

Photoreaktion von Hexacarbonylbis(η^5 -methylcyclopentadienyl)diwolfram mit konjugierten Dienen

Cornelius G. Kreiter*, Gabriele Wendt und Jürgen Kaub

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

Eingegangen am 19. Juli 1988

Keywords: Tungsten complexes / Photoreaction

Hexacarbonylbis(η^5 -methylcyclopentadienyl)diwolfram (**1**) und 1,3-Butadien (**2**) reagieren photochemisch bei 253 K in *n*-Pentan unter CO-Abspaltung und 1,4-H-Verschiebung zu (μ - $\eta^{1:3}$ -2-Buten-1-yliden)tetracarbonylbis(η^5 -methylcyclopentadienyl)diwolfram (**8**). Unter den gleichen Bedingungen ergeben 2-Methyl-1,3-butadien (**3**), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**4**) bzw. 1,3-Cyclohexadien (**5**) die Dicarbonyl(μ - $\eta^{1:2}$ -carbonyl)(η^4 -dien)bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)diwolfram-Komplexe **9**, **10** und **11** mit 4-Elektronen-CO-Brückenliganden. Dagegen entsteht mit 1,3,5-Cycloheptatrien (**6**) Dicarbonyl(η^3 -2,4-cycloheptadien-1-yl)(η^5 -methylcyclopentadienyl)wolfram (**12**). Als Nebenprodukt fällt bei allen Reaktionen Tetracarbonylbis(η^5 -methylcyclopentadienyl)diwolfram (**7**) an. Die Komplexe **9**–**11** zeigen einen gehinderten intramolekularen Austausch der Carbonyl-Liganden mit Aktivierungsbarrieren von $\Delta G_{303}^\ddagger = 60.2 \pm 6$ (**9**), $\Delta G_{313}^\ddagger = 62.4 \pm 1$ (**10**) und $\Delta G_{313}^\ddagger = 60.8 \pm 2$ (**11**) kJ/mol. Die Komplexe **8**–**12** wurden durch ihre IR-Spektren im $\nu(\text{CO})$ -Bereich und durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektren charakterisiert. Die Kristall- und Molekülstruktur von **8** wurde durch eine Röntgen-Strukturanalyse bestimmt.

Photoreaction of Hexacarbonylbis(η^5 -methylcyclopentadienyl)ditungsten with Conjugated Dienes

Hexacarbonylbis(η^5 -methylcyclopentadienyl)ditungsten (**1**) und 1,3-butadiene (**2**) react photochemically at 253 K in *n*-pentane by CO elimination and 1,4-H shift to (μ - $\eta^{1:3}$ -2-buten-1-ylidene)tetracarbonylbis(η^5 -methylcyclopentadienyl)ditungsten (**8**). Under the same conditions, 2-methyl-1,3-butadiene (**3**), 2,3-dimethyl-1,3-butadiene (**4**), and 1,3-cyclohexadiene (**5**) yield the dicarbonyl(μ - $\eta^{1:2}$ -carbonyl)(η^4 -diene)bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)ditungsten complexes **9**, **10**, and **11**, respectively with 4-electron CO bridging ligands. In contrast, with 1,3,5-cycloheptatriene (**6**), dicarbonyl(η^3 -2,4-cycloheptadien-1-yl)(η^5 -methylcyclopentadienyl)tungsten (**12**) is formed. Byproduct of all reactions is tetracarbonylbis(η^5 -methylcyclopentadienyl)ditungsten (**7**). The complexes **9**–**11** show a hindered intramolecular exchange of the carbonyl ligands with barriers of activation of $\Delta G_{303}^\ddagger = 60.2 \pm 6$ (**9**), $\Delta G_{313}^\ddagger = 62.4 \pm 1$ (**10**) und $\Delta G_{313}^\ddagger = 60.8 \pm 2$ (**11**) kJ/mol. The complexes **8**–**12** were characterized by their IR spectra in the $\nu(\text{CO})$ region and by $^1\text{H-NMR}$ spectra. The crystal and molecular structure of **8** was determined by an X-ray structure analysis.

Zweikernige Übergangsmetall-Carbonyl-Komplexe zeigen gegenüber konjugierten Dienen eine vielfältige Photochemie, die nicht nur von den jeweiligen Komplexen, sondern auch von den strukturellen Gegebenheiten der Diene bestimmt wird¹⁾.

Im einfachsten Fall substituieren Diene einen oder zwei CO-Liganden und bilden π -Bindungen zu einem oder zu beiden Metallzentren aus. Als Brückenligand kann das Dien die *s-cis*- oder die *s-trans*-Konformation einnehmen. Insertion von Dienen in Metall–Metall-Bindungen ist ebenfalls möglich, wie an (μ - $\eta^{1:3}$ -2-Buten-1,4-diylen)neocarbonyldimangan^{2,3)}, dem Primärprodukt der Photoreaktion von Decacarbonyldimangan(0) mit 1,3-Butadien, zu ersehen ist. Vergleichbare Dimangan-Komplexe von Dienen mit fünf und mehr C-Atomen in der Kette sind unbeständig. Durch β -Eliminierung von Pentacarbonylhydridomangan und dessen Reaktion mit Dien werden äquimolare Mengen an Tetracarbonyl(η^3 -enyl)mangan und Tetracarbonyl[η^3 -(*E*)-dienyl]mangan gebildet^{4,5)}. Dagegen reagiert Decacarbonyldirhenium(0) mit konjugierten Dienen unter oxidativer Addition einer C–H-Bindung an die Metallzentren zu Octacarbonyl(μ - $\eta^{1:2}$ -dienyl)(μ -hydrido)dirhenium^{6–12)}. Ein davon abweichendes Reaktionsverhalten zeigt Hexacarbonylbis(η^5 -methylcyclopentadienyl)dimolybdän¹³⁾. Mit acyclischen Dienen werden neben einkernigen Dicarbonyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)(η^3 -enyl)molybdän- bevorzugt zweikernige Dicarbonyl(μ - $\eta^{1:2}$ -carbonyl)(η^4 -dien)bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)dimolybdän-Komplexe gebildet. Diese spalten leicht einen CO-Li-

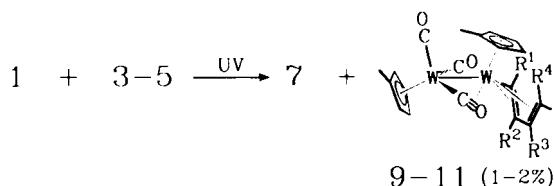
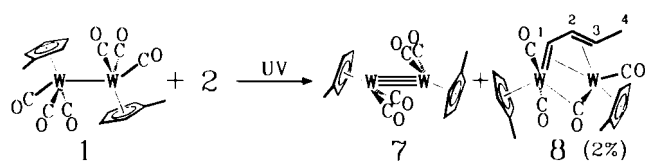
ganden ab und gehen in Dicarbonyl(μ - $\eta^{2:2}$ -dien)bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)dimolybdän über¹⁴⁾. Cyclische Diene ergeben im allgemeinen lediglich Dicarbonyl(η^3 -cycloenyl)(η^5 -methylcyclopentadienyl)molybdän-Komplexe. Lediglich 1,3-Cycloheptadien reagiert unter oxidativer Addition einer C–H-Bindung zum zweikernigen Tricarbonyl(μ - $\eta^{1:4}$ -1,3-cycloheptadien-1-yl)hydridobis(η^5 -methylcyclopentadienyl)dimolybdän¹⁵⁾.

Über die Reaktivität von Hexacarbonylbis(η^5 -methylcyclopentadienyl)diwolfram gegenüber einigen acyclischen und cyclischen konjugierten Dienen bei UV-Strahlung soll im folgenden berichtet werden.

Präparative Ergebnisse

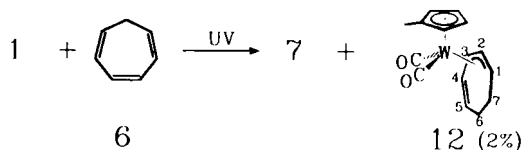
Hexacarbonylbis(η^5 -methylcyclopentadienyl)diwolfram (**1**)¹⁶⁾ wurde in Gegenwart der Diene 1,3-Butadien (**2**), 2-Methyl-1,3-butadien (**3**), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**4**) bzw. 1,3-Cyclohexadien (**5**) bei 253 K oder 273 K in *n*-Pentan-Lösung mit UV-Licht bestrahlt. Aus den Reaktionslösungen läßt sich nach Filtration und Einengen durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid neben Tetracarbonylbis(η^5 -methylcyclopentadienyl)diwolfram (**7**) jeweils ein Dien-Komplex isolieren. Bei der Umsetzung von **1** mit **2** ist dies die in dunkelroten Kristallen anfallende, zweikernige Tetracarbonyl-Verbindung **8**. Die übrigen Diene ergeben die kri-

stallinen, orangefarbenen, zweikernigen Tricarbonyl-Verbindungen **9–11**.



	R ¹	R ⁴	R ²	R ³
2	H	H	H	H
3, 9	H	H	CH ₃	H
4, 10	H	H	CH ₃	CH ₃
5, 11	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H

Die Photoreaktion von **1** und 1,3,5-Cycloheptatrien (**6**) in *n*-Pentan-Lösung bei 263 K ergibt nach säulenchromatographischer Aufarbeitung der Reaktionslösung neben **7** den orangefarbenen, einkernigen Dicarboxyl-Komplex **12**.



¹H-NMR-Spektroskopische Untersuchungen

Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten der Komplexe **8–12** sind in Tab. 1 zusammengefaßt. In allen Fällen enthalten die Spektren die typischen Signale der η⁵-Methylcyclopentadienyl-Liganden. Zwischen 1.3 bis 2.1 ppm beobachtet man die scharfen Singulets der Methyl-Gruppe. Für die Ringprotonen treten maximal vier eng aufgespaltene, teilweise zusammenfallende Doppeltripletts, entsprechend einem ABCD-System, bzw. zwei Pseudotripletts eines AA'BB'-Spinsystems auf. Anhand dieser Signale sind Rückschlüsse auf die tatsächliche oder scheinbare Symmetrie der Komplexe möglich. Werden aufgrund der niedrigen Rotationsbarriere um die durch das Metall und das Ringzentrum verlaufende Achse die η⁵-Methylcyclopentadienyl-Liganden als rotationssymmetrisch angesehen, beweisen ABCD-Systeme C₁-, AA'BB'-Systeme eine höhere Symmetrie. Für **8–11** werden jeweils Signalsätze zweier chemisch verschiedener, für **12** lediglich ein Signalsatz eines η⁵-Methylcyclopentadienyl-Liganden beobachtet. Unter Berücksichtigung der relativen Signalintensitäten der übrigen Liganden und der ν(CO)-Banden in den IR-Spektren folgt, daß **8–11** zwei- und **12** einkernig ist. **8–12** besitzen C₁-Symmetrie, bei höheren Meßtemperaturen wird für **10** und **11** scheinbare C₂-

Symmetrie beobachtet. Im folgenden sollen lediglich die Signale der übrigen Kohlenwasserstoff-Liganden näher betrachtet werden.

Vier einfach strukturierte Signale mit den relativen Intensitäten 3:1:1:1 kennzeichnen in Komplex **8** den C₄H₆-Liganden. Die Kopplungskonstanten beweisen einen (*E*)-2-Buten-1-yliden-Liganden, der eine auffällige Tieffeldverschiebung für H(1) (δ = 8.13) aufweist.

10 zeigt in [D₈]Toluol bei 233 K sechs Signale für den 2,3-Dimethyl-1,3-butadien-Liganden. Die sp²-Methylen-Gruppen ergeben zwei AX-Systeme mit Kopplungskonstanten von 3.0 bzw. 3.8 Hz, die Methyl-Gruppen erscheinen als scharfe Singulets. Aus der Hochfeldverschiebung von H(1Z) und H(4Z) kann auf eine *o*-Anordnung¹⁾ des Diens relativ zum benachbarten Methylcyclopentadienyl-Liganden geschlossen werden.

Bei Temperaturerhöhung verbreitern sich alle Signale mit Ausnahme der Methyl-Singulets der Methylcyclopentadienyl-Liganden und fallen paarweise zusammen. Die maximale Verbreiterung wird bei 313 K durchschritten, bei 383 K ist das Hochtemperatur-Grenzspektrum erreicht. Die Methylcyclopentadienyl-Ringprotonen bilden nunmehr zwei AA'BB'-Systeme. Allerdings bleibt die chemische Nichtäquivalenz der Methylcyclopentadienyl-Liganden erhalten. Für den Dien-Liganden werden nur noch drei Signale, entsprechend einer scheinbaren lokalen C_s-Symmetrie beobachtet. Die durch eine gehinderte Ligandbewegung bewirkte Änderung der Signalformen von **10** ist mit einer Racemisierung zu erklären, für die ein achiralen Übergangszustand mit C_s-Symmetrie plausibel ist. Da sich die Methylcyclopentadienyl-Liganden und damit die beiden Metallzentren chemisch unterscheiden, müssen letztere auf der Spiegelebene liegen. Dagegen steht die Molekülebene des 2,3-Dimethyl-1,3-butadien-Liganden senkrecht zur Spiegelebene. Aus den Formänderungen der Methyl-Signale wird für die gehinderte Molekülbewegung in **10** eine freie Aktivierungsenthalpie von ΔG_{313}^‡ = 62.4 ± 1 kJ/mol bestimmt.}

Der 1,3-Cyclohexadien-Ligand von **11** ergibt bei 233 K sechs Signale, von denen zwei doppelte Intensität besitzen. Man erkennt für die vier olefinischen Protonen zwei Signale mit Dublett- [H(1), H(2)] und zwei mit Tripletts-Struktur [H(2), H(3)]. Ferner ein ABCD-System, entsprechend einer aliphatischen Ethylen-Gruppe [H(5), H(5'), H(6), H(6')]. Die Spin-Spin-Wechselwirkungen zwischen H(1), H(4) und H(5)–H(6') sind überraschend klein.

Bei Temperaturerhöhung verhält sich **11** ähnlich wie **10**. Mit Ausnahme der Methyl-Singulets der Methylcyclopentadienyl-Liganden verbreitern sich alle Signale und fallen bei ca. 313 K schließlich paarweise zusammen. Weitere Temperaturerhöhung verursacht oberhalb 343 K Thermolyse von **11** zu mehreren Produkten, die nicht näher identifiziert werden konnten. Aus der Temperaturabhängigkeit von H(1) und H(4) ergibt sich für die Ligandbewegung eine freie Aktivierungsenthalpie von ΔG_{313}^‡ = 60.8 ± 2 kJ/mol.}

Komplex **9** ergibt bei 253 K sechs Signale, die dem η⁴-gebundenen 2-Methyl-1,3-butadien-Liganden entsprechen. Der Komplex besitzt zwei Chiralitätselemente: das chirale

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Chemische Verschiebungen δ [ppm] und ausgewählte Kopplungskonstanten (*kursiv*, [Hz]) der Komplexe **8**–**12**

Komplex	1E	2	3E	3Z		CH ₃	C ₅ H ₄		T [K]	Lösungsmittel			
8	8.13	5.45	1.56 ^{a)}	2.30		1.52 ^{a)}	4.31 ^{b)}	5.04 ^{b)}	293	[D ₆]Benzol			
		<i>8.8</i>	<i>9.5</i>	<i>6.0</i>		<i>1.77^{a)}</i>	<i>4.38</i>	<i>4.44</i>			<i>4.86</i>	<i>5.10</i>	
		1Z	2	3	4E	4Z							
9	2.49	1.09	1.12 ^{a)}	4.77	1.36	2.57	1.64 ^{a)}	4.09	4.36	4.71	5.03	253	[D ₈]Toluol
		<i>4.1</i>			<i>7.0</i>	<i>2.5</i>	<i>1.99^{a)}</i>	<i>4.76^{b)}</i>	<i>4.87^{b)}</i>				
	2.38	1.11	1.7	1.14 ^{a)}	4.78	1.37	1.67 ^{a)}	4.15	4.40	4.75	4.88	313	[D ₈]Toluol
							<i>2.00^{a)}</i>	<i>4.83^{b)}</i>	<i>4.92^{b)}</i>				
10	2.29	1.09	1.11 ^{a)}	1.64 ^{a)}	2.44	1.19	1.69 ^{a)}	3.87	4.33	4.57	5.18	233	[D ₈]Toluol
		<i>3.0</i>					<i>2.08^{a)}</i>	<i>4.74</i>	<i>4.79</i>	<i>4.92</i>	<i>4.98</i>		
	2.37	1.45	1.45 ^{a)}	1.45 ^{a)}	2.37	1.45	1.76 ^{a)}	4.41 ^{b)}	4.67 ^{b)}			383	[D ₈]Toluol
							<i>2.08^{a)}</i>	<i>4.85^{b)}</i>	<i>5.03^{b)}</i>				
	1	2	3	4	5,5'	6,6'							
11	3.04	5.49	2.79	3.73	2.38	2.79	1.72 ^{a)}	3.67	4.18	4.54	5.42	233	[D ₈]Toluol
					1.67	1.67	1.95 ^{a)}	4.75 ^{b)}	4.84 ^{b)}				
	1,3	2	4	5	6,6'	7,7'							
12	3.76	2.99	6.27	5.21	2.08	2.35 ^{b)}	1.33 ^{a)}	4.34	4.39	4.59	4.63	298	[D ₆]Benzol
	3.50				1.67								

^{a)} Dreifache Intensität. — ^{b)} Doppelte Intensität.

[W₂(η^5 -CH₃C₅H₄)₂(CO)₂]-Fragment und den unsymmetrisch substituierten Dien-Liganden. Obwohl somit Diastereomere zu erwarten wären, werden nur Signale für eine Spezies beobachtet. Beim Aufwärmen ändern lediglich die Signale der Methylcyclopentadienyl-Protonen ihre Lage, ohne daß eine grundlegende Umwandlung der Spinsysteme erfolgen würde. Weiterhin kommt es zu geringfügigen Signalverbreiterungen, die bei 303 K besonders deutlich sind und bei weiterer Temperaturerhöhung wieder abnehmen.

Diese Erscheinung ist für eine gehinderte Umwandlung zweier Diastereomere sehr unterschiedlicher Population typisch. Bei tiefen Temperaturen entzieht sich die weniger begünstigte Form dem spektroskopischen Nachweis. Bei Temperaturerhöhung nimmt naturgemäß die Population der weniger begünstigten Form zu. Die rasche Umwandlung der beiden Formen verursacht die angesprochenen Signalverbreiterungen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Signale kann die freie Aktivierungsenthalpie der Ligandbewegung zu $\Delta G_{303}^\ddagger = 60.2 \pm 6$ kJ/mol abgeschätzt werden.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von [W(η^5 -CH₃C₅H₄)(CO)₂(η^3 -C₇H₉)] (**12**) zeigt zwölf Signale, deren relative Intensitäten sich wie 3:1:1:2:1:1:1:1:2:1:1 verhalten. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind fast gleich mit denen des homologen Molybdän-Komplexes¹⁵⁾. Drei Signale um $\delta = 3.4$ werden einem koordinierten Enyl-System, zwei tieffeldverschobene Signale bei $\delta = 5.21$ und 6.27 zwei olefinischen Protonen zugeordnet. Die drei komplexen Multipletts (1:1:2) zwischen $\delta = 1.67$ und 2.35 entsprechen aufgrund ihrer Aufspaltungen einer aliphatischen

Ethylen-Gruppe. Die chemischen Verschiebungen und die Verknüpfung der Signale über die Spin-Spin-Wechselwirkungen sind für einen η^3 -2,4-Cycloheptadien-1-yl-Liganden charakteristisch.

Kristall- und Molekülstruktur von [W₂(CH₃C₅H₄)₂(CO)₄{ μ - $\eta^{1:3}$ -(*E*)-C₄H₆}] (**8**)

[μ - $\eta^{1:3}$ -(*E*)-2-Buten-1-yliden]tetracarbonylbis(η^5 -methylcyclopentadienyl)diwolfram (**8**) kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P*1 mit den Zellkonstanten $a = 842.8(4)$, $b = 1512.9(5)$, $c = 814.9(3)$ pm; $\alpha = 99.05(3)$, $\beta = 112.18(3)$, $\gamma = 92.35(3)^\circ$. Die Ortskoordinaten sind in Tab. 2, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel in Tab. 3 zusammengefaßt. In dem zweikernigen Komplex sind die beiden Wolfram-Atome 311.0(1) pm voneinander entfernt, was im Bereich von W–W-Einfachbindungen^{17–20)} liegt. An jedes Wolfram-Zentrum ist ein η^5 -Methylcyclopentadienyl-Ligand koordiniert, W(1) trägt zwei, W(2) eine terminale CO-Gruppe. Der CO-Ligand 7 an W(2) ist halbverbrückend auch an W(1) gebunden. Betrachtet man **8** entlang der W(1)–W(2)-Bindung, so stehen einerseits die Ringmitten der η^5 -Methylcyclopentadienyl-Liganden, andererseits die CO-Gruppen 5 und 8 nahezu auf Deckung. W(1) und C(1) bis C(4) liegen mit einer gewichteten Abweichung von ± 7 pm in einer Ebene. Die Bindungslängen W(1)–C(1) 212.1(13), C(1)–C(2) 142.0(16), C(2)–C(3) 143.2(22) und C(3)–C(4) 155.2(18) pm sprechen für ein (*E*)-1,3-Wolframapentadien-Fragment, das an W(2) η^4 -koordiniert ist (A). Mit dieser Vorstellung harmonisieren auch die Bindungslängen W(2)–C(1)

Tab. 2. Lageparameter der Nichtwasserstoff-Atome von $[\text{W}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-E-C}_3\text{H}_5\text{CH}_3)]$ (**8**) mit isotropen Temperaturfaktoren $[\text{\AA}^2]$

Atom	x/a	y/b	z/c	B _{eq}
W(1)	0.7024 (1)	0.8589 (1)	0.8511 (1)	2.9 (1)
W(2)	0.8512 (1)	0.6797 (1)	0.7724 (1)	3.0 (1)
O(5)	0.5036 (11)	0.7724 (7)	1.0484 (12)	6.5 (3)
O(6)	0.8926 (12)	0.9360 (8)	1.2587 (12)	6.5 (3)
O(7)	0.4558 (9)	0.6745 (6)	0.6250 (11)	4.4 (2)
O(8)	0.7448 (13)	0.5546 (7)	0.9891 (14)	6.9 (3)
C(1)	0.9517 (12)	0.8276 (9)	0.8725 (15)	3.6 (3)
C(2)	1.0654 (13)	0.7771 (9)	0.9901 (17)	3.8 (3)
C(3)	1.0094 (15)	0.7218 (8)	1.0897 (16)	3.8 (3)
C(4)	1.1350 (17)	0.6596 (10)	1.1965 (19)	5.6 (4)
C(5)	0.5784 (13)	0.8030 (8)	0.9773 (14)	3.4 (3)
C(6)	0.8230 (14)	0.9053 (10)	1.1074 (15)	4.3 (3)
C(7)	0.6001 (13)	0.6975 (9)	0.6971 (14)	3.5 (3)
C(8)	0.7882 (15)	0.6031 (9)	0.9123 (17)	4.3 (3)
C(11)	0.4546 (15)	0.9093 (9)	0.6443 (17)	4.3 (3)
C(12)	0.5552 (16)	0.9835 (9)	0.7810 (17)	4.5 (3)
C(13)	0.7157 (17)	0.9981 (9)	0.7625 (18)	5.3 (4)
C(14)	0.7085 (15)	0.9289 (9)	0.6100 (18)	4.9 (4)
C(15)	0.5471 (15)	0.8771 (9)	0.5441 (16)	4.5 (3)
C(16)	0.2669 (16)	0.8756 (10)	0.6136 (21)	6.0 (4)
C(21)	0.7751 (15)	0.6113 (11)	0.4715 (15)	5.2 (4)
C(22)	0.8189 (18)	0.5449 (11)	0.5695 (18)	5.7 (4)
C(23)	0.9977 (15)	0.5701 (10)	0.6843 (17)	4.9 (4)
C(24)	1.0528 (14)	0.6512 (11)	0.6481 (17)	5.4 (4)
C(25)	0.9030 (16)	0.6819 (10)	0.5097 (17)	5.0 (4)
C(26)	0.5879 (22)	0.6072 (17)	0.3177 (22)	10.3 (7)

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel $[\text{\AA}]$ von $[\text{W}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-C}_3\text{H}_5\text{CH}_3)]$ (**8**) M(1) und M(2) sind die Schwerpunkte der $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ -Ringe

W(1) - W(2)	311.0 (1)	W(2) - M(2)	198.9 (17)
W(1) - C(1)	212.1 (13)	C(1) - C(2)	142.0 (16)
W(1) - C(5)	196.9 (15)	C(2) - C(3)	143.2 (22)
W(1) - C(6)	194.0 (13)	C(3) - C(4)	155.2 (18)
W(1) - C(7)	251.5 (9)	C(11) - C(12)	142.7 (14)
W(1) - C(11)	237.9 (13)	C(11) - C(15)	137.8 (25)
W(1) - C(12)	232.7 (11)	C(11) - C(16)	155.6 (22)
W(1) - C(13)	234.3 (12)	C(12) - C(13)	142.9 (26)
W(1) - C(14)	239.0 (18)	C(13) - C(14)	147.4 (21)
W(1) - C(15)	241.3 (14)	C(14) - C(15)	140.8 (18)
W(1) - M(1)	203.8 (13)	C(21) - C(22)	135.8 (19)
W(2) - C(1)	226.7 (9)	C(21) - C(25)	139.5 (18)
W(2) - C(2)	226.3 (10)	C(21) - C(26)	159.3 (22)
W(2) - C(3)	238.3 (14)	C(22) - C(23)	143.8 (19)
W(2) - C(7)	201.1 (12)	C(23) - C(24)	140.7 (19)
W(2) - C(8)	193.6 (16)	C(24) - C(25)	149.0 (18)
W(2) - C(21)	233.6 (14)	O(5) - C(5)	113.3 (20)
W(2) - C(22)	235.0 (13)	O(6) - C(6)	115.4 (16)
W(2) - C(23)	229.2 (14)	O(7) - C(7)	114.3 (14)
W(2) - C(24)	230.7 (17)	O(8) - C(8)	116.6 (21)
W(2) - C(25)	234.5 (19)		
M(1) - W(1) - W(2)	125.2 (7)	W(1) - W(2) - C(3)	79.6 (5)
M(1) - W(1) - C(1)	113.8 (9)	W(1) - W(2) - C(7)	53.8 (6)
M(1) - W(1) - C(5)	123.9 (9)	W(1) - W(2) - C(8)	103.9 (7)
M(1) - W(1) - C(6)	122.9 (10)	C(1) - W(2) - C(2)	36.6 (8)
M(1) - W(1) - C(7)	108.4 (8)	C(1) - W(2) - C(3)	64.9 (8)
W(2) - W(1) - C(1)	46.8 (6)	C(1) - W(2) - C(7)	96.0 (8)
W(2) - W(1) - C(5)	91.3 (6)	C(1) - W(2) - C(8)	124.4 (9)
W(2) - W(1) - C(6)	106.1 (7)	C(2) - W(2) - C(3)	35.8 (8)
W(2) - W(1) - C(7)	40.2 (5)	C(2) - W(2) - C(7)	123.3 (8)
C(1) - W(1) - C(5)	121.9 (8)	C(2) - W(2) - C(8)	101.7 (9)
C(1) - W(1) - C(6)	82.5 (9)	C(3) - W(2) - C(7)	113.0 (8)
C(1) - W(1) - C(7)	86.3 (7)	C(3) - W(2) - C(8)	65.9 (9)
C(5) - W(1) - C(6)	72.5 (9)	C(7) - W(2) - C(8)	80.5 (9)
C(5) - W(1) - C(7)	71.0 (8)	W(1) - C(1) - C(2)	129.0 (16)
C(6) - W(1) - C(7)	127.7 (8)	C(1) - C(2) - C(3)	122.2 (20)
M(2) - W(2) - W(1)	138.3 (7)	C(2) - C(3) - C(4)	119.0 (20)
M(2) - W(2) - C(1)	118.3 (9)	W(1) - C(7) - W(2)	86.0 (7)
M(2) - W(2) - C(2)	116.3 (9)	W(1) - C(7) - O(7)	120.0 (16)
M(2) - W(2) - C(3)	132.1 (9)	W(1) - C(5) - O(5)	178.1 (18)
M(2) - W(2) - C(7)	113.9 (9)	W(1) - C(6) - O(6)	177.4 (20)
M(2) - W(2) - C(8)	113.4 (10)	W(2) - C(7) - O(7)	153.8 (18)
W(1) - W(2) - C(1)	43.0 (5)	W(2) - C(8) - O(8)	176.8 (21)
W(1) - W(2) - C(2)	71.4 (6)		

226.7(9), W(2)–C(2) 226.3(10) und W(2)–C(3) 238.3(14) pm. Für die alternative Bindungsbeschreibung **B** mit σ -Bindungen zwischen W(1) und W(2) bzw. C(1) und einer η^3 -Koordination von C(1), C(2) und C(3) an W(2) wäre zum einen

eine längere Bindung zwischen W(1)–C(1), zum anderen zwischen W(2)–C(1), die etwa der von W(2)–C(3) entsprechen sollte, zu erwarten. Gleichermäßen sprechen die Bindungswinkel zwischen W(2), C(1), C(6), C(5) und C(7) an W(1) und von W(1), C(1), C(2), C(3), C(8) und C(7) an W(2) für quasi quadratisch-pyramidale Koordinationssphären an den beiden Metallzentren und gegen eine einfache W(1)–W(2)- σ -Bindung. Lediglich die halbverbrückende CO-Gruppe 7 stützt die Bindungsbeschreibung **B** mit den Winkeln W(2)–C(7)–O(7) 153.8(18) und W(1)–C(7)–O(7) 120.0(16) $^\circ$ und den Bindungslängen W(1)–C(7) 251.5(9) und W(2)–C(7) 201.1(12) pm.

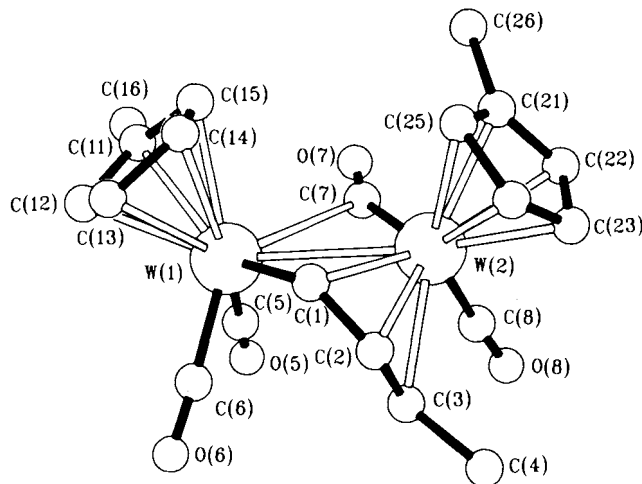


Abb. 1. Molekülstruktur von $(\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-E-2-Buten-1-yliden)tetracarbonylbis}(\eta^5\text{-methylcyclopentadienyl})\text{diwolfram}$ (**8**).

Diskussion

Homologe Übergangsmetall-Komplexe unterscheiden sich mitunter beträchtlich in ihrem reaktiven Verhalten. Beispielsweise werden bei der photochemischen Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit konjugierten Dienen völlig andere Komplexotypen erhalten als von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}^{1-12}$. Auch die Art der Diene, ob acyclisch oder cyclisch, sowie die Kettenlänge beeinflussen tiefgreifend das Produktbild. Daher ist ein Vergleich der Photoreaktion von $[\text{W}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_6]$ (**1**) mit konjugierten Dienen mit der des homologen $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_6]$ angebracht, um metallbedingte Unterschiede im reaktiven Verhalten aufzuzeigen.

Der zweikernige Wolfram-Komplex **1** ergibt photochemisch mit 2-Methyl-1,3-butadien (**3**), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**4**) und 1,3-Cyclohexadien (**5**) die η^4 -Dien-Komplexe $[\text{W}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO})(\eta^4\text{-dien})]$ (**9–11**) mit einem $\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO}$ -4-Elektronen-Brückenliganden. Entsprechend reagiert $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_6]$ mit **1**, **2** und **4**. Während 1,3-Cyclohexadien mit $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_6]$ in geringem Maße das thermolabile, nur IR-spektroskopisch nachweisbare $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO})(\eta^4\text{-1,3-cyclohexadien})]$ neben $[\text{Mo}(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2(\eta^3\text{-2-cyclohexadien-1-yl})]$ bildet, ist **11** bis 343 K stabil, ein η^3 -2-Cyclohexadien-1-yl-wolfram-Komplex wird nicht gebildet. Thermisch verlieren die Molybdän-Homologen von **9** und **10** CO und bilden $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-dien})]$. Dagegen

können **9** oder **10** ohne nennenswerte Zersetzung bis 383 K erwärmt werden.

Wie ihre Molybdän-Homologen^{13,14} besitzen **9**–**11** temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die mit einem gehinderten Austausch der Carbonyl-Liganden und einer Dien-Rotation erklärt werden. Die Freien Aktivierungsenthalpien liegen für diese Austauschbewegung um etwa 10 kJ/mol höher als bei den Molybdän-Komplexen. Dies spricht ebenso wie die um ca. 35 cm^{-1} abgesenkten $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen der μ - $\eta^{1:2}$ -CO-Liganden für eine stärkere π -Bindung dieser Liganden an Wolfram.

Unerwartet ist die Bildung von Komplex **8** aus **1** und 1,3-Butadien. **8** enthält ein $[\text{W}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4]$ -Fragment, das von einem μ - $\eta^{1:3}$ -(*E*)-2-Buten-1-yliden-Liganden überbrückt ist. Das IR-Spektrum mit vier Banden zwischen $\nu = 1950$ und 1781 cm^{-1} spricht für drei terminale und einen verbrückenden CO-Liganden. Weitergehende Informationen zur Molekülstruktur liefert die Röntgen-Strukturanalyse, die im wesentlichen die auf $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Daten basierenden Vorstellungen bestätigt.

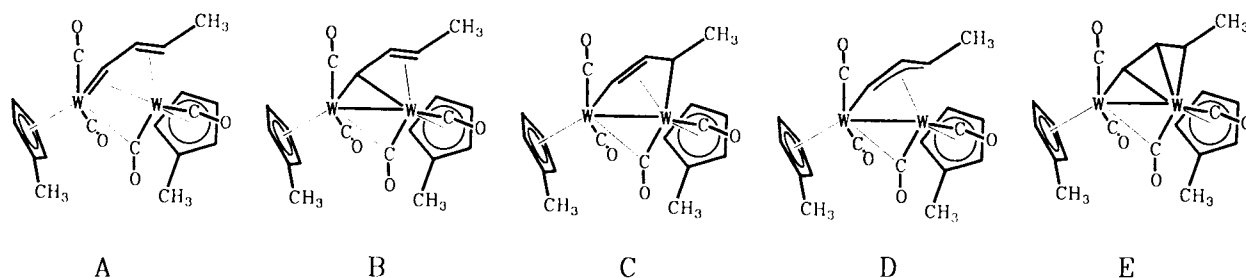
Komplexe mit substituierten μ - $\eta^{1:3}$ -Allyliden-Liganden, zu denen **8** zu zählen ist, sind seit mehr als 20 Jahren bekannt und auf recht unterschiedliche Weise zugänglich. Die ersten Vertreter wurden durch Umsetzung von Hexacarbonyl(μ - $\eta^{1:4:1}$ -1,4-dimethoxy-1,3-butadien-1,4-diyl)diesen mit *N,N*-Dichlor-*p*-toluolsulfonamid^{21,22} bzw. Diphenyldiazomethan^{23,24} erhalten. Diazopropen²⁵ oder Di-*p*-tolylidiazomethan²⁶ ergeben mit $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4]$ unter Stickstoffabspaltung μ - $\eta^{1:3}$ -Allyliden- bzw. μ - $\eta^{1:3}$ -Benzyliden-Komplexe, die **8** entsprechen. Eine 1,3-Verschiebung im substituierten Vinyliden-Liganden von $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4\{\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\}]$ führt zu einem μ - $\eta^{1:3}$ -2-Phenylallyliden-Komplex²⁷. Vergleichbare $\eta^{1:3}$ -Allyliden-Komplexe sind aus Cyclopropenen und $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ ²⁸, $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4]$ ^{29,30} bzw. $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{H})(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-butenyl})]$ ³¹ durch thermische Ringöffnungs-Reaktion zugänglich. 2-Alkoxyfuran ergibt mit $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ ebenfalls durch Ringöffnung $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-C}_3\text{H}_5\text{COOR})]$ ³². Ausgehend von einkernigen η^1 - oder $\eta^{1:2}$ -Allyliden-Komplexen lassen sich μ - $\eta^{1:3}$ -Allyliden-Verbindungen durch Addition von 14-Elektronen-Komplex-Fragmenten oder durch Übertragung des η^1 -Allyliden-Liganden auf zwei- oder dreikernige Komplex-Fragmente synthetisieren^{33–37}. Weiterhin erhält man μ - $\eta^{1:3}$ -Allyliden-Komplexe durch intramolekulare Verdrängung eines 2-Elektronen-Donor-Liganden aus μ - $\eta^{1:1}$ -Allyliden-Komplexen^{38,39}. Zu nennen wären noch die Einschlebung von Alkinen in Methylen-^{40–45} oder $\eta^{1:3}$ -Allyliden-Brücken⁴⁶, von Alkenen in Carbin-⁴⁷ oder Vinyliden-Brücken⁴⁸

und von Methylen, aus Diazomethan erhalten, in $\eta^{2:2}$ -Alkin-Brücken⁴⁹. Daneben wurde die Entstehung von zweikernigen $\eta^{1:3}$ -Allyliden-Komplexen aus einkernigen η^3 -Allyl-Komplexen des Rutheniums⁵⁰ und Iridiums beobachtet⁵¹. Ein vierkerniger μ - $\eta^{1:3}$ -Allyliden-Osmium-Komplex fällt bei Addition von Tolan an $[\text{Os}_4(\text{CO})_{11}(\text{H})_2(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-vinyl})]$ unter 1,2-H-Verschiebung an⁵². Neben den homonuklearen μ - $\eta^{1:3}$ -Allyliden- und -Benzyliden-Komplexen kennt man auch heterodinukleare. Sie entstehen durch Protonierung von Carbin-Brückenliganden^{53–57} oder durch Umsetzung einkerniger Carbin-Komplexe mit Platin-Alkyl- oder Platin-Hydrido-Verbindungen^{58,59}. Am ehesten kann die Bildung von **8** mit der von $[\text{Co}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-C}_3\text{H}_5\text{-CH}=\text{CH}(\text{CH}_3))]$ aus $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-1,3,5-hexatrien})]$ ⁶⁰ verglichen werden. In beiden Fällen resultiert der substituierte μ - $\eta^{1:3}$ -Allyliden-Ligand durch H-Verschiebung aus einem konjugierten Dien bzw. Trien.

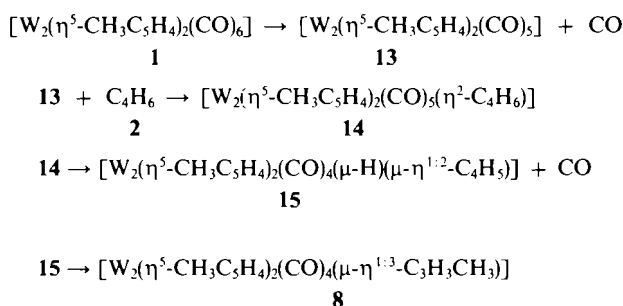
Fünf VB-Formeln, **A**–**E**^{39,50,56}, werden zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in μ - $\eta^{1:3}$ -Allyliden-Komplexen verwandt. **A** und **C** entsprechen den häufig benutzten VB-Formeln von η^4 -1,3-Butadien-Komplexen⁶¹. Auch **B** und **D** sowie deren Spiegelbilder lassen sich sinngemäß auf η^4 -1,3-Butadien-Komplexe übertragen.

Anhand der Bindungslängen innerhalb der μ - $\eta^{1:3}$ -Allyliden-Liganden und der Metall-C(1)-Abstände wird die eine oder andere Form favorisiert. Analysiert man die sterischen Verhältnisse in **8**, so wird **A** den Bindungsverhältnissen am ehesten gerecht. Wie in Komplexen mit η^4 -Dien-Liganden, sind die Bindungslängen C(1)–C(2) 142.0(16) und C(2)–C(3) 143.2(22) pm in **8** praktisch gleich und liegen ebenso wie W(1)–C(1) 212.1(13) pm zwischen Einfach- und Doppelbindungen. Für die W–C-Einfachbindung wird beispielsweise in $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{W}(\text{CO})_5\{\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\}]$ eine Länge von 234(1) pm⁶², für die W–C-Doppelbindung in $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ 213(2) bzw. 215(2) pm⁶³ bestimmt. Die Vorstellung eines 1,3-Wolframadien-Fragments in **8** impliziert π -Charakter für die W(1)–W(2)-Bindung. Auch die chemische Verschiebung von H(1) mit $\delta = 8.13$ ist mit dieser Vorstellung zu vereinbaren. Für α -H werden in Carben-Komplexen chemische Verschiebungen von $\delta = 9$ – 11 ⁶⁴ und teilweise bei noch tieferem Feld^{65–67}, beobachtet. Die Hochfeldverschiebung von H(1) ist mit einer π -Bindung von W(1)–C(1)–C(2)–C(3) an W(2) in Einklang. Die ungleiche Elektronenverteilung, W(1) stehen formal 17, W(2) 19 Elektronen zur Verfügung, wird durch den halbverbrückenden CO-Liganden abgebaut.

Man kann annehmen, daß bei der Photoreaktion von **1** mit 1,3-Butadien zuerst eine Carbonyl-Gruppe abgespalten



wird⁶⁸⁾ und **2** mit einer C–C-Doppelbindung die freie Koordinationsstelle in $[W_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_5]$ (**13**) besetzt. Ähnlich wie bei der Reaktion von $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ mit Olefinen oder Dienen^{6–12)} ist unter weiterer CO-Abspaltung eine oxidative Umlagerung zu der hypothetischen Zwischenstufe $[W_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-1,3-butadien-1-yl})]$ (**15**) denkbar. Für diese Zwischenstufe spricht das aus $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_6]$ und 1,3-Cycloheptadien gebildete $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^{1:4}\text{-1,3-cycloheptadien-1-yl})]$ ¹⁵⁾. Dieses könnte aus einem **15** entsprechenden Komplex durch Verdrängung eines CO-Liganden durch eine zweite C–C-Doppelbindung entstehen. Reduktive Übertragung des Hydrids auf die freie Doppelbindung des $\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-1,3-Butadien-1-yl}$ -Liganden in **15** führt schließlich zu Komplex **8**.



Die Photoreaktion von $[\text{M}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_6]$ (M = Mo, W) mit konjugierten Dienen liefert in mehreren Kanälen einen ein- und vier zweikernige Komplexentypen. Mit cyclischen Dienen und 1,3,5-Cycloheptatrien erhält man bevorzugt $[\text{M}(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2(\eta^3\text{-cycloenyl})]$ (M = Mo) bzw. $[\text{M}(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2(\eta^3\text{-cycloenyl})]$ (M = Mo, W). Acyclische Diene bilden $[\text{M}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO})(\eta^4\text{-dien})]$ (M = Mo, W), ein Komplexentyp der auch mit 1,3-Cyclohexadien entsteht. Diese Komplexe sind mit Molybdän als Zentralmetall thermolabil und gehen unter CO-Abspaltung in $[\text{M}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-dien})]$ (M = Mo) über. Besondere Komplexentypen sind $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_3\{\eta^2\text{-}(E)\text{-1,3-pentadien}\}]$, $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^{1:4}\text{-1,3-cycloheptadien-1-yl})]$ und $[\text{W}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_4\{\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-}(E)\text{-2-buten-1-yliden}\}]$. Ihre Entstehung hängt offenbar sowohl vom Zentralmetall als auch vom Dien ab.

Es ist bemerkenswert, daß bislang keine Dien-Komplexe mit $[\text{M}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_4]$ -Fragment, wie $[\text{M}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_4(\eta^4\text{-dien})]$ oder $[\text{M}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-dien})]$ isoliert werden konnten. Der $\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-}(E)\text{-2-Buten-1-yliden}$ -Komplex **8** zeigt, daß durch metallvermittelte 1,4-H-Verschiebung, und im Falle von $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^{1:4}\text{-1,3-cycloheptadien-1-yl})]$ durch CO-Abspaltung und intramolekulare oxidative Addition einer C–H-Bindung, diese Komplexentypen vermieden werden. Die isolierten Dien-Komplexe sind als Derivate der instabilen $[\text{M}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO})(\text{CO})_4]$ -Spezies (M = Mo, W) bzw. von $[\text{M}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_4]$ (M = Mo) aufzufassen.

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

Experimenteller Teil

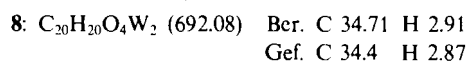
Alle Arbeiten wurden in Stickstoff-Atmosphäre unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch mit P_2O_5 oder Natrium/Benzophenon getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Das zur Säulenchromatographie verwendete Aluminiumoxid (Macherey-Nagel GmbH & Co. KG) wurde 4 h bei 453 K im Hochvak. ausgeheizt, mit 5% Stickstoff-gesättigtem Wasser desaktiviert und unter Stickstoff aufbewahrt.

Die photochemische Reaktion wurde in einer kühlbaren, aus drei koaxialen Kammern aufgebauten Bestrahlungsapparatur aus Duranglas durchgeführt. In der inneren wird eine 150-W-Quecksilber-Hochdrucklampe (TQ 150, Heraeus Quarzlampen GmbH, Hanau) eingeführt, durch die mittlere wird das mit einem Kryostaten (SK 80 D, Lauda) temperierte Kühlmittel (Methanol) gepumpt, die äußere Kammer enthält die Reaktionslösung.

Die NMR-Spektren wurden mit einem FT-NMR-Spektrometer WP 200 (Bruker) bei 200 MHz (^1H) und 50.28 MHz (^{13}C) aufgenommen. Die IR-Spektren wurden an *n*-Pentan/THF-Lösungen im Bereich von 2100–1500 cm^{-1} mit dem Gitterspektrometer Modell 297 (Perkin-Elmer) gemessen. Die C–H-Elementaranalysen wurden mit dem Microanalyzer 240 (Perkin-Elmer) durchgeführt.

Die Darstellung von $[\text{W}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_6]$ (**1**) erfolgte nach Literaturvorschrift¹⁶⁾. Alle übrigen verwendeten Reagenzien waren handelsübliche Präparate.

1. *Photoreaktion von Hexacarbonylbis(η^5 -methylcyclopentadienyl)diwolfram (1) mit 1,3-Butadien (2)*: Zu einer Lösung von 700 mg (1.01 mmol) $[\text{W}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_6]$ (**1**) in 800 ml *n*-Pentan werden bei 253 K ca. 5 ml 1,3-Butadien (**2**) kondensiert. Die Lösung wird 60 min unter kräftigem Durchleiten von Stickstoff mit einer UV-Lampe bestrahlt, anschließend durch Filtration von braunen Zersetzungsprodukten befreit, eingengt und bei 253 K an Al_2O_3 mit *n*-Pentan bzw. *n*-Pentan/Ether (10:1) chromatographiert. Man erhält insgesamt drei Fraktionen. Die 1. Fraktion (*n*-Pentan) enthält nur geringe Mengen einer hellgelben Substanz, die sich der Isolierung und Charakterisierung entzieht. Aus der 2. Fraktion (*n*-Pentan) kristallisiert nach dem Einengen $[\text{W}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_4]$ (**7**) als rotes Pulver aus. Die 3. Fraktion wird mit *n*-Pentan/Ether (10:1) eluiert und liefert nach dem Abziehen des Lösungsmittelgemisches $[\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-}(E)\text{-2-Buten-1-yliden}]$ tetracarbonylbis(η^5 -methylcyclopentadienyl)diwolfram (**8**) als orangefarbenen Rückstand. Komplex **8** wird in einem *n*-Pentan/Ether-Gemisch umkristallisiert und in Form dunkelroter Kristalle erhalten, Ausb. 17 mg (2% bez. auf **1**); IR: $\nu = 1950\text{ cm}^{-1}$, 1915, 1859, 1781.



2. *Photoreaktion von Hexacarbonylbis(η^5 -methylcyclopentadienyl)diwolfram (1) mit 2-Methyl-1,3-butadien (3), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (4) und 1,3-Cyclohexadien (5)*: Zu einer Lösung von 850 mg (1.22 mmol) $[\text{W}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_6]$ (**1**) in 800 ml *n*-Pentan, fügt man jeweils 1 ml 2-Methyl-1,3-butadien (**3**), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**4**) bzw. 1,3-Cyclohexadien (**5**) und bestrahlt die Reaktionsgemische bei 273 K 60 min mit UV-Licht. Die Reaktionslösungen werden anschließend von braunen Zersetzungsprodukten durch Filtration befreit und i. Hochvak. auf ca. 15 ml eingengt. Die säulenchromatographische Auftrennung an Al_2O_3 mit *n*-Pentan bzw. *n*-Pentan/Ether ergibt jeweils zwei Fraktionen. Die 1. Fraktion (*n*-Pentan) enthält Komplex **7**. Die 2. Fraktion [*n*-Pentan/Ether (30:1)] ergibt nach Entfernen des Elutionsmittels und Umkristallisieren aus *n*-Pentan orangefarbene Kristalle. — ($\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-Carbonyl}$)-(dicarbonyl)($\eta^4\text{-2-methyl-1,3-butadien}$)bis(η^5 -methylcyclopentadi-

enyl)diwolfram (9), Ausb. 20 mg (2.4% bez. auf 1); IR: $\nu = 1905 \text{ cm}^{-1}$, 1790, 1555. — (μ - $\eta^{1:2}$ -Carbonyl)dicarbonyl(η^4 -2,3-dimethyl-1,3-butadien)bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)diwolfram (10), Ausb. 10 mg (1.2% bez. auf 1); IR: $\nu = 1892 \text{ cm}^{-1}$, 1785, 1547. — (μ - $\eta^{1:2}$ -Carbonyl)dicarbonyl(η^4 -1,3-cyclohexadien)bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)diwolfram (11), Ausb. 20 mg (2.4% bez. auf 1); IR: $\nu = 1905 \text{ cm}^{-1}$, 1790, 1555.

9: $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{W}_2$ (678.09)	Ber. C 35.43 H 3.27
	Gef. C 35.5 H 3.24
10: $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{W}_2$ (692.12)	Ber. C 36.44 H 3.50
	Gef. C 36.2 H 3.45
11: $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{W}_2$ (690.11)	Ber. C 36.55 H 3.21
	Gef. C 36.9 H 3.27

3. Photoreaktion von Hexacarbonylbis(η^5 -methylcyclopentadienyl)diwolfram (1) mit 1,3,5-Cycloheptatrien (6): Zu einer Lösung von 900 mg (1.30 mmol) [$\text{W}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_6$] (1) in 800 ml *n*-Pentan werden 0.5 ml 1,3,5-Cycloheptatrien (6) zugefügt. Die Reaktionslösung wird bei 263 K 90 min mit UV-Licht bestrahlt, durch Filtration von schwerlöslichen Zersetzungsprodukten befreit, i. Vak. eingeengt und an Aluminiumoxid durch Säulenchromatographie aufgetrennt. Die 1. Fraktion (*n*-Pentan) enthält Komplex 7. Die 2. Fraktion [*n*-Pentan/Ether (10:1)] ergibt nach Entfernen des Elutionsmittels und Umkristallisieren aus *n*-Pentan gelbe Kristalle von Dicarbonyl(η^3 -2,4-cycloheptadien-1-yl)(η^5 -methylcyclopentadienyl)wolfram (12), Ausb. 10 mg (2% bez. auf 1); IR: $\nu = 1950 \text{ cm}^{-1}$, 1880.

12: $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{W}$ (412.14)	Ber. C 43.71 H 3.91
	Gef. C 43.9 H 4.1

Röntgenstrukturanalyse von [μ - $\eta^{1:3}$ -(*E*)-2-Buten-1-yliden]tetracarbonylbis(η^5 -methylcyclopentadienyl)diwolfram (8): $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{W}_2$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P*1 mit den Zellkonstanten $a = 842.8(4)$, $b = 1512.9(5)$, $c = 814.9(5)$ pm; $\alpha = 99.05(3)$, $\beta = 112.18(3)$, $\gamma = 92.35(3)^\circ$; $V = 0.9444(14) \text{ nm}^3$; $Z = 2$; $D_{\text{ber}} = 2.43 \text{ g cm}^{-3}$. Die Röntgenintensitäten wurden auf einem CAD 4-Vierkreis-Diffraktometer (Enraf-Nonius) im ω -2 Θ -Scan-Betrieb unter Verwendung von monochromatischer Mo- K_α -Strahlung an einem Kristall mit den Dimensionen 0.32, 0.36, 0.20 mm bei 293 K gesammelt. Nach der Datenreduktion resultieren aus den 3312 gemessenen 2698 unabhängige Reflexe ($4^\circ \leq 2\Theta_{\text{max}} \leq 50^\circ$) mit $F_o^2 < 2.0 \sigma(F_o^2)$. Die Struktur wurde zu $R = 0.044$, $R_w = 0.039$ verfeinert. Strukturdaten sind auf Wunsch bei den Autoren abrufbar. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53278, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1: 68111-11-5 / 2: 106-99-0 / 3: 78-79-5 / 4: 513-81-5 / 5: 592-57-4 / 6: 544-25-2 / 7: 92670-32-1 / 8: 116927-92-5 / 9: 116951-79-2 / 10: 116951-80-5 / 11: 116970-01-5 / 12: 116927-93-6

- C. G. Kreiter, *Adv. Organomet. Chem.* **26** (1986) 297.
- C. G. Kreiter, W. Lipps, *Angew. Chem.* **93** (1981) 191; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 201.
- C. G. Kreiter, W. Lipps, *Chem. Ber.* **115** (1982) 973.
- M. Leyendecker, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **249** (1983) C31.
- C. G. Kreiter, M. Leyendecker, *J. Organomet. Chem.* **280** (1985) 225.
- K. H. Franzreb, C. G. Kreiter, *Z. Naturforsch., Teil B.* **37** (1982) 1058.
- K. H. Franzreb, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **246** (1983) 189.

- C. G. Kreiter, K. H. Franzreb, W. Michels, U. Schubert, *Z. Naturforsch., Teil B.* **40** (1985) 1188.
- C. G. Kreiter, K. H. Franzreb, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B.* **41** (1986) 904.
- P. O. Nubel, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4955.
- P. O. Nubel, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3474.
- P. O. Nubel, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 644.
- G. Wendt, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, 1986.
- C. G. Kreiter, G. Wendt, J. Kaub, *J. Organomet. Chem.* **346** (1988) 35.
- C. G. Kreiter, G. Wendt, J. Kaub, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- R. B. King, F. G. A. Stone, *Inorg. Synth.* **7** (1963) 102.
- M. J. Bennett, K. A. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 7156.
- R. D. Adams, D. M. Collins, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 1086.
- D. S. Ginley, C. R. Bock, M. S. Wrighton, B. Eischer, D. L. Tipton, R. Bau, *J. Organomet. Chem.* **157** (1978) 41.
- M. R. Churchill, S. W. Y. Chang, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 2413.
- E. H. Braye, W. Hübel, *J. Organomet. Chem.* **9** (1967) 370.
- P. L. Rodrique, M. Van Meersschi, P. Piret, *Acta Cryst., Teil B.* **25** (1969) 519.
- M. M. Bagga, G. Ferguson, J. A. D. Jeffreys, C. M. Mansell, P. Pauson, I. C. Robertson, J. G. Sime, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 672.
- J. A. D. Jeffreys, C. M. Willis, I. C. Robertson, G. Ferguson, G. Sime, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 749.
- W. A. Herrmann, J. Plank, J. L. Hubbard, G. W. Kriechbaum, W. Kalcher, B. Koumbouris, G. Ihl, A. Schafer, M. L. Ziegler, H. Pfisterer, C. Pahl, J. L. Atwood, R. D. Rogers, *Z. Naturforsch., Teil B.* **38** (1983) 1392.
- L. Messerle, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 7789.
- R. J. Mercer, M. Green, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 567.
- G. Dettlaf, U. Behrens, E. Weiss, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3019.
- G. K. Barker, W. E. Carroll, M. Green, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1071.
- W. E. Carroll, M. Green, A. G. Orpen, C. J. Schaverien, I. D. Williams, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1021.
- M. Green, A. G. Orpen, C. J. Schaverien, I. D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1399.
- T. Mitsudo, Y. Ogino, Y. Komiya, H. Watanabe, Y. Watanabe, *Organometallics* **2** (1983) 1202.
- A. Parlier, F. Rose, M. Rudler, H. Rudler, *J. Organomet. Chem.* **235** (1982) C13.
- T. Mitsudo, H. Watanabe, K. Watanabe, Y. Watanabe, K. Kafuku, K. Nakutsu, *Organometallics* **1** (1982) 612.
- R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, R. Goddard, *Chem. Ber.* **119** (1986) 401.
- C. Alvarez-Toledano, A. Parlier, F. Rose-Munch, H. Rudler, J. C. Daran, C. Knobler, Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.* **323** (1987) 371.
- D. W. Macomber, M. Liang, R. D. Rogers, *Organometallics* **7** (1988) 416.
- J. Levisalles, H. Rudler, F. Dahan, Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.* **188** (1980) 193.
- A. Parlier, M. Rudler, H. Rudler, J. C. Daran, *J. Organomet. Chem.* **323** (1987) 353.
- J. Levisalles, F. Rose-Munch, H. Rudler, J. C. Daran, Y. Dromzee, Y. Jeannin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 152.
- A. F. Dyke, S. A. R. Knox, P. J. Naish, G. E. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 803.
- J. Müller, B. Passon, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* **236** (1982) C11.
- C. E. Sumner jr., J. A. Collier, R. Pettit, *Organometallics* **1** (1982) 1350.
- P. Q. Adams, D. L. Davies, A. F. Dyke, S. A. R. Knox, K. A. Mead, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 222.
- D. Navarre, A. Parlier, H. Rudler, J. C. Daran, *J. Organomet. Chem.* **322** (1987) 103.
- J. Levisalles, F. Rose-Munch, H. Rudler, J. C. Daran, Y. Dromzee, Y. Jeannin, D. Adams, M. Fontanille, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1055.
- A. F. Dyke, J. E. Guerschais, S. A. R. Knox, J. Roué, R. L. Short, G. E. Taylor, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 537.
- N. J. Forrow, S. A. R. Knox, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 679.

- ⁴⁹⁾ R. E. Colborn, A. F. Dyke, S. A. R. Knox, K. A. Macpherson, A. G. Orpen, *J. Organomet. Chem.* **239** (1982) C15.
- ⁵⁰⁾ A. Eisenstadt, A. Efraty, *Organometallics* **1** (1982) 1100.
- ⁵¹⁾ W. D. McGhee, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5621.
- ⁵²⁾ B. F. G. Johnson, J. W. Kelland, J. Lewis, A. L. Mann, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 547.
- ⁵³⁾ J. C. Jeffery, I. Moore, H. Razay, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1255.
- ⁵⁴⁾ J. C. Jeffery, C. Sambale, M. F. Schmidt, F. G. A. Stone, *Organometallics* **1** (1982) 1597.
- ⁵⁵⁾ J. C. Jeffery, J. C. V. Laurie, I. Moore, H. Razay, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1563.
- ⁵⁶⁾ J. C. Jeffery, I. Moore, H. Razay, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1581.
- ⁵⁷⁾ S. V. Hoskins, A. P. James, J. C. Jeffery, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1709.
- ⁵⁸⁾ J. H. Davis, C. M. Lukehart, *Organometallics* **3** (1984) 1763.
- ⁵⁹⁾ J. H. Davis jr., C. M. Lukehart, L. A. Sacksteder, *Organometallics* **6** (1987) 50.
- ⁶⁰⁾ J. A. King, Jr., K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4846.
- ⁶¹⁾ G. E. Coates, M. L. H. Green, K. Wade, *Organometallic Compounds*, 3. Aufl., S. 70, Methuen & Co. Ltd., London 1968.
- ⁶²⁾ C. P. Casey, S. W. Polichnowski, H. E. Tuinstra, L. D. Albin, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 3045.
- ⁶³⁾ C. P. Casey, T. J. Burkhardt, C. A. Bunnell, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 2127.
- ⁶⁴⁾ W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* **20** (1982) 159.
- ⁶⁵⁾ C. P. Casey, S. W. Polichnowski, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 6097.
- ⁶⁶⁾ M. Brookhart, G. O. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 6099.
- ⁶⁷⁾ M. Brookhart, J. R. Tucker, T. C. Flood, J. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1203.
- ⁶⁸⁾ R. H. Hooker, K. A. Mahmoud, A. J. Rest, *J. Organomet. Chem.* **254** (1983) C25.

[200/88]