

Photochemisches Verhalten von Tricarbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-molybdän und -wolfram gegenüber cyclischen Dienen *

Cornelius G. Kreiter *, Martin Wenz und Peter Bell

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

(Eingegangen den 26. Februar 1990)

Abstract

Tricarbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-molybdenum (1) and -tungsten (2) were reacted photochemically with 1,3-cyclopentadiene (A), 1,3-cyclohexadiene (B), 1,3-cycloheptadiene (C), norbornadiene (D), 1,5-cyclooctadiene (E), 2,3-dihydrofuran (F), 1,3,5-cycloheptatriene (G) and 1,3,5,7-cyclooctatetraene (H). 1 reacts with A, B, D, E, and F to give the complexes $[\text{Mo}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-diene})]$ (3A, 3B, 3D, 3E, 3F) and $[\text{Mo}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})(\eta^4\text{-diene})]$ (4A, 4B, 4E). There is only spectroscopic evidence for the formation of the labile 1,3,5-cycloheptatriene complexes 3G and 4G. H inserts into the Mo–C bond to give $[\text{Mo}(\eta^{5:3}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_8\text{H}_8)(\text{CO})_2]$ (5H). Complex 2 reacts similarly to give $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-diene})]$ (6A, 6B, 6C, 6G, 6G', 6H), $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})(\eta^4\text{-diene})]$ (7A, 7B, 7C, 7G), and $[\text{W}(\eta^{5:3}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_n\text{H}_8)(\text{CO})_2]$ ($n = 7$: 8G, $n = 8$: 8H). The crystal and molecular structure of 7B was determined by X-ray crystallography.

Zusammenfassung

Tricarbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-molybdän (1) und -wolfram (2) wurden photochemisch mit 1,3-Cyclopentadien (A), 1,3-Cyclohexadien (B), 1,3-Cycloheptadien (C), Norbornadien (D), 1,5-Cyclooctadien (E), 2,3-Dihydrofuran (F), 1,3,5-Cycloheptatrien (G) und 1,3,5,7-Cyclooctatetraen (H) umgesetzt. 1 bildet mit A, B, D, E, and F $[\text{Mo}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-dien})]$ - (3A, 3B, 3D, 3E, 3F) und $[\text{Mo}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})(\eta^4\text{-dien})]$ -Komplexe (4A, 4B, 4E). Für die Bildung der labilen 1,3,5-Cycloheptatrien Komplexe 3G und 4G gibt es nur spektroskopische Hinweise. H inseriert in die Mo–C- σ -Bindung und liefert $[\text{Mo}(\eta^{5:3}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{-C}_8\text{H}_8)(\text{CO})_2]$ (5H). Korrespondierend ergibt 2 $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-dien})]$ -

* Herrn Prof. Dr. F.G.A. Stone zum 65. Geburtstag gewidmet.

(6A, 6B, 6C, 6G, 6G', 6H), $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})(\eta^4\text{-dien})]$ - (7A, 7B, 7C, 7G), und $[\text{W}(\eta^{5:3}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_n\text{H}_8)(\text{CO})_2]$ -Komplexe ($n = 7$: 8G, $n = 8$: 8H). Die Kristall- und Molekül-Struktur von 7B wurde durch eine Röntgen-Strukturanalyse bestimmt.

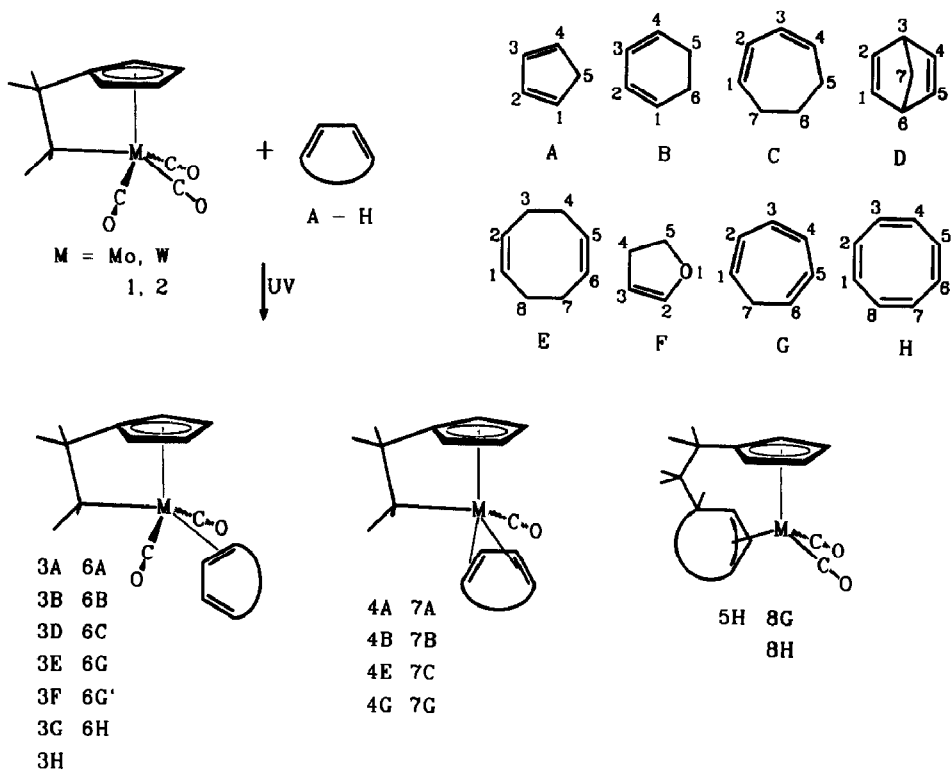
Die quasi quadratisch pyramidalen Komplexe Tricarbonyl $[\eta^{5:1}\text{-(2-cyclopentadiendiyl)ethyl}]$ molybdän (1) und -wolfram (2) [1–3] reagieren photochemisch mit konjugierten, acyclischen Dienen zu drei Produkten. Substitution von einem und zwei CO-Liganden liefert $[\text{M}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-dien})]$ - und $[\text{M}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})(\eta^4\text{-dien})]$ -Komplexe. CO-Abspaltung und Insertion der Diene in die Metall–C- σ -Bindung führt zu den Chelatkomplexen $[\text{M}(\eta^{5:3}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{-C}_n\text{H}_{2n-2})(\text{CO})_2]$ ($n = 4, 5$) [4, 5]. Selbst mit sterisch anspruchsvollen Olefinen reagieren 1 und 2 zu $[\text{M}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-olefin})]$ -Komplexen [6]. Von konjugierten Dienen mit Methyl-Substituenten in 1E- und 4E-Position wie E, E-2,4-Hexadien oder 2,4-Dimethyl-2,4-hexadien können aufgrund sterischer Effekte keine $[\text{M}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})(\eta^4\text{-dien})]$ -Komplexe isoliert werden. Um den Einfluss von Substituenten in 1Z- und 4Z-Stellung auf die Komplexbildung zu studieren, wurden 1 und 2 photochemisch mit konjugierten, cyclischen Dienen umgesetzt. Flankierend wurden auch nicht konjugierte Diene in die Untersuchung miteinbezogen. Über die Ergebnisse soll im folgenden berichtet werden.

Ergebnisse

Tricarbonyl- $\eta^{5:1}\text{-(2-cyclopentadiendiyl)ethyl}$ -molybdän (1) wurde photochemisch mit den cyclischen Dienen 1,3-Cyclopentadien (A), 1,3-Cyclohexadien (B), Norbornadien (D), 1,5-Cyclooctadien (E), ferner mit 2,3-Dihydrofuran (F), 1,3,5-Cycloheptatrien (G) und 1,3,5,7-Cyclooctatetraen (H) umgesetzt; das homologe Tricarbonyl- $\eta^{5:1}\text{-(2-cyclopentadiendiyl)ethyl}$ -wolfram (2) mit A, B, 1,3-Cycloheptadien (C), G und H.

Die Umsetzung von 1 mit den konjugierten Cyclodienen A und B wurde bei 233 K, die von 2 mit A, B und C bei 253 K durchgeführt. Der Fortgang der Photoreaktionen wird IR-spektroskopisch anhand der $\nu(\text{CO})$ -Banden der Edukte und Produkte verfolgt. Sobald ein Rückgang der Intensitäten von Produkt-Banden einsetzt, wird die Bestrahlung abgebrochen. Die Reaktionslösungen enthalten die Dicarbonyl-Molybdän-Verbindungen 3A und 3B sowie als Nebenprodukte die Monocarbonyle 4A und 4B. Mit 2 entstehen die homologen Dicarbonyl-Wolfram-Derivate 6A, 6B und 6C bzw. die Monocarbonyle 7A, 7B und 7C. Die Reaktionsprodukte werden unter Kühlung säulenchromatographisch voneinander getrennt. Durch Verlängerung der Bestrahlungszeiten kann der Anteil der Monocarbonyle nur geringfügig erhöht werden. Erwartungsgemäss sind die Wolfram-Komplexe thermisch stabiler als die Molybdän-Homologen.

Bei der Umsetzung von 1 mit Norbornadien (D) beobachtet man IR-spektroskopisch nur die Bildung des Dicarbonyls 3D. Dieses ist thermolabil, kann jedoch durch zügige Chromatographie rein isoliert und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Lösungen der Verbindung in Pentan zersetzen sich bei Temperaturen über 253 K sehr rasch.



Bricht man die Reaktion von 1 und 1,5-Cyclooctadien (E) nach 35 min ab, so können durch Säulenchromatographie das Dicarboxyl 3E und das Monocarboxyl 4E isoliert werden. Beide Komplexe sind thermolabil und zersetzen sich in Lösung bei Raumtemperatur nach kurzer Zeit.

Die Photoreaktionen von 1 und 2 mit 1,3,5-Cycloheptatrien (G) laufen vergleichbar ab, allerdings ist die Umsetzung von 1 mit starker Zersetzung verbunden. Der Grund hierfür ist in der Thermolabilität der entstandenen Molybdän-Komplexe zu suchen, die auch eine chromatographische Auftrennung vereitelt. Als Produkte lassen sich IR-spektroskopisch ein Monocarboxyl (3G) und ein Dicarboxyl (4G) nachweisen. Dagegen liefert die Umsetzung von 2 mit G nach mehrfacher Chromatographie drei Dicarboxyle (6G, 6G', 8G). 6G' und 8G fallen nur in geringen Mengen an. Ein IR-spektroskopisch erkennbares Nebenprodukt, das Monocarboxyl 7G, bleibt unzugänglich.

Bei der Photoreaktion von 1 bzw. 2 mit 1,3,5,7-Cyclooctatetraen (H) erkennt man IR-spektroskopisch die Bildung von je zwei Dicarboxyl-Verbindungen. Durch Chromatographie der eingengten braunen Reaktionslösungen an Aluminiumoxid können der rötlich-braune Molybdän-Komplex 5H und die gelbe Wolfram-Verbindung 6H sowie der rötlich-braune Komplex 8H isoliert werden.

Versuche, 1 bzw. 2 mit Spiro[2.4]hepta-4,6-dien und Furan zur Reaktion zu bringen, waren nicht erfolgreich. Dagegen ergibt 1 mit 2,3-Dihydrofuran (F) in guten Ausbeuten den gelben Dicarboxyl-Komplex 3F.

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren der isolierten Komplexe lassen sich meist vollständig analysieren. Die chemischen Verschiebungen sind unter Zugrundelegung der im Reaktionsschema benutzten Numerierung im experimentellen Teil bei den einzelnen Verbindungen aufgelistet. Neben den typischen Signalen des $\eta^{5:1}$ -(2-Cyclopentadienyl)ethyl-Liganden [4–6] erscheinen die Signale der η^2 - bzw. η^4 -koordinierten ungesättigten Kohlenwasserstoff-Liganden. Komplexe mit einer Spiegelebene ergeben für die Ring-Protonen des $\eta^{5:1}$ -C₅H₄C₂H₄-Chelat-Liganden ein AA'BB'- und für die Ethylen-Protonen ein AA'XX'-Spinsystem. Typisch ist die enge Aufspaltung der AA'BB'-Signale, die die kleinen Kopplungskonstanten im Fünfring widerspiegelt. In chiralen Komplexen werden als Folge der Diastereotopie äquivalenter Protonen meist ABCD- und ABXY-Spinsysteme erhalten. Erwartungsgemäss besitzen die Komplex 3D, 3D', 3E, 3G' und 6H mit Norbornadien, 1,5-Cyclooctadien, Cycloheptatrien und Cyclooctatetraen als 2-Elektronen-Liganden C_s-Symmetrie.

Das ¹H-NMR-Spektrum des Norbornadien-Komplexes 3D, 3D' enthält bei 253 K zwei Sätze von Signalen, deren Intensitäten sich wie 85/15 verhalten. Auffällig sind die grossen Unterschiede der chemischen Verschiebungen der Methylen-Brücken-Protonen der beiden Isomeren. Bis 283 K wird keine Temperaturabhängigkeit der Signale beobachtet, bei höheren Temperaturen zersetzt sich 3D, 3D' rasch.

Die ¹H-NMR-Spektren der η^2 -1,5-Cyclooctadien- (3E), 3,4- η -1,3,5-Cycloheptatrien- (6G'), sowie der η^2 -1,3,5,7-Cyclooctatetraen-Komplexe (6H) zeigen die Signale nur eines Isomeren. An der Hochfeldverschiebung der Signale zweier olefinischer Protonen ist die η^2 -Koordination der Liganden zu erkennen.

Der η^2 -Cyclopentadien-Ligand in 3A und 6A beeinflusst deutlich nur die chemischen Verschiebungen der diastereotopen Ring-Protonen H(3), H(4) des $\eta^{5:1}$ -C₅H₄C₂H₄-Liganden, die sich um 0.2 ppm unterscheiden. Dagegen fallen die Signale von H(2), H(5) praktisch zusammen. Auch die Signale der Ethylenprotonen sind nur wenig aufgespalten. In den Tieftemperaturgrenzspektren sind jeweils nur die Signale eines Isomeren zu erkennen. Bei höheren Temperaturen erfährt lediglich das Signal von H(3) in 3A und 6A eine Verbreiterung. Für beide Komplexe kann das Hochtemperaturgrenzspektrum wegen beginnender Zersetzung nicht erreicht werden. Auffallend gross sind die geminalen Kopplungen der Methylenprotonen des η^2 -Cyclopentadien-Liganden mit 21.9 Hz in 3A und 21.2 Hz in 6A.

Stärker werden die chemischen Verschiebungen der diastereotopen Protonen des $\eta^{5:1}$ -C₅H₄C₂H₄-Liganden durch die η^2 -1,3-Cyclohexadien-, η^2 -1,3-Cycloheptadien- und 1,2- η -Cycloheptatrien-Liganden in den Komplexen 3B, 6B, 6C und 6G beeinflusst. Die Spektren dieser Komplexe sind temperaturunabhängig. Linienreiche Multipletts für 3B bei 1.16 und 1.80 ppm sowie 2.34 und 2.59 ppm entsprechen den vier Protonen der beiden Methylen-Gruppen des 1,3-Cyclohexadien-Liganden. Die geminale Kopplung der Methylenprotonen in 6-Position beträgt 15.2 Hz, die der Methylenprotonen in 5-Position 11.9 Hz. Für H(1) und H(2) erhält man Resonanzen bei 3.23 und 3.61 ppm, für H(3) und H(4) bei 6.14 und 5.46 ppm. Die vicinale Kopplung $J_{1,2}$ 8.8 Hz ist etwas kleiner als $J_{3,4}$ 9.6 Hz. $J_{2,3}$ beträgt 5.8 Hz.

Im η^2 -2,3-Dihydrofuran-Komplex 3F beeinflusst der heterocyclische Ligand die chemischen Verschiebungen der diastereotopen Protonen weniger als das 1,3-Cyclohexadien in 3B, 6B. Die Signale der koordinierten CC-Doppelbindung

erscheinen bei 6.15 bzw. 3.18 ppm und sind gegenüber denen des freien 2,3-Dihydrofuran (6.31, 4.93 ppm) sehr unterschiedlich hochfeldverschoben.

Für die Monocarbonyl-Komplexe **4A**, **4B**, **4E**, **7A**, **7B**, **7C**, **7G** beweisen die NMR-Signale des $\eta^{5:1}$ -C₅H₄C₂H₄-Liganden C₁-Symmetrie, die aus der verzerrt quasi quadratisch pyramidalen Koordinationsgeometrie und der Besetzung der basalen Positionen mit einem η^4 -Dien-, einem CO-Liganden und der Ethylengruppe des $\eta^{5:1}$ -C₅H₄C₂H₄-Liganden folgt. Keiner der Komplexe zeigt temperaturabhängige ¹H-NMR-Signale. Mit steigender Anzahl der Methylen-Gruppen in den η^4 -Liganden werden deren Signale komplexer und können nicht mehr zweifelsfrei zugeordnet werden. Beispielhaft sollen daher nur die ¹H-NMR-Spektren von **7A** und **7B** näher betrachtet werden.

Das Spektrum des η^4 -Cyclopentadien-Komplexes **7A** bei 293 K in Toluol-*d*₈ zeigt Signale im Bereich von -2 bis 5.5 ppm. Der Methylengruppe des Cyclopentadiens entsprechen zwei Dubletts bei 3.85 und 5.12 ppm (9.6 Hz). Sowohl die Methin-Signale des η^4 -Cyclopentadiens als auch des η^5 -Cyclopentadiendiyl-Restes sind eng aufgespalten. Aufgrund von Entkopplungsexperimenten lassen sich die Signale bei 2.09, 2.58, 3.70, 4.26 ppm H(1),H(4) und H(2),H(3) des Dien-Liganden, die Signale bei 3.97, 4.42(2), 4.69 ppm dem η^5 -Cyclopentadiendiyl-Rest und die bei -1.99, -0.45, 2.43(2) ppm der Ethylengruppe des Chelat-Liganden zuordnen.

Das Molybdän-Homologe **4A** zeigt in Dichlormethan-*d*₂ neben der generellen Verringerung der Signaldispersion eine auffällige diamagnetische Verschiebung der Methylenprotonen-Signale des Cyclopentadien-Liganden. Ein ähnlicher Effekt der Zentralmetalle wurde bereits an den ¹H-NMR-Spektren von [Mo(η^5 -C₅H₅)(CO)(CH₃)(η^4 -C₅H₆)] und [W(η^5 -C₅H₅)(CO)(CH₃)(η^4 -C₅H₆)] beobachtet [7, 8].

Die vollständige Analyse des ¹H-NMR-Spektrums des η^4 -1,3-Cyclohexadien-Komplexes **7B** wird durch die gegenseitige Überlagerung der Signale von H(1), H(4), H(5), H(5'), H(6), H(6') des Dien- und durch den AB-Teil des ABXY-Spin-systems der Ethylengruppe des $\eta^{5:1}$ -C₅H₄C₂H₄-Liganden in den drei komplexen Multipletts bei 1.71(3), 1.94(2), 2.23(3) vereitelt. Man findet bei 4.19, 4.49 ppm die Multipletts von H₂, H₃ des Diens und die Doppeltripletts des Cyclopentadiendiyl-Restes bei 4.30, 4.65, 4.86, 5.01 ppm. Stark hochfeldverschoben erscheinen die 1''-Methylensignale der Ethylengruppe bei -1.80, -0.60 ppm.

Die ¹H-NMR-Spektren der Dicarbonyl-Komplexe **5H**, **8G** und **8H** unterscheiden sich signifikant von denen der übrigen Verbindungen. Vor allem fehlen die hochfeldverschobenen Multipletts der 1''-Methylengruppe. Daraus ist unmittelbar auf eine Insertion von Cycloheptatrien bzw. Cyclooctatetraen in die Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung zu schliessen.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **8H**, das als Hauptprodukt der Umsetzung von **2** mit 1,3,5,7-Cyclooctatetraen anfällt, besteht aus sechzehn überwiegend gut separierte Multipletts. Anhand der Kopplungskonstanten sind die Signale bei 3.93, 4.43, 4.68, 4.85 ppm den Protonen eines Cyclopentadiendiyl-Restes zuzuordnen. An diesen Signalen ist die Chiralität von **8H** zu ersehen. Vier Doppeldubletts im Bereich von 4.8 bis 6.4 ppm mit vicinalen Kopplungen von 11.1, 4.2 und 11.6 Hz beweisen ein nicht koordiniertes 1,3-Dien-Fragment. Dieses ist mit einem koordiniertem Enylsystem (4.23, 3.60, 4.28 ppm) mit vicinalen Kopplungskonstanten von 4.3, 7.1 und 7.9 Hz verknüpft. Schliesslich sind das Enyl- und das Dien-Fragment über eine *sp*³-Methingruppe, deren Multiplett bei 2.24 ppm (8.5, 10.2 Hz) erscheint, verbunden. Zwei weitere Kopplungen dieses Signals resultieren

durch Spin-Spin-Wechselwirkungen mit einer Methylen-Gruppe. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5H** entspricht weitgehend dem von **8H**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8G**, einem nur in geringen Mengen anfallenden Produkt der Umsetzung von **2** mit 1,3,5-Cycloheptatrien, sind ähnliche Strukturen wie bei **5H** und **8H** zu erkennen. Fünf Signale (3.33, 2.55, 3.66, 5.12, 6.22 ppm) gleichen in ihren chemischen Verschiebungen und Aufspaltungsmustern denen von Dicarboxyl- η^3 -cycloheptadienyl- η^5 -methylcyclopentadienyl-molybdän [9] und werden den Protonen eines η^3 -koordinierten Dienyl-Systems zugewiesen. Man erkennt ferner die Signale eines Cyclopentadiendiyl-Restes. Dagegen sind die Methylensignale nicht mehr eindeutig zuzuordnen.

Molekülstruktur von **7B**

Carboxyl(η^4 -1,3-cyclohexadien)- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram (**7B**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellkonstanten a 1088.3(2), b 781.3(2), c 1400.3(3) pm und β 99.17°. Die Ortskoordinaten enthält Tab. 1, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel Tab. 2. Eine Projektion der Molekülstruktur ist in Fig. 1 abgebildet.

Der Schwerpunkt des praktisch planaren (gewichtete Standardabweichung 0.65 pm) η^5 -Cyclopentadiendiyl-Ringes MCp ist 198.3(7) pm vom zentralen Wolfram entfernt. Die Koordinationsachse schneidet die Ringebene mit 89.4°. Da der Fünfring nicht gegen die Koordinationsachse gekippt ist, ist zum Abbau der Chelatringsspannung die Bindung C(1')-C(2'') mit 20.8° aus der Ringebene abgewinkelt und sind die Winkel C(1'')-C(2'')-C(1') 97.4 und W-C(1'')-C(2'') 101.7°

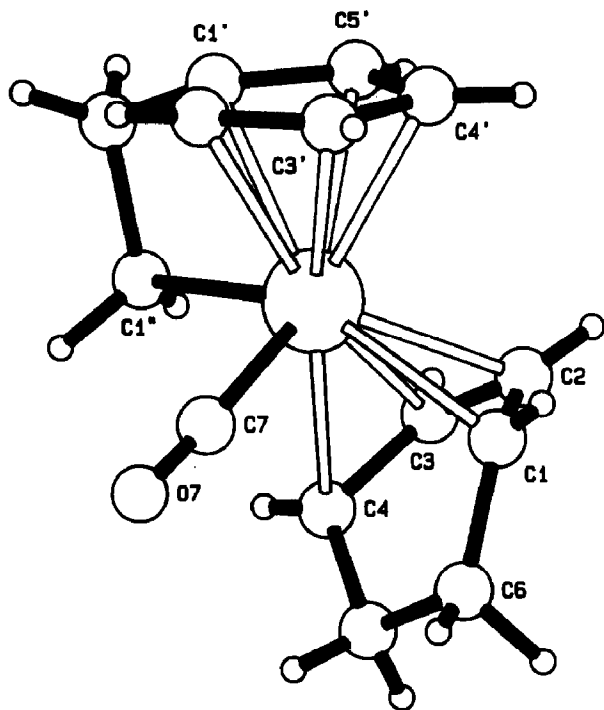


Fig. 1. Molekülstruktur von Carbonyl(η^4 -1,3-cyclohexadien)- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram (**7B**).

Tabelle 1

Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren der Atome von $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (7B)

Atom	x	y	z	B_{eq}
W(1)	0.2555(1)	0.0419(1)	0.2348(1)	2.1(1)
C(1)	0.3650(6)	0.0660(10)	0.1058(5)	2.9(2)
C(2)	0.2853(6)	0.2029(9)	0.1086(5)	3.1(2)
C(3)	0.1572(6)	0.1572(9)	0.0993(6)	3.1(2)
C(4)	0.1361(6)	-0.0219(10)	0.0882(5)	3.1(2)
C(5)	0.1995(7)	-0.1172(11)	0.0192(6)	3.8(2)
C(6)	0.3371(6)	-0.0738(10)	0.0312(5)	3.4(2)
C(1')	0.2194(7)	0.1262(10)	0.3865(5)	3.2(2)
C(2')	0.3184(7)	0.0106(10)	0.3984(5)	3.6(2)
C(3')	0.4188(7)	0.0832(11)	0.3610(6)	4.1(2)
C(4')	0.3802(7)	0.2456(10)	0.3237(6)	3.6(2)
C(5')	0.2556(8)	0.2735(10)	0.3399(6)	4.0(2)
C(1'')	0.0639(6)	-0.0019(10)	0.2769(6)	3.5(2)
C(2'')	0.0825(7)	0.0716(11)	0.3806(6)	4.2(2)
C(7)	0.2866(6)	-0.2019(10)	0.2228(6)	3.2(2)
O(7)	0.3059(6)	-0.3473(7)	0.2193(5)	5.3(2)
H(1)	0.4385	0.0928	0.1224	5.0
H(2)	0.2992	0.3115	0.1087	5.0
H(3)	0.1033	0.2252	0.1039	5.0
H(4)	0.0586	-0.0367	0.0990	5.0
H(51)	0.1540	-0.0987	-0.0429	5.0
H(52)	0.1948	-0.2308	0.0297	5.0
H(61)	0.3893	-0.1736	0.0325	5.0
H(62)	0.3607	-0.0563	-0.0369	5.0
H(2')	0.3125	-0.0772	0.4341	5.0
H(3')	0.5058	0.0443	0.3686	5.0
H(4')	0.4196	0.3277	0.2916	5.0
H(5')	0.2101	0.3599	0.3065	5.0
H(11'')	0.0010	0.0638	0.2325	5.0
H(12'')	0.0404	-0.1312	0.2700	5.0
H(21'')	0.0232	0.1675	0.3912	5.0
H(22'')	0.0784	-0.0012	0.4322	5.0

gegenüber dem Tetraederwinkel verkleinert. Deutlich erkennt man diese Spannung auch an C(1'')-W(1)-MCp mit 91.7 im Vergleich zu C(7)-W(1)-MCp mit 116.3°.

Die Anordnung aller an Wolfram gebundenen Liganden ist nahezu identisch mit der in η^4 -Butadien-carbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadieny)ethyl-wolfram [5]. Der Torsionswinkel M14-MCh-W-MCp beträgt 143.6°. Die Orientierung liegt zwischen u (180°) und u' (90°) mit einer leichten Präferenz zu u .

Der Cyclohexadien-Ligand ist entlang C(1), C(4) gefaltet. Die von C(1)-C(4) bzw. C(1), C(4)-C(6) aufgespannten Ebenen (gewichtete Standardabweichung 0.31 bzw. 3.98 pm) schliessen einen Diederwinkel von 138.8° ein. Die Koordinationsachse schneidet die Ebene von C(1)-C(4) mit 81.4°.

Diskussion

Acyclischen konjugierte Diene reagieren bei UV-Bestrahlung mit $[\text{Mo}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_3]$ (1) oder $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_3]$ (2) auf dreierlei Art [4, 5].

Tabelle 2

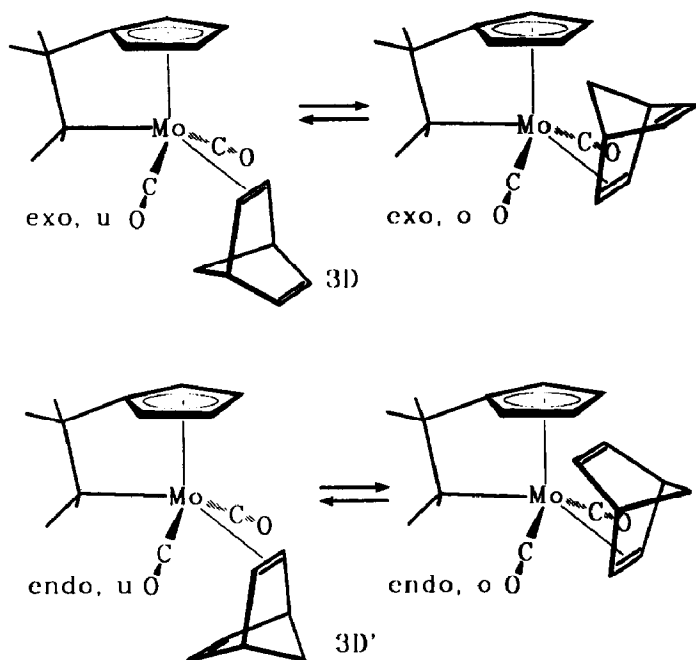
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) von $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (7B)^a

<i>Bindungslängen</i>			
W(1)–C(1)	232.5(6)	C(4)–C(5)	147.5(11)
W(1)–C(2)	223.5(7)	C(5)–C(6)	151.8(10)
W(1)–C(3)	221.6(6)	C(1')–C(2')	139.5(12)
W(1)–C(4)	230.2(5)	C(1')–C(5')	141.0(13)
W(1)–C(1')	231.7(6)	C(2')–C(3')	140.4(11)
W(1)–C(2')	229.7(5)	C(3')–C(4')	141.0(14)
W(1)–C(3')	232.0(6)	C(4')–C(5')	142.7(11)
W(1)–C(4')	232.1(8)	C(1'')–C(2'')	153.9(10)
W(1)–C(5')	233.2(9)	C(1'')–C(2'')	154.5(10)
W(1)–C(1'')	228.1(6)	C(7)–O(7)	115.8(12)
W(1)–C(7)	194.7(10)	W(1)–MCp	198.3(7)
C(1)–C(2)	138.2(12)	W(1)–MCh	191.6(6)
C(1)–C(6)	150.8(11)	W(1)–M12	217.3(6)
C(2)–C(3)	142.5(9)	W(1)–M34	214.5(5)
C(3)–C(4)	142.3(13)		
<i>Bindungswinkel</i>			
MCp–W(1)–C(1'')	91.7(5)	C(7)–W(1)–C(4)	78.0(5)
MCp–W(1)–C(1)	121.1(5)	C(7)–W(1)–MCh	98.3(5)
MCp–W(1)–C(2)	113.7(5)	C(1)–C(2)–C(3)	114.4(11)
MCp–W(1)–C(3)	130.5(5)	C(2)–C(3)–C(4)	113.3(11)
MCp–W(1)–C(4)	162.9(5)	C(3)–C(4)–C(5)	118.9(11)
MCp–W(1)–MCh	138.5(5)	C(4)–C(5)–C(6)	111.8(11)
MCp–W(1)–C(7)	116.5(5)	C(5)–C(6)–C(1)	108.9(10)
C(1'')–W(1)–C(1)	144.7(4)	W(1)–C(7)–O(7)	177.5(11)
C(1'')–W(1)–C(2)	122.9(4)	W(1)–C(1'')–C(2'')	101.5(8)
C(1'')–W(1)–C(3)	86.9(5)	C(1')–C(2'')–C(1'')	97.7(10)
C(1'')–W(1)–C(4)	77.8(4)	C(2'')–C(1')–C(2')	123.3(12)
C(1'')–W(1)–MCh	109.1(5)	C(2'')–C(1')–C(5')	122.7(12)
C(1'')–W(1)–C(7)	93.1(5)	C(1')–C(2')–C(3')	109.0(12)
C(7)–W(1)–C(1)	83.9(5)	C(2')–C(3')–C(4')	107.3(12)
C(7)–W(1)–C(2)	115.7(5)	C(3')–C(4')–C(5')	108.2(12)
C(7)–W(1)–C(3)	113.0(5)	C(4')–C(5')–C(1')	107.0(12)

^a MCp = Schwerpunkt von C(1')–C(5'), MCh = Schwerpunkt von C(1)–C(4).

Das konjugierte Dien substituiert den zur M–C- σ -Bindung transoiden CO-Liganden bzw. zwei CO-Liganden und wird als 2- oder 4-Elektronen-Donor an das Metall koordiniert. Als dritte Möglichkeit wird die Abspaltung eines CO-Liganden und die Insertion des Diens in die M–C- σ -Bindung beobachtet. Durch die Insertion wird die Seitenkette des Chelatliganden um vier C-Atome verlängert und als Enyl-Einheit an das Metall gebunden. Die Kettenverlängerung baut die Chelatringsspannung in den Ausgangs-Komplexen 1 und 2 ab. Sterisch anspruchsvolle Diene wie *E,E*-2,4-Hexadien oder 2,4-Dimethyl-2,4-hexadien, die in 1*E*- und 4*E*-Position Methyl-Substituenten enthalten, ergeben zwar η^2 -Dien-Komplexe und insertieren in die M–C- σ -Bindung, bilden jedoch keine $[\text{M}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})(\eta^4\text{-dien})]$ -Komplexe [5].

Cyclische, konjugierte Diene enthalten zwangsläufig in 1*Z*- und 4*Z*-Stellung des Dien-Fragments Substituenten. Die präparativen Befunde der Umsetzung von 1, 2 mit cyclischen Diene zeigen, dass hier ebenfalls das Produktbild eingengt wird. So



bilden die Diene A–C lediglich die η^2 -Dien-Komplexe 3A, 3B, 6A, 6B, 6C und die η^4 -Dien-Komplexe 4A, 4B, 7A, 7B, 7C. Hingegen wird eine Insertion nicht beobachtet. Mit den nichtkonjugierten Dienen D und E werden bevorzugt die η^2 -Dien-Komplexe 3D, 3D', 3E und als labiles Nebenprodukt lediglich der η^4 -1,5-Cyclooctadien-Komplex 4E erhalten. Norbornadien ergibt zwei isomere Komplexe 3D, 3D' mit einem Populationsverhältnis von 0.85 zu 0.15. Die Isomerie könnte einerseits durch eine *o*-,*u*-Orientierung des Norbornadiens relativ zum η^5 -Cyclopentadiendiyl-Fragment, andererseits durch eine *exo*-,*endo*-Koordination einer CC-Doppelbindungen verursacht sein. Bis 283 K sind die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der beiden Isomeren temperaturunabhängig. Diese Beobachtung sowie der räumliche Bedarf des Norbornadien-Liganden macht das Vorliegen von *exo*- und *endo*-Isomeren in der *u*-Form wahrscheinlich.

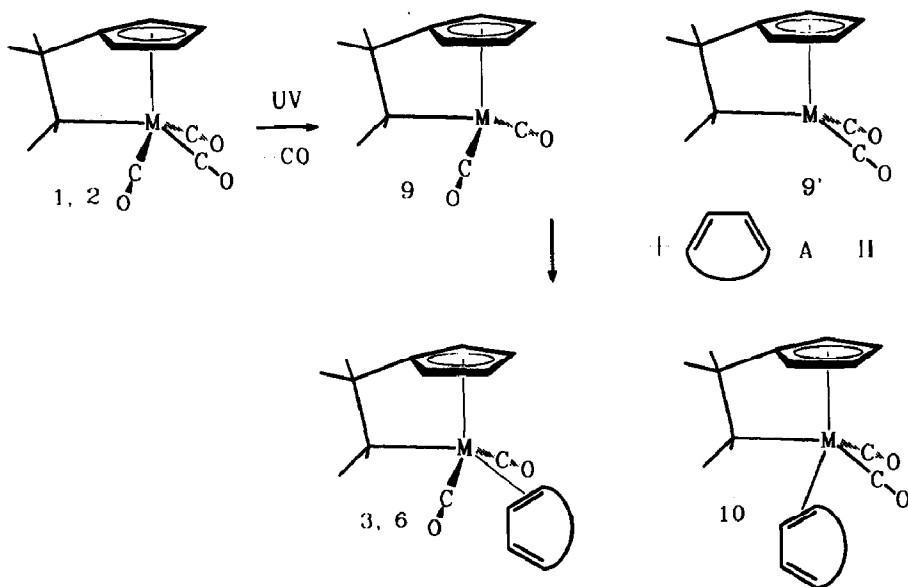
Etwas anders als die Cyclodiene A–C reagieren Cycloheptatrien (G) und Cyclooctatetraen (H) mit 1 bzw. 2. Die Molybdän-Komplexe mit η^2 - bzw. η^4 -koordiniertem Cycloheptatrien, 3G und 4G, sind thermolabil und nur IR-spektroskopisch nachzuweisen. Deutlich stabiler sind die entsprechenden Wolfram-Komplexe. Insgesamt ergibt 2 mit G vier Komplexe. Zwei isomere Dicarboxyl-Verbindungen 6G und 6G' mit η^2 -gebundenem Cycloheptatrien, den Monocarbonyl-Komplex 7G und das Insertionsprodukt 8G. Die Isomeren 6G und 6G' unterscheiden sich in der Art der Koordination des Cycloheptatrien-Liganden. In 6G ist dieser über C(1), C(2), in 6G' über C(3), C(4) an das Wolfram gebunden, was klar aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren folgt. Während das chirale 6G als Hauptprodukt in nennenswerten Ausbeuten anfällt, entstehen 6G', 7G und 8G nur in geringen Mengen, die jedoch eine spektroskopische Charakterisierung ermöglichen. Eine denkbare Iso-

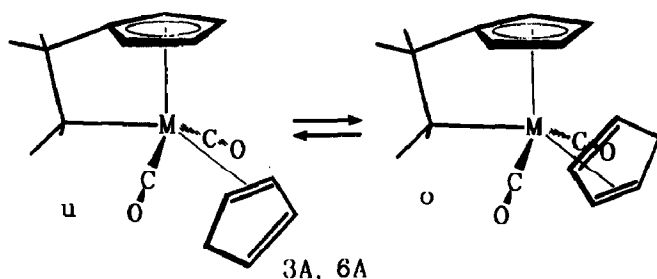
merisierung von **6G** zu **6G'** durch eine metallotrope Verschiebung wird nicht beobachtet.

Sowohl mit **1** als auch mit **2** bildet Cyclooctatetraen bevorzugt die Insertionsprodukte **5H** bzw. **8H**. Daneben fallen die η^2 -Cyclooctatetraen-Komplexe **3H** und **6H** in geringen Mengen an und lassen sich spektroskopisch nachweisen. Ähnlich wie bei den aus Cyclooctatetraen und Tricarbonyl- η^6 -6,6-dimethylpentafulven-chrom photochemisch gebildeten Dicarbonyl- $\eta^{5:3}$ -2-(cycloocta-3,5,7-trien-1,2-diyl)-2-(η^5 -cyclopentadiendiyl)propan-chrom [10] ist der Achtring unsymmetrisch über C(2)–C(4) an die Metallzentren gebunden.

Keinerlei Reaktivität gegenüber **1** zeigen das mit **A** strukturell verwandte Spiro[2.4]hepta-4,6-dien und Furan. Überraschenderweise reagiert aber 2,3-Dihydrofuran (**F**) glatt mit **1** zu **3F**.

Bei Bestrahlung von **1** bzw. **2** kann sowohl transoid als auch cisoid zur Metall–C- σ -Bindung ein CO-Ligand abgespalten werden. Die entstehenden 16Elektronen-Komplexfragmente **9** bzw. **9'** reagieren mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu zwei isomeren Komplexen **3, 6** und **10**. Isoliert werden allerdings nur die Isomeren **3, 6** mit dem Kohlenwasserstoff-Liganden transoid zur Metall–C- σ -Bindung. Je nach Art des Kohlenwasserstoff-Liganden reagiert das hypothetische **10** weiter ab. Mit den cyclischen Dienen als Ligand stabilisiert sich das Intermediat **10** durch Substitution eines zweiten CO-Liganden durch die freie CC-Doppelbindung, wobei η^4 -Dien-Komplexe (**4, 7**) gebildet werden. Mit Cycloheptatrien und Cyclooctatetraen kommt es zur Einschlebung eines Dien-Fragments in die Metall–C- σ -Bindung unter Ausbildung der 1-(2,6-Cycloheptadien-1,5-diyl)-2-cyclopentadiendiyl-ethan- bzw. 1-(3,5,7-Cyclooctatrien-1,2-diyl)-2-cyclopentadiendiyl-ethan-Chelatliganden. Sofern sterische oder elektronische Gegebenheiten den beiden Möglichkeiten der Stabilisierung entgegenstehen, kommt es zur Zersetzung von **10**.





Die $[M(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-dien})]$ -Komplexe **3A**, **3B**, **6A**, **6B**, **6C** sowie **3F**, **6G** sind wegen der unsymmetrischen Substituentenverteilung an der koordinierten CC-Doppelbindung chiral und liegen als Enantiomerenpaare vor. Lediglich die Cyclopentadien-Komplexe **3A**, **6A** besitzen temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Im Tieftemperatur-Grenzspektrum bei 223 K (**3A**) bzw. 253 K (**6A**) werden die Signale für jeweils ein Rotamer erhalten. Bei Erhöhung der Temperatur wird vor allem an dem Signal von H(3) des Cyclopentadiendiyl-Restes eine Linienverbreiterung beobachtet, die bei weiterer Temperaturerhöhung wieder verschwindet. Dieses Verhalten lässt auf zwei Rotamere sehr unterschiedlicher Population und temperaturabhängigem Populationsverhältnis schliessen, die durch eine gehinderte Rotation des η^2 -Cyclopentadien-Liganden miteinander im Gleichgewicht stehen. Bei tiefen Temperaturen liegt das Gleichgewicht ganz auf der Seite des häufigeren Rotamers, so dass nur dessen NMR-Signale beobachtet werden können. Bei Temperaturerhöhung nimmt die Population des energetisch ungünstigeren Rotamers zu und es kommt zu einer geringfügigen Austauschverbreiterung der Signale. In diesem Rotameren ist die koordinierte CC-Doppelbindung etwa parallel zur C_5H_4 -Ringebene ausgerichtet. Die freie CC-Doppelbindung kann zum C_5H_4 -Ring hin- (*o*) oder vom Ring abgewandt sein (*u*). Aus den chemischen Verschiebungen der Protonen an der nicht koordinierten CC-Doppelbindung ist zu folgern, dass **3A**, **6A** überwiegend in der *u*-Form vorliegen.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der übrigen η^2 -Dien-Komplexe **3B**, **3D**, **3E**, **6B**, **6C** und von **6G**, **3F** sind temperaturunabhängig. Die Populationen der *o*-Rotameren sind offenbar so gering, dass keine Austauschverbreiterungen von Signalen mehr möglich sind. Eine gehinderte Ligandrotation kann zwar nicht mehr nachgewiesen werden, ist jedoch recht wahrscheinlich. Der durch die Zunahme der Ringgrösse gestiegene Platzbedarf der Liganden macht offenbar das *o*-Rotamer energetisch ungünstig.

Auch an den Komplexen **4A**, **4B**, **4E**, **7A**, **7B**, **7C**, **7G** wird keine gehinderte Bewegung der η^4 -Dien-Liganden beobachtet. Wie die Molekülstruktur von **7B** zeigt, nimmt der η^4 -1,3-Cyclohexadien-Ligand eine ungewöhnliche, von der verzerrten Geometrie im $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})]$ -Fragment bedingte Orientierung ein. Es ist bemerkenswert, dass der korrespondierende Butadien-Komplex nahezu eine identische Ausrichtung des Dien-Liganden besitzt [5].

In anderen quasi quadratisch pyramidalen η^4 -Dien-Komplexen wird ausschliesslich die *o*-Anordnung des Diens relativ zum Cyclopentadienyl-Liganden gefunden. Beispiele hierfür sind der Niob-Komplex $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Cl})_2(\eta^2\text{-2,4-hexadien})]$ [11], die Molybdän-Verbindungen $[\text{Mo}\{\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5\}(\text{CO})(\text{CH}_3)(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$ [12],

[Mo(η^5 -C₅H₅)(Cl)₂(η^4 -C₄H₆)] [13] und [Mo(η^5 -C₅H₅)(PR₃)(Cl)(η^4 -C₅H₄C₂H₅)] [14] sowie der Rhenium-Komplex [Re(η^5 -C₅H₅)(CH₃)₂(η^4 -C₅H₅CH₃)] [15].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem Stickstoff durchgeführt. Die eingesetzten Lösungsmittel wurden mit Phosphorpentoxid bzw. Natrium/ Benzophenon getrocknet. Das zur Chromatographie verwandte Aluminiumoxid (basisch, neutral) wurde 6 h bei 433 K im Hochvakuum ausgeheizt und mit 2–5% stickstoffgesättigtem Wasser desaktiviert (Aktivitätsstufe II/III).

C-H-Elementaranalysen wurden mit einem Microanalyzer 240 (Perkin Elmer) durchgeführt, die IR-Spektren an n-Pentan- bzw. Petrolbenzin-Lösungen in Calciumfluorid-Küvetten der Schichtdicke 0.2 mm mit einem Gitterspektrometer Modell 297 (Perkin Elmer) im Bereich von 2200–1600 cm⁻¹ aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden mit einem FT-NMR-Spektrometer WP 200 (Bruker) gemessen, als Lösungsmittel wurden Dichlormethan-*d*₂ und Toluol-*d*₈ verwandt.

Tricarbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-molybdän (1) und -wolfram (2) [1,3] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

(1) Umsetzung von Tricarbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-molybdän (1) mit cyclischen Olefinen

(a) 1,3-Cyclopentadien (A)

320 mg (1.18 mmol) Tricarbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-molybdän (1) werden in 100 ml n-Pentan gelöst. Nach Abkühlen auf 223 K gibt man 3 ml frisch destilliertes Cyclopentadien (A) zu. Nach 120 min UV-Bestrahlung wird die grünlichgelbe Reaktionslösung filtriert und unterhalb 243 K eingengt und an Al₂O₃ (basisch, AS III, Säule: 40 cm × 2.5 cm) mit n-Pentan aufgetrennt. Die erste Fraktion enthält nicht umgesetzte Ausgangsverbindung 1, danach wird die schwach grünliche Lösung des Komplexes 4A und sodann als Hauptfraktion die gelbe Lösung der Verbindung 3A eluiert. Alle Eluate werden unterhalb 243 K eingengt.

Dicarbonyl(η^2 -cyclopentadien)- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-molybdän (3A), gelbe Kristalle, Ausb.: 82 mg (22% bez. auf 1). IR: 1980, 1907 cm⁻¹. NMR: η^2 -C₅H₆: 3.69(1), 4.44(1), 6.38(1), 5.50(1), 2.90(1), 3.26(1); $\eta^{5:1}$ -C₅H₄C₂H₄: -0.35(1), -0.26(1), 2.94(1), 2.95(1), 5.67(2), 4.65(1), 4.84(1); 220 K, CD₂Cl₂. Anal. Gef.: C, 53.8; H, 4.57. C₁₄H₁₄MoO₂ (310.21) ber.: C, 54.21; H, 4.55%.

Carbonyl(η^4 -1,3-cyclopentadien)- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-molybdän (4A), bräunlichgelbe Kristalle, Ausb.: 56 mg (17% bez. auf 1). IR: 1927 cm⁻¹. NMR: η^2 -C₆H₈: 3.23(1), 3.61(1), 6.14(1), 5.46(1), 1.16(1), 1.80(1), 2.34(1), 2.59(1); $\eta^{5:1}$ -C₅H₄C₂H₄: -0.12(1), 0.14(1), 2.97(1), 3.06(1), 5.59(1), 5.73(1), 4.46(1), 4.98(1); 273 K, CD₂Cl₂. Anal. Gef.: C, 54.6; H, 4.8. C₁₃H₁₄MoO (282.20) ber.: C, 55.33; H, 5.00%.

(b) 1,3-Cyclohexadien (B)

318 mg (1.17 mmol) 1 werden mit 4 ml Cyclohexadien (B) analog a umgesetzt. Die Bestrahlungsdauer beträgt 130 min. Die Hauptfraktion, Komplex 3B, wird mit einem n-Pentan/Ether Gemisch (8/2) eluiert. Die Lösungen werden unterhalb 243 K eingengt.

Dicarbonyl(η^2 -1,3-cyclohexadien)- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-molybdän (**3B**), bräunlichgelbes Pulver, Ausb.: 94 mg (25% bez. auf **1**). IR: 1974, 1901 cm^{-1} . NMR: η^4 - C_6H_8 : 2.61(1), 4.73(1), 5.04(1), 3.10(1), 3.15(2); $\eta^{5:1}$ - $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$: -2.04(1), -0.75(1), 2.51(1), 2.53(1), 4.99(1), 5.10(1), 4.73(1), 4.88(1); 273 K, CD_2Cl_2 . Anal. Gef.: C, 55.8; H, 5.06. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{MoO}_2$ (324.33) ber. C, 55.57; H, 4.97%.

Carbonyl(η^4 -1,3-cyclohexadien)- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-molybdän (**4B**), zitronengelben Nadelchen, Ausb.: 38 mg (11% bez. auf **1**). IR: 1921 cm^{-1} . NMR: η^4 - C_6H_8 : 2.74(1), 4.65(1), 4.87(1), 2.85(1), 1.95(4); $\eta^{5:1}$ - $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$: -1.83(1), -0.50(1), 2.56(1), 2.69(1), 5.11(1), 5.13(1), 4.65(1), 4.67(1); 263 K, CD_2Cl_2 . Anal. Gef.: C, 56.5; H, 5.3. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{MoO}$ (296.22) ber.: C, 56.77; H, 5.44%.

(c) *Norbornadien (D)*

250 mg (0.92 mmol) **1** und 4 ml Norbornadien (**D**) werden in 100 ml n-Pentan bei 233 K 90 min bestrahlt. Beim Einengen der filtrierten, orangebraunen Lösung tritt teilweise Zersetzung auf. Die Chromatographie an Al_2O_3 (basisch, AS III, Säule: 40 $\text{cm} \times 2$ cm) mit n-Pentan liefert als erste Fraktion **1**. Die mit n-Pentan/Ether (5/5) eluierte gelbe, zweite Fraktion zersetzt sich oberhalb 233 K auf dem Säulenmaterial, daher ist zügig zu chromatographieren. Das Eluat wird bei 223 K im Hochvakuum eingengt und bei 193 K zur Kristallisation gebracht.

Dicarbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl- η^2 -norbornadien-molybdän (**3D**), gelbe Nadeln, Ausb.: 80 mg (26% bez. auf **1**). Aufgrund der Thermolabilität des Komplexes konnte keine CH-Analyse angefertigt werden. IR: 1968, 1900 cm^{-1} . NMR: (**3D**, 0.85) η^2 - C_7H_8 : 3.45(2), 3.09(2), 6.63(2), 0.64(1), 1.38(1); $\eta^{5:1}$ - $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$: -0.18(2), 2.96(2), 5.64(2), 4.78(2); 243 K, CD_2Cl_2 . (**3D'**, 0.15) η^2 - C_7H_8 : 3.10(2), 4.13(2), 5.96(2), 2.31(1), 2.67(1); $\eta^{5:1}$ - $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$: -0.29(2), 2.93(2), 5.61(2), 4.76(2); 243 K, CD_2Cl_2 .

(d) *1,5-Cyclooctadien (E)*

220 mg (0.91 mmol) **1** werden mit 3 ml 1,4-Cyclooctadien (**E**) analog (a) umgesetzt. Nach 35 min Bestrahlung wird die kupferfarbene Lösung über Celluloseflocken filtriert, unterhalb 223 K eingengt und an Al_2O_3 (basisch, AS II, Säule: 80 $\text{cm} \times 1.5$ cm) mit n-Pentan chromatographiert. Nach dem Abtrennen von **1** wird eine gelbe Fraktion eluiert. Diese wird in 10 ml Portionen aufgefangen, die grob anhand ihrer IR-Spektren in zwei getrennten Gefäßen gesammelt werden. Nach Einengen werden die beiden Rohfraktionen an Al_2O_3 (basisch, AS II, Säule: 10 $\text{cm} \times 1.5$ cm) mit n-Pentan chromatographiert. Man erhält Eluate der Komplexe **3E** und **4E**, die nach Einengen und Kühlen auf 193 K auskristallisieren.

Überschreitet man die angegebene Reaktionsdauer, kann man IR-spektroskopisch die Anreicherung des Komplexes **4E** bei gleichzeitiger Abnahme von **3E** beobachtet werden. Nach 180 min ist **3E** nahezu vollständig in **4E** übergeführt.

Carbonyl(η^4 -1,5-cyclooctadien)- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-molybdän (**4E**), gelbe Kristalle, Ausb.: 41 mg (13% bez. auf **1**). IR: 1914 cm^{-1} . NMR: η^4 - C_8H_{12} : *(12); $\eta^{5:1}$ - $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$: -2.60(1), -0.29(1), *(1), 2.65(1), 4.83(2), 3.84(1), 4.17(1); 263 K, C_7D_8 . Anal. Gef.: C, 60.9; H, 6.61. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{MoO}$ (324.48) Ber.: C, 59.26; H, 6.22%.

* Nicht exakt lokalisierbar.

Dicarbonyl(η^2 -1,5-cyclooctadien)- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-molybdän (3E), gelbe Kristalle, Ausb.: 82 mg (25% bez. auf 1). IR: 1965, 1896 cm^{-1} . NMR: η^2 - C_8H_{12} : 3.25(2), 0.88(2), 1.75(2), 2.40(4), 5.60(2); $\eta^{5:1}$ - $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$: -0.05(2), 3.00(2), 5.60(2), 4.72(2); 293 K, CD_2Cl_2 . Anal. Gef.: C, 57.5; H, 5.2. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{MoO}_2$ (352.28) ber.: C, 57.96; H, 5.72%.

(e) 2,3-Dihydrofuran (F)

190 mg (0.7 mmol) 1 und 3 ml 2,3-Dihydrofuran (F) werden analog (a) umgesetzt und aufgearbeitet. Die Dauer der Bestrahlung beträgt 50 min.

Dicarbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-(η^2 -2,3-dihydrofuran)-molybdän (3F), gelbes Pulver, Ausb.: 142 mg (44% bez. auf 1). IR: 1971, 1901 cm^{-1} . NMR: η^2 - $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$: 6.15(1), 3.18(1), 2.36(1), 2.74(1), 2.78(1), 3.91(1); $\eta^{5:1}$ - $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$: -0.21(1), -0.10(1), 2.97(1), 2.98(1), 5.59(1), 5.64(1), 4.58(1), 4.64(1); 263 K, CD_2Cl_2 . Anal. Gef.: C, 49.7; H, 4.54. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{MoO}_3$ (314.19) ber.: C, 48.70; H, 4.49%.

(f) 1,3,5-Cycloheptatrien (G)

400 mg (1.47 mmol) 1 werden mit 4 ml 1,3,5-Cycloheptatrien (G) in 300 ml n-Pentan bei 223 K 90 min photochemisch umgesetzt. Die Reaktionslösung ist auffällig rötlich. Das Reaktionsgemisch lässt sich an Al_2O_3 verschiedener Aktivitätsstufen nicht auftrennen. Eine Isolierung der thermolabilen Produkte war bislang nicht möglich. Dicarbonyl(η^2 -1,3,5-cycloheptatrien)- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-molybdän (3G), IR: 1971, 1900 cm^{-1} . Carbonyl(η^4 -1,3,5-cycloheptatrien)- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-molybdän (4G), IR: 1933 cm^{-1} .

(g) 1,3,5,7-Cyclooctatetraen (H)

220 mg (0.81 mmol) 1 werden mit 2 ml Cyclooctatetraen (H) bei 223 K in n-Pentan 80 min mit UV-Licht bestrahlt. Die bernsteinfarbene Reaktionslösung wird nach dem Einengen an Al_2O_3 (basisch, AS III, Säule: 40 cm \times 2.5 cm) mit n-Pentan chromatographiert. Nach Abtrennung von überschüssigem 1 wird eine gelblichbraune Lösung eluiert. Diese wird bei Raumtemperatur eingengt und bei 243 K umkristallisiert.

Dicarbonyl(η^2 -cyclooctatetraen)- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-molybdän (3H), IR: 1976, 1913 cm^{-1} .

Dicarbonyl[1-(2-4- η -3,5,7-cyclooctatrien-1,2-diyl)-2-(η^5 -cyclopentadiendiyl)ethan]molybdän (5H), rötlich braune Kristalle, Ausb.: 117 mg (42% bez. auf 1). IR: 1967, 1905 cm^{-1} . NMR: η^3 - C_8H_8 —: 2.68(1), 4.59(1), 3.48(1), 4.34(1), 5.77(1), 5.13(1), 5.62(1), 6.76(1); η^5 - $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$ —: 1.47(1), 1.49(1), 1.81(1), 2.37(1), 5.11(1), 5.57(1), 4.25(1), 4.98(1); 283 K, CD_2Cl_2 . Anal. Gef.: C, 58.6; H, 4.62. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{MoO}_2$ (348.26) ber.: C, 58.63; H, 4.63%.

(2) Umsetzung von Tricarbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram (2) mit cyclischen Olefinen

(a) 1,3-Cyclopentadien (A)

470 mg (1.31 mmol) 2 werden mit 4 ml frisch destilliertem Cyclopentadien in 100 ml Petrolbenzin (niedrig siedende Fraktion) bei 253 K 110 min bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgt analog 1a. Beim Einengen der Lösungen im Hochvakuum kann auf eine zusätzliche Kühlung verzichtet werden.

Dicarbonyl(η^2 -1,3-cyclopentadien)- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram (**6A**), bräunlichgelbe Kristalle, Ausb.: 118 mg (23% bez. auf **2**). IR: 1974, 1900 cm^{-1} . NMR: η^2 - C_5H_6 : 2.65(1), 3.50(1), 6.48(1), 5.36(1), 3.02(1), 3.20(1); $\eta^{5:1}$ - $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$: -0.02(1), 0.06(1), 2.62(1), 2.63(1), 5.12(2), 3.91(1), 3.68(1); 253 K, C_7D_8 . Anal. Gef.: C, 42.2; H, 3.65. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{WO}_2$ (398.06) ber.: C, 42.24; H, 3.55%.

Carbonyl(η^4 -1,3-cyclopentadien)- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram (**7A**), gelbe Kristalle, Ausb.: 95 mg (20% bez. auf **2**). IR: 1920 cm^{-1} . NMR: η^4 - C_5H_6 : 2.08(1), 3.78(1), 4.26(1), 2.57(1), 3.85(1), 5.13(1); $\eta^{5:1}$ - $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$: -2.00(1), -0.45(1), 2.45(1), 2.47(1), 4.68(1), 4.40(2), 3.97(1); 293 K, C_7D_8 . Anal. Gef.: C, 43.0; H, 3.96. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{WO}$ (370.05) ber.: C, 42.19; H, 3.81%.

(b) 1,3-Cyclohexadien (**B**)

440 mg (1.22 mmol) **2** und 3 ml 1,3-Cyclohexadien (**B**) werden in 300 ml *n*-Pentan gelöst und 60 min bei 253 K bestrahlt. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgt nach *1b*. Die dritte Fraktion, die Verbindung **7B** enthält, ist, um Zersetzung auf dem Säulenmaterial zu vermeiden, zügig zu eluieren.

Dicarbonyl(η^2 -1,3-cyclohexadien)- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram (**6B**), bräunlichgelbe Kristalle, Ausb.: 93 mg (19% bez. auf **2**). IR: 1990, 1915 cm^{-1} . NMR: η^2 - C_6H_8 : 2.90(1), 3.23(1), 6.15(1), 5.35(1), 1.26(1), 1.80(1), 2.35(1), 2.48(1); $\eta^{5:1}$ - $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$: 0.10(1), 0.36(1), 3.04(1), 3.19(1), 5.73(1), 5.88(1), 4.58(1), 5.05(1); 273 K, CD_2Cl_2 . Anal. Gef.: C, 43.5; H, 3.9. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{WO}_2$ (412.14) ber.: C, 43.71; H, 3.91%.

Carbonyl(η^4 -1,3-cyclohexadien)- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram (**7B**), zitronengelbe Nadelchen, Ausb.: 90 mg (21% bez. auf **2**). IR: 1938 cm^{-1} . NMR: η^4 - C_6H_8 : 2.38(1), 3.79(1), 4.43(1), 2.56(1), 2.23(4); $\eta^{5:1}$ - $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$: -1.57(1), -0.15(1), 2.50(1), 2.62(1), 4.70(2), 3.55(1), 4.10(1); 263 K, C_7D_8 . Anal. Gef.: C, 43.8; H, 4.17. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{WO}$ (348.13) ber.: C, 43.78; H, 4.20%.

(c) 1,3-Cycloheptadien (**C**)

430 mg (1.19 mmol) **2** und 3 ml 1,3-Cycloheptadien (**G**) werden in 300 ml *n*-Pentan bei 223 K 70 min mit UV-Licht bestrahlt. Die braungelbe Reaktionslösung kann ohne zusätzliche Kühlung im Hochvakuum eingeeengt werden. Die Säulenchromatographie an Al_2O_3 (neutral, AS III, Säule: 20 cm \times 2.5 cm) mit *n*-Pentan erlaubt nur eine unzureichende Abtrennung der überschüssigen Ausgangsverbindung von der folgenden Fraktion (Komplex **7C**). Beide Fraktionen werden daher gemeinsam aufgefangen, eingeeengt und erneut chromatographiert. Das dritte, bräunlichgelbe Eluat ist eine Lösung von Verbindung **6C**. Beim Einengen der Eluate im Hochvakuum kann auf eine zusätzliche Kühlung verzichtet werden.

Carbonyl(η^4 -1,3-cycloheptadien)- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram (**7C**), braungelbes Pulver, Ausb.: 112 mg (24% bez. auf **2**). IR: 1915 cm^{-1} . NMR: η^4 - C_7H_{10} : 2.72(1), 3.48(1), 4.49(1), *(7); $\eta^{5:1}$ - $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$: -1.58(1), 0.04(1), 2.45(1), 2.69(1), 4.55(1), 4.68(1), 3.46(1), 4.19(1); 263 K, C_7D_8 . Anal. Gef.: C, 45.3; H, 4.65. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{WO}$ (398.16) ber.: C, 45.25; H, 4.56%.

Dicarbonyl(η^2 -1,3-cycloheptadien)- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram (**6C**), grünlichgelbes Pulver, Ausb.: 84 mg (17% bez. auf **2**). IR: 1970, 1896 cm^{-1} . NMR:

* Nicht exakt lokalisierbar.

$\eta^2\text{-C}_7\text{H}_{10}$: *(2), 6.17(1), 5.43(1), *(6); $\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$: 0.40(1), 0.15(1), 2.53(1), 2.76(1), 5.04(1), 5.15(1), 3.53(1), 4.19(1); 263 K, C_7D_8 . Anal. Gef.: C, 46.1; H, 4.5. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{WO}_2$ (426.17) ber.: C, 45.09; H, 4.26%.

(d) *1,3,5-Cycloheptatrien (G)*

400 mg (1.11 mmol) **2** und 3 ml 1,3,5-Cycloheptatrien (**G**) werden in 300 ml n-Pentan 80 min bestrahlt. Die erste, bei der Säulenchromatographie an Al_2O_3 (basisch, AS III, Säule: 20 cm \times 2 cm) erhaltene gelborange Fraktion, enthält neben nicht umgesetzter Ausgangsverbindung **2**, Spuren der Verbindung **6G**. Durch erneute Chromatographie an Al_2O_3 (basisch, AS II, Säule: 15 cm \times 2 cm, 243 K) kann eine nahezu reine Lösung von **6G** erhalten werden. Die zweite, gelbgrüne Fraktion wird in 10 ml Portionen aufgefangen. Die Lösungen enthalten Verbindung **6G'**, verunreinigt mit **7G**. Komplex **7G** kann auch durch wiederholte Chromatographie nicht vollständig von **6G'** befreit werden. Eine dritte, mit einem Ether/n-Pentan Gemisch (8/2) eluierte Fraktion enthält geringe Mengen an Komplex **8G**. Alle Eluate können ohne zusätzliche Kühlung im Hochvakuum eingengt und durch Kühlen auf 223 K zur Kristallisation gebracht werden.

Carbonyl($\eta^4\text{-1,3,5-cycloheptatrien}$)- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram (**7G**), IR: 1935 cm^{-1} .

Dicarbonyl(3,4- $\eta\text{-1,3,5-cycloheptatrien}$)- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram (**6G'**), gelbes Pulver wird in geringen Mengen erhalten und spektroskopisch charakterisiert. IR: 1960, 1890 cm^{-1} . NMR: $\eta^2\text{-C}_7\text{H}_8$: 4.60(2), 5.87(2), 3.06(2), *(2); $\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$: -0.07(2), 2.63(2), 5.24(2), 4.06(2); 273 K, C_7D_8 .

Dicarbonyl(1,2- $\eta\text{-1,3,5-cycloheptatrien}$)- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram (**6G**), gelbes Pulver, Ausb.: 89 mg (19% bez. auf **2**). IR: 1970, 1895 cm^{-1} . NMR: $\eta^2\text{-C}_7\text{H}_8$: 2.76(1), 3.16(1), 6.78(1), 6.02(1), 6.15(2), 1.79(1), 3.10(1); $\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$: 0.06(1), 0.26(1), 2.99(1), 3.28(1), 5.74(1), 5.95(1), 4.52(1), 5.15(1); 263 K, CD_2Cl_2 . Anal. Gef.: C, 45.5; H, 3.93. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{WO}_2$ (424.15) ber.: C, 45.31; H, 3.80%.

Dicarbonyl[1-(1-3- $\eta\text{-2,6-cycloheptadien-1,5-diyl}$)-2-($\eta^5\text{-cyclopentadiendiyl}$)ethan]wolfram (**8G**), rötlichbraunes Pulver, wird in geringen Mengen erhalten und durch das IR- sowie das NMR-Spektrum charakterisiert. IR: 1950, 1867 cm^{-1} . NMR: $\eta^3\text{-C}_7\text{H}_8$ –: 3.33(1), 2.55(1), 3.66(1), *(3), 5.16(1), 6.22(1); $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$ –: *(8); 263 K, C_7D_8 .

(e) *1,3,5,7-Cyclooctatetraen (H)*

400 mg (1.11 mmol) **2** und 3 ml Cyclooctatetraen (**H**) werden in 300 ml n-Pentan bei 223 K 70 min photochemisch umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie bei *Id*. Nach Elution der ersten Fraktion (**2**) werden 10 ml Portionen der gelben Lösung von Verbindung **7H** mit abnehmendem Anteil an **2** aufgefangen. Mit n-Pentan/Ether (9/1) eluiert man die dritte gelblichbraune Fraktion, die Verbindung **8H** enthält.

Dicarbonyl($\eta^2\text{-cyclooctatetraen}$)- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram (**6H**), gelbes Pulver, wird in geringen Mengen erhalten und durch das NMR-Spektrum charakterisiert. IR: 1976, 1906 cm^{-1} . NMR: $\eta^2\text{-C}_8\text{H}_8$: 2.88(2), 6.36(2), 5.20(2), 5.57(2); $\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$: -0.04(2), 3.02(2), 5.74(2), 4.56(2); 293 K, CD_2Cl_2 .

* Nicht exakt lokalisierbar.

Dicarbonyl[1-(2-4- η -3,5,7-cyclooctatrien-1,2-diyl)-2-(η^5 -cyclopentadiendiyl)ethan]wolfram (**8H**), rötlich braune Kristalle, Ausb.: 129 mg (27% bez. auf **2**). IR: 1962, 1898 cm^{-1} . NMR: η^3 - C_8H_8 -: 2.24(1), 4.23(1), 3.60(1), 4.28(1), 5.34(1), 4.81(1), 5.52(1), 6.38(1); η^5 - $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$ -: 1.21(1), 1.43(1), 0.88(1), 1.85(1), 4.68(1), 4.85(1), 3.93(1), 4.43(1); 293 K, C_6D_6 . Anal. Gef.: C, 45.5; H, 3.93. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{WO}_2$ (436.17) ber.: C, 45.31; H, 3.80%.

(3) Röntgenstrukturanalyse Carbonyl(η^4 -1,3-cyclohexadien)- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram (**7B**)

$\text{W}(\text{CO})\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ (**7B**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellkonstanten a 1088.3(2), b 781.3(2), c 1400.3(3) pm und β 99.17°, $V = 1.1754(7)$ nm^3 , $Z = 4$. Die berechnete Dichte des verwendeten Kristalls der Dimension $0.24 \times 0.40 \times 0.08$ mm^3 beträgt 2.17 g cm^{-3} . Die Röntgenintensitäten wurden auf einem CAD4-Vierkreis-Diffraktometer (Enraf-Nonius) im ω -Scan-Betrieb unter Verwendung von monochromatischer Mo- K_α -Strahlung (linearer Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 100.15$ cm^{-1}) mit Beugungswinkeln im Bereich von $3 \leq 2\theta \leq 50$ gesammelt. Nach der Datenreduktion resultieren aus den 2063 gemessenen 1838 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde zu $R = 0.028$, $R_w = 0.029$ verfeinert.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegnummer CSD 54542, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

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

Literatur

- 1 P. Eilbracht, Chem. Ber., 109 (1976) 1429.
- 2 P. Eilbracht und P. Dahler, J. Organomet. Chem., 127 (1977) C48.
- 3 P. Eilbracht, P. Dahler, U. Mayser und E. Henkes, Chem. Ber., 113 (1980) 1033.
- 4 C.G. Kreiter, W. Michels und M. Wenz, Chem. Ber., 119 (1986) 1994.
- 5 C.G. Kreiter, M. Wenz und P. Bell, J. Organomet. Chem., 387 (1990) 175.
- 6 C.G. Kreiter, M. Wenz und W. Michels, Z. Naturforsch. B, 44 (1989) 1247.
- 7 C.G. Kreiter, K. Nist und J. Kögler, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 599.
- 8 C.G. Kreiter, J. Kögler und K. Nist, J. Organomet. Chem., 310 (1986) 35.
- 9 C.G. Kreiter, G. Wendt und J. Kaub, J. Organomet. Chem., 352 (1988) 307.
- 10 C.G. Kreiter und H. Kurz, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 841.
- 11 M.J. Bunker und M.L.H. Green, J. Organomet. Chem., 192 (1980) C6.
- 12 C.G. Kreiter, G. Wendt und W.S. Sheldrick, J. Organomet. Chem., 333 (1987) 47.
- 13 J.L. Davidson, K. Davidson und W.E. Lindsell, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1986) 1677.
- 14 E. Cannillo und K. Prout, Acta Cryst. B, 33 (1978) 1285.
- 15 N.W. Alcock, Chem. Commun., (1965) 177.