriert, bei 233 K eingeeengt und sehr zügig an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basisch, AS III, Säule: 15 cm × 2,5 cm) mit *n*-Pentan chromatographiert. Da **2** und das entstandene Dicarboxyl[η<sup>5:1</sup>-(2-cyclopentadiendiyl)ethyl](η<sup>2</sup>-2-methyl-2-buten)wolfram (**2g**) ähnliche Retentionszeiten haben, wird die bei 243 K eingeeengte Hauptfraktion fraktioniert umkristallisiert. Komplex **2g** fällt hierbei in Form eines braungelben Pulvers an.

Ausbeute: 101 mg (30% bez. auf **2**), IR: 1965, 1889 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>WO<sub>2</sub> (402,15)  
Ber. C 41,81 H 4,51,  
Gef. C 41,5 H 4,36.

#### 4.3. 2,3-Dimethyl-2-buten (**h**)

Die Reaktion von **2** mit 2,3-Dimethyl-2-buten (**h**) wird analog 4.2. durchgeführt. Die Isolierung des IR-spektroskopisch nachweisbaren Komplexes Dicarboxyl[η<sup>5:1</sup>-(2-cyclopentadiendiyl)ethyl](η<sup>2</sup>-2,3-dimethyl-2-buten)wolfram (**2h**) gelingt selbst im Temperaturbereich um 203 K aufgrund rascher Zersetzung nicht.

IR: 1974, 1908 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.4. 3,3-Dimethylcyclopropen (**j**)

Eine Lösung von 300 mg (0,83 mmol) **2** und 3 ml 3,3-Dimethylcyclopropen (**j**) in 300 ml Petrolbenzin (303–348 K) wird bei 233 K bestrahlt. Nach 90 min ist **2** nahezu vollständig aufgebraucht. Die Lösung wird filtriert, bei 233 K im Hochvakuum eingeeengt und an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basisch, AS II, Säule: 25 cm × 2,5 cm) zuerst mit *n*-Pentan, dann mit *n*-Pentan/Ether (9:1) chromatographiert. Nach kurzer Laufzeit erkennt

man drei sehr gut separierte Zonen. Das Eluat der ersten Zone enthält geringe Mengen an nicht umgesetztem **2**, die folgende orangerote Zone Dicarboxyl[η<sup>5:1</sup>-(2-cyclopentadiendiyl)ethyl](η<sup>2</sup>-3,3-dimethylcyclopropen)wolfram (**2j**), die dritte gelbe Zone Dicarboxyl[η<sup>5:3</sup>-(6-cyclopentadiendiyl)-2-methyl-3-hexen-1-yl]wolfram (**2j'**). Die Eluate der zweiten und dritten Zone werden eingeeengt und bei 243 K zur Kristallisation gebracht. **2j** wird als rötliches teilkristallines Pulver, **2j'** in Form gelber Kristalle erhalten.

**2j**, Ausbeute: 93 mg (28% bez. auf **2**), IR: 1990, 1920 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>WO<sub>2</sub> (400,13)  
Ber. C 42,03 H 4,03,  
Gef. C 42,5 H 4,06.

**2j'**, Ausbeute: 63 mg (19% bez. auf **2**), IR: 1941, 1867 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>WO<sub>2</sub> (400,13)  
Ber. C 42,03 H 4,03,  
Gef. C 42,0 H 3,95.

#### 4.5. Thermolyse von Dicarboxyl[η<sup>5:1</sup>-(2-cyclopentadiendiyl)ethyl](η<sup>2</sup>-3,3-dimethylcyclopropen)wolfram (**2j**)

50 mg (0,12 mmol) **2j** werden in 15 ml Petrolether (373–413 K) unter IR-spektroskopischer Kontrolle langsam auf 383 K erwärmt. Die Reaktionsdauer beträgt 75 min. Das nach Filtration, Einengen und Kristallisation erhaltene Produkt wird NMR-spektroskopisch als Verbindung **2j'** identifiziert.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

- [1] XXXIV. Mitteilung: C. G. Kreiter, G. Michael und J. Kaub, *J. Organomet. Chem.* **355**, 149 (1988).  
[2] C. G. Kreiter, *Adv. Organomet. Chem.* **26**, 297 (1986).  
[3] C. G. Kreiter, J. Kögler, W. S. Sheldrick und K. Nist, *J. Organomet. Chem.* **311**, 125 (1986).  
[4] C. G. Kreiter, K. Nist und J. Kögler, *Z. Naturforsch.* **41b**, 599 (1986).  
[5] W. Strohmeier, *Angew. Chem.* **76**, 873 (1964); *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* **3**, 730 (1964).  
[6] H. G. Alt, *Angew. Chem.* **96**, 752 (1984); *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* **35**, 766 (1984).  
[7] D. G. Alway und K. W. Barnett, *Inorg. Chem.* **19**, 1533 (1980).  
[8] E. K. v. Gustorf und P.-W. Grevels, *Fortschritt. Chem. Forsch.* **13**, 366 (1969).  
[9] E. A. Koerner von Gustorf, L. H. G. Leenders, I. Fischer und R. N. Perutz, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **19**, 65 (1976).  
[10] P. Eilbracht, *Chem. Ber.* **109**, 1429 (1976).  
[11] P. Eilbracht und P. Dahler, *J. Organomet. Chem.* **127**, C48 (1977).  
[12] C. G. Kreiter, W. Michels und M. Wenz, *Chem. Ber.* **119**, 1994 (1986).

- [13] P. Eilbracht, P. Dahler, U. Maysen und E. Henkes, *Chem. Ber.* **113**, 1033 (1980).
- [14] W. C. Still, M. Kahn und A. Mitra, *J. Org. Chem.* **14**, 2923 (1978).
- [15] J. W. Faller und A. S. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1550 (1969).
- [16] W. Beck, A. Melnikoff und R. Stahl, *Chem. Ber.* **99**, 3721 (1966).
- [17] A. R. Manning, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1984.
- [18] F. A. Mays und S. M. Pearson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2291.
- [19] J. W. Faller, C.-C. Chen, M. J. Mattina und A. Jakubowski, *J. Organomet. Chem.* **52**, 361 (1973).
- [20] F. A. Cotton und C. M. Lukehart, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2672 (1971).
- [21] H. G. Alt, M. Herberhold, C. G. Kreiter und H. Strack, *J. Organomet. Chem.* **77**, 353 (1974).
- [22] M. Herberhold, H. G. Alt und C. G. Kreiter, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 300.
- [23] M. Herberhold, G. O. Wiedersatz und C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **104**, 209 (1976).
- [24] H. G. Alt, J. A. Schwärzle und C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **153**, C7 (1978).
- [25] C. G. Kreiter, K. Nist und H. G. Alt, *Chem. Ber.* **114**, 1845 (1981).
- [26] PANIC, NMR-Simulation, ASPECT 2000/3000 NMR Software, Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten (1986).
- [27] D. S. Stephenson und G. Binsch, *Quantum Chem. Progr. Exchange* **10**, 1576 (1978).
- [28] R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 217 (1964).
- [29] R. Cramer, J. B. Kline und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2519 (1969).
- [30] K. Moseley und P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 2875.
- [31] K. Jonas, E. Deffense und D. Habermann, *Angew. Chem.* **95**, 729 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34**, 716 (1983).
- [32] R. G. Beever, S. A. Frith und J. L. Spencer, *J. Organomet. Chem.* **221**, C25 (1981).
- [33] I. W. Stolz, G. R. Dobson und R. K. Sheline, *Inorg. Chem.* **2**, 1264 (1963).
- [34] M. L. H. Green und G. Parkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 90.
- [35] R. J. Angelici und W. Loewen, *Inorg. Chem.* **6**, 682 (1967).
- [36] H. Lehmkuhl, F. Danowski, R. Benn, R. Mynott und G. Schroth, *Chem. Ber.* **119**, 2542 (1986).
- [37] M. G. Newton, N. S. Pantaleo, R. B. King und C.-K. Chu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 10.
- [38] G. K. Barker, W. E. Carroll, M. Green und A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1071.
- [39] P. Binger und J. Mc Meeking, *Angew. Chem.* **86**, 518 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 466 (1974).
- [40] W. A. Herrmann, J. Weichmann, M. L. Ziegler und H. Pfisterer, *Angew. Chem.* **94**, 545 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **33**, 551 (1982).
- [41] B. M. Foxman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 221.
- [42] K. Okamoto, Y. Kai, N. Yasuoka und N. Kasai, *J. Organomet. Chem.* **65**, 427 (1974).
- [43] C. G. Kreiter und H. Kurz, *Z. Naturforsch.* **38b**, 841 (1983).
- [44] C. G. Kreiter und E. Michels, *Chem. Ber.* **117**, 344 (1984).
- [45] C. G. Kreiter und H. Kurz, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1285 (1978).
- [46] C. G. Kreiter und H. Kurz, *J. Organomet. Chem.* **214**, 339 (1981).
- [47] C. G. Kreiter und H. Kurz, *Z. Naturforsch.* **37b**, 1322 (1982).
- [48] H. G. Alt und W. Stadler, *Z. Naturforsch.* **32b**, 144 (1977).
- [49] H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **127**, 349 (1977).
- [50] D. P. Tate, W. R. Knipple und J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1**, 433 (1962).
- [51] C. F. Wilcox und R. R. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3866 (1961).
- [52] K. Alder, H. J. Ache und F. H. Flock, *Chem. Ber.* **93**, 1888 (1960).