

JOM 23134

Darstellung und Charakterisierung von Indenyl- und Fluorenyl-funktionalisierten Cyclopentadienylcarbonyl-Methylkomplexen des Molybdäns und Wolframs. Molekülstrukturen von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3\text{Me}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{M}(\text{CO})_3\text{Me}$ und $(\eta^5:\eta^2\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Me}$

Helmut G. Alt und Jung Su Han

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, W-8580 Bayreuth (Deutschland)

Robin D. Rogers

Department of Chemistry, Northern Illinois University, DeKalb, IL 60115 (USA)

(Eingegangen den 3. August 1992)

Abstract

The mono-substituted cyclopentadiene compounds AH ($\text{AH} = \text{C}_5\text{H}_5\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9$, $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{C}_{13}\text{H}_9$) react with one equivalent of MeLi to give the corresponding cyclopentadienyl anions A^- . The reactions of the anions A^- and the complexes $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) afford $[\text{AM}(\text{CO})_3]^-$ and the consequent reactions with MeI lead to the neutral complexes $\text{AM}(\text{CO})_3\text{Me}$. Photolysis of the indenyl-substituted complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3\text{Me}$ in solution gives the novel π -complexes $(\eta^5:\eta^2\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_2\text{Me}$. The products are characterized by IR and NMR spectroscopy, and X-ray crystallography.

Zusammenfassung

Die monosubstituierten Cyclopentadien-Verbindungen AH ($\text{AH} = \text{C}_5\text{H}_5\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9$, $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{C}_{13}\text{H}_9$) reagieren mit einem Äquivalent MeLi zu den entsprechenden Cyclopentadienyl-Anionen A^- . Die Anionen A^- können mit den Komplexen $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) zu den Anionen $[\text{AM}(\text{CO})_3]^-$ umgesetzt werden; diese wiederum mit MeI zu den Neutralkomplexen $\text{AM}(\text{CO})_3\text{Me}$. Die Photolyse der Indenyl-substituierten Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3\text{Me}$ in Lösung führt zu den π -Komplexen $(\eta^5:\eta^2\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_2\text{Me}$. Die Produkte werden IR- und NMR-spektroskopisch und durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.

1. Einleitung

Wir haben bereits früher über Umsetzungen des Dianions $[\text{C}_9\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{C}_9\text{H}_6]^{2-}$ mit Übergangsmetall-Carbonylkomplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs berichtet und dabei vorwiegend zweikernige

Komplexe erhalten [1]. Das Monoanion $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9]^-$ ($\text{C}_{13}\text{H}_9 = \text{Fluorenyl}$), liefert bei analogen Reaktionen einkernige Komplexe [2,3].

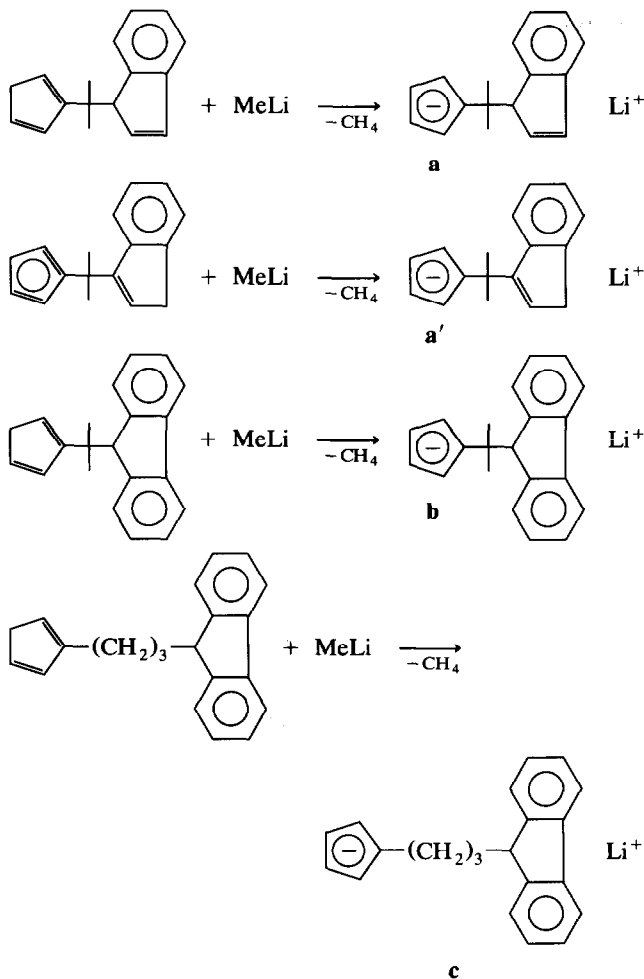
In dieser Arbeit berichten wir über die Synthese, Charakterisierung und Photolysereaktionen neuer Tricarbonyl-Methylkomplexe des Molybdäns und Wolframs, die am Cyclopentadienylliganden Substituenten mit Indenyl- und Fluorenylgruppen tragen.

Correspondence to: Prof. Dr. H.G. Alt.

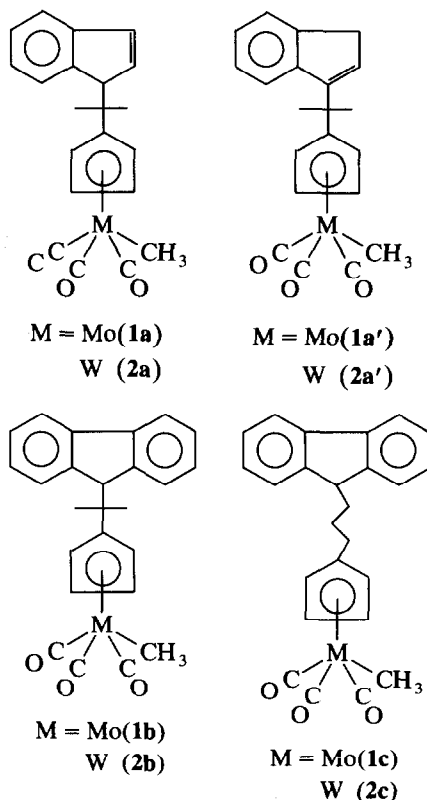
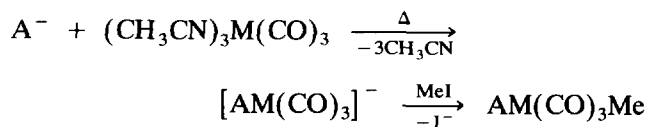
2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Darstellung der Komplexe $AM(CO)_3Me$ ($A = C_5H_4CMe_2C_9H_7$, $C_5H_4CMe_2C_{13}H_9$, $C_5H_4(CH_2)_3C_{13}H_9$; $M = Mo, W$)

Die verbrückten Verbindungen $C_5H_5CMe_2C_9H_7$, $C_5H_5CMe_2C_{13}H_9$ und $C_5H_5(CH_2)_3C_{13}H_9$ lassen sich bei der Umsetzung mit einem Äquivalent MeLi bzw. BuLi glatt in die jeweiligen Cyclopentadienyl-Monoanionen umwandeln z.B.:

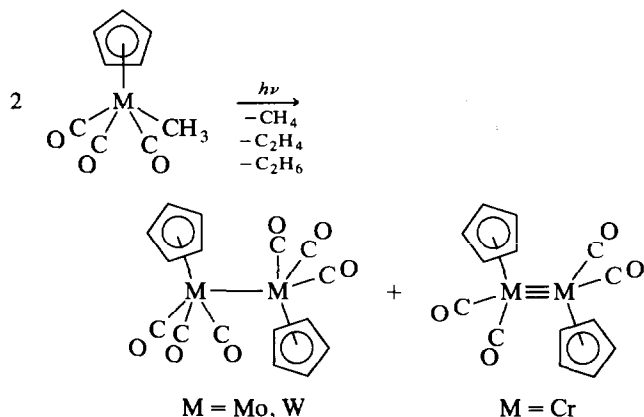


Diese Reaktionen verlaufen sehr selektiv, weil in den verbrückten Verbindungen der Cyclopentadienylrest deutlich acider reagiert als der Indenyl- oder Fluorenylsubstituent. Die Weiterreaktion des jeweiligen Monoanions A^- mit dem Tris-acetonitrilkomplex $(CH_3CN)_3M(CO)_3$ ($M = Mo, W$) in Tetrahydrofuran liefert das Anion $[AM(CO)_3]^-$. Dieses reagiert mit MeI zu den neutralen Methylkomplexen **1a**–**c** bzw. **2a**–**c**. Beim Einsatz der Indenyl-substituierten Cyclopentadienylverbindungen werden auch die Isomeren **1a'** und **2a'** erhalten, die sich durch die Lage der Doppelbindung im Indenylfünfring von **1a** bzw. **2a** unterscheiden.



2.2. Photolyse der Komplexe **1a** und **2a** in Lösung

Die Stammverbindungen $C_5H_5M(CO)_3Me$ ($M = Cr, Mo, W$) sind lichtempfindlich. Bei der Bestrahlung mit einem Quecksilbermitteldruckbrenner werden diese Komplexe in Lösung desalkyliert, wobei Zweikernkomplexe entstehen (vgl. Lit. 4 und 5).



Demgegenüber führt die Photolyse der Fluorenyl-substituierten Komplexe **1b** und **2b** unter Eliminierung von Methan zu Einkernkomplexen [2].

TABELLE 1. Charakterisierung der Komplexe 1-5

Komplex	IR ^a ν(CO)	H-NMR ^b		δ(CMe ₂)	δ(C ₉ H ₇) [J(H, H) in Hz]	δ(M-CH ₃) [² J(WH) in Hz]	MS ^c	Fp (°C) (Zers.)	Ausb. (%)
		δ(C ₅ H ₄)	δ(C ₉ H ₇) [J(H, H) in Hz]						
(η ⁵ -C ₅ H ₄ CMe ₂ C ₉ H ₇)Mo(CO) ₃ Me, 1a (50%)	2020 1936	5.60(vt, 2), 5.54(vt, 2)	3.59(d, 2)X2.1, 6.43(t, 1)X2.1 7.55(m, 4), 7.78(d, 2)X7.7]	1.67(s, 6)	0.45(s, 3)	416	(83)	27	
1a' (50%)	2020 1936	5.48(m, 1), 5.43(m, 1) 5.40(m, 1), 5.30(m, 1)	3.77(d, 1) 6.64(dd, 1)X5.7/1.9] 7.07(td)X5.7/1.9/0.5], 7.45(m, 4) 7.76(d, 7.8)	1.39(s, 3) 1.25(s, 3)	0.40(s, 3)				
(η ⁵ -C ₅ H ₄ CMe ₂ C ₉ H ₇)W(CO) ₃ Me, 2a (16%) ^d	2017 1928	5.62(vt, 2), 5.57(vt, 2)	3.27(d, 2)X6.6], 6.16(t, 1)X6.6]	1.70(s, 6)	0.46(s, 3)X4.1]	504	(73)	86	
2a' (84%)	2012 1898	5.47(m, 1), 5.41(m, 1) 5.37(m, 1), 5.26(m, 1)	3.55(vt, 1)X2.0], 6.51(dd, 1) [5.7/2.0], 6.79(td, 1)X5.7/3.0/0.6]	1.43(s, 3) 1.29(s, 3)	0.41(s, 3)X3.6]				
(η ⁵ -η ² -C ₅ H ₄ CMe ₂ C ₉ H ₇)Mo(CO) ₃ Me, 3a ^d (80%)	1974 1905	6.03(m, 1), 5.50(m, 1) 4.38(m, 1), 2.90(m, 1)	4.97(dd, 1)X6.6/5.0], 4.03(d, 1)X5.0], 4.16(d, 1)X6.6], 7.56(d, 1)X7.6], 7.29(d, 1)X7.5], 7.25(t, 1)X7.5], 7.12(dt)X7.5/1.2]	1.92(s, 3) 1.29(s, 3)	0.15(s, 3)	390	109	29	
3a' (20%)	1974 1905	5.65(m, 1), 5.45(m, 1) 5.20(m, 1), 3.24(m, 1)	4.40(d, 1)X4.6], 4.23(d, 1)X6.5] 4.97(dd, 1)X6.5/4.6], 7.38(d, 1)X7.5], 7.31(d, 1)X7.5], 7.13(t, 1)X7.5], 7.03(dt, 1)X7.5/1.2]	1.87(s, 3) 1.39(s, 3)	0.12				
(η ⁵ -η ² -C ₅ H ₄ CMe ₂ C ₉ H ₇)W(CO) ₃ Me, 4a	1974 1901	6.11(m, 1), 5.53(m, 1) 4.43(m, 1), 3.12(m, 1)	4.48(dd, 1)X5.6/7.2], 4.29(d, 1)X5.6], 4.05(d, 1)X7.2], 7.55(d, 1)X7.5], 7.22(m, 2), 7.06(dt, 1)X7.5/1.2]	1.84(s, 3) 1.28(s, 3)	0.25(s, 3)X3.7]	476	111	57	
(η ⁵ -C ₅ H ₄ (CH ₂) ₃ C ₁₃ H ₉)W(CO) ₃ Me, 5 ^d	2011 1917	5.40(m, 4)	7.82(d, 2)X7.5], 7.56(d, 2)X7.5] 7.33(m, 4), 4.03(t, 1)Xn.b.]	2.27(t, 2) [7.7] 2.10(m, 2) 1.38(m, 2)		554	n.b.	70	

^a cm⁻¹, in Pentan. ^b In Methylenchlorid-d₂, bei 20°C (500 MHz). ^c Molmassenpeak *m/e*. ^d In Aceton-d₆.

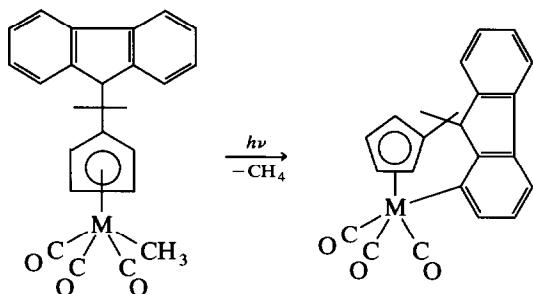
s = Singulett, d = Doublett, t = Triplett, m = Multiplett, vt = virtuelles Triplett, td = dreifach aufgespaltenes Doublett.

TABELLE 2. ^{13}C -NMR-spektroskopische ^a Charakterisierung der Komplexe

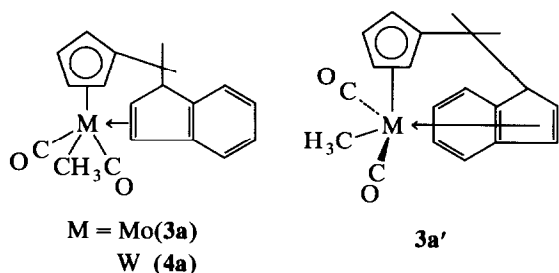
Komplex	$\delta(\text{C}_5\text{H}_4)$	$\delta(\text{CMe}_2)$	$\delta(\text{C}_9\text{H}_7)$	$\delta(\text{M-CO})$	$\delta(\text{M-ICH}_3)$
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{-Mo}(\text{CO})_3\text{Me}$, 1a	145.8, 93.1, 92.0	37.5/29.9	152.2, 144.7, 132.8, 137.3, 127.3, 126.0, 124.7, 62.6	241.4, 227.8	-21.0
1a'	146.1, 92.9, 92.7, 91.9, 90.6	38.1/29.2/26.8	152.2, 143.6, 137.5, 128.8, 125.4, 124.8, 124.5, 37.0	241.4, 227.8	-21.1
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$, 2a ^b (84%)	145.1, 92.5, 92.3, 91.8, 90.4	38.7/29.3/27.0	146.3, 138.0, 133.2, 127.7, 126.0, 125.1, 121.8	232.1, 218.6	-33.8
2a' (16%)	n.b., 92.6, 92.5, 91.9, 90.4	37.5/29.6/29.3	n.b., 138.0, 129.3, 126.5, 125.1, 124.9, 122.8	232.1, 218.6	-33.8
$(\eta^5\text{-}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Me}$, 3a ^b	135.3, 102.2, 99.2, 93.8, 85.8	43.9/29.7/28.7	152.0, 142.9, 128.2, 126.5, 126.2, 122.0, 71.4, 68.0, 65.6	232.5, 227.3	-12.9
$(\eta^5\text{-}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$, 4a	133.4, 101.8, 98.7, 91.8, 84.2	43.1/29.5/28.5	152.0, 142.0, 127.6, 125.8, 125.6, 121.8, 71.4, 56.0, 55.4	220.4, 217.8	-21.7
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$, 5	115.5, 92.9, 90.4	(-CH ₂) ₃ 33.1/29.0, 28.5	148.0, 141.9, 127.85, 127.77, 125.2, 120.6, 47.8	231.8, 218.7	-32.2

^a In Methylchlorid-*d*₂, bei 20°C, rel. (CD_2Cl_2) = 53.8 ppm (125 MHz). ^b In Aceton-*d*₆/in CD_2Cl_2 werden für die C_5H_4 , CMe_2 und W-CH_3 -Kohlenstoffatome sehr breite Signale beobachtet.

n.b. = nicht beobachtet.



Eine neue Reaktionsvariante haben wir nun bei der Photolyse der Indenyl-substituierten Komplexe **1a** und **2a** beobachtet, die vorwiegend zu den isomeren Olefinkomplexen **3a** und **3a'** sowie **4a** führt.



Matrixphotolysen der Komplexe $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{R}$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$) bei 12 K haben gezeigt, daß der erste Schritt der Photolyse stets in der Eliminierung eines CO-Liganden besteht (vgl. [6,7]). Offenbar kann bei dieser Reaktion die Doppelbindung der Indenylgruppe das photolytisch

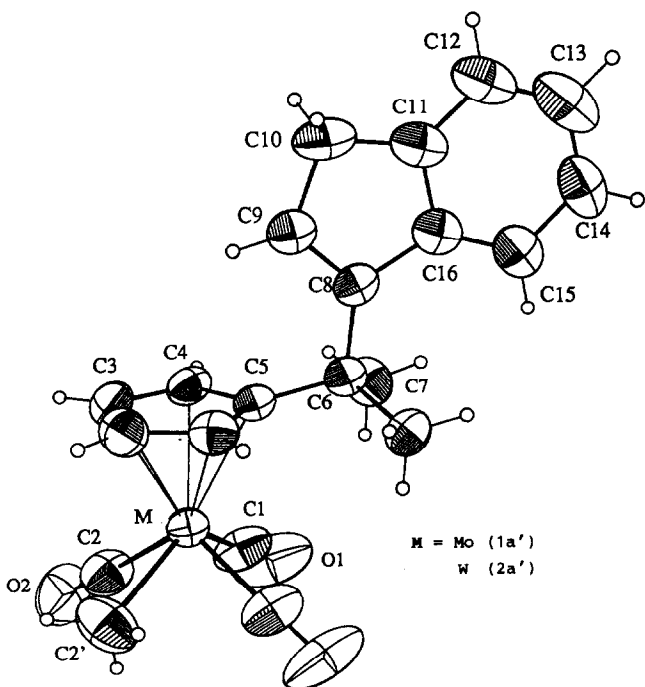


Fig. 1. ORTEP-Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3\text{Me}$ ($\text{M} = \text{Mo}$ (**1a'**), W (**2a'**)).

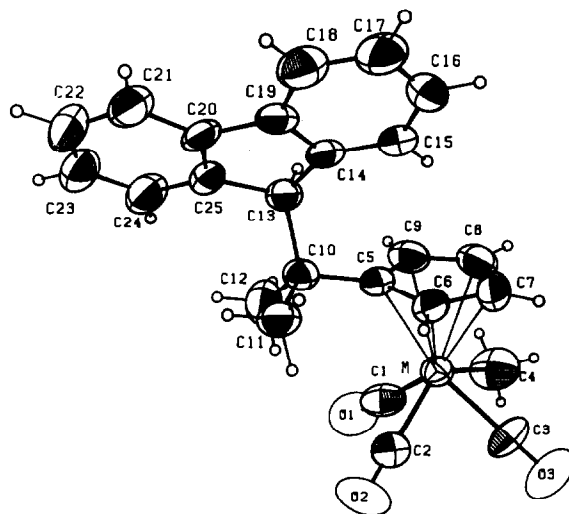


Fig. 2. ORTEP-Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{M}(\text{CO})_3\text{Me}$ ($\text{M} = \text{Mo}$ (**1b**), W (**2b**)).

erzeugte 16-Elektronen-Komplexfragment so effizient stabilisieren, daß eine Folgereaktion unterbleibt.

2.3. Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe 1–4

Die Komplexe 1–5 wurden IR-, NMR- und massenspektroskopisch charakterisiert (vgl. Tabellen 1 und 2).

2.3.1. IR-Spektren

Die IR-Spektren zeigen für die Tricarbonylkomplexe 1, 2 und 5 jeweils zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden, wobei die längerwellige etwa in der doppelten Intensität vorliegt. Bei den Dicarbonylkomplexen 3 und 4 weist das un-

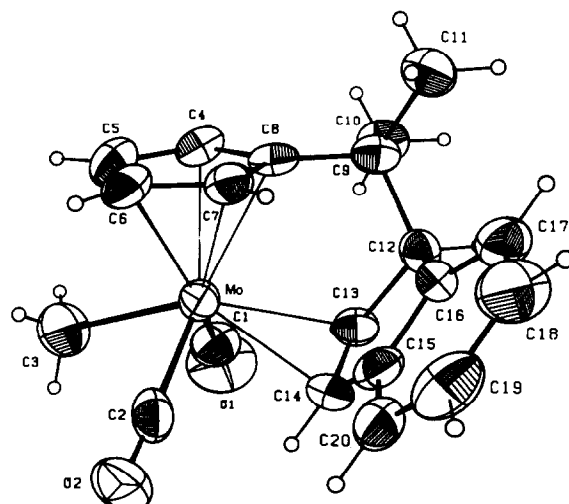


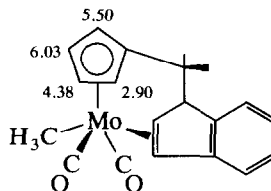
Fig. 3. ORTEP-Darstellung eines Moleküls von $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_6)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Me}$ (**3a**).

gleiche Intensitätsverhältnis der beiden $\nu(\text{CO})$ -Banden auf die trans-Ständigkeit der beiden CO-Liganden hin.

2.3.2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lassen aufgrund der Signalmultiplizitäten und -intensitäten eine eindeutige Strukturauflösung der Reaktionsprodukte zu (vgl. Tabelle 1). Die Isomeren **1a** und **1a'**, die zu jeweils 50% im Produkt vorliegen, konnten aufgrund ihrer unterschiedlichen Symmetrieeigenschaften identifiziert werden. Die Diastereomeren **3a** und **3a'** zeigen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stark unterschiedlich abgeschirmte C_5H_4 -Protonen. Da in diesen Komplexen keine Rotation des Cyclopentadienylliganden möglich ist, können hier die "wahren" chemischen Verschiebungen für die einzelnen C_5H_4 -Protonen festgelegt werden. Für **3a**

treffen wir aufgrund der Feinaufspaltungen im 500 MHz-Spektrum versuchsweise folgende Zuordnungen:



Ähnlich große Unterschiede in der chemischen Verschiebung von Cyclopentadienylprotonen werden von den Olefinkomplexen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{R})][\text{BF}_4]$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$) berichtet, bei denen die Rotation des C_5H_5 -Rings bei tiefen Temperaturen "eingefroren" werden kann [8]. Im Diastereomeren **3a'**, das nur zu 20% vorliegt, ist die räumliche Nähe

TABELLE 3. Bindungsabstände (Å) und -winkel ($^\circ$) für **1a'** und **2a'**

Atome	Abstand		Atome	Abstand	
	1a'	2a'		1a'	2a'
M–C(1)	1.967(5)	1.976(7)	M–C(2)	1.98(1)	1.99(2)
M–C(2)'	2.31(1)	2.31(2)	M–C(3)	2.347(4)	2.343(6)
M–C(4)	2.334(4)	2.329(6)	M–C(5)	2.337(5)	2.324(9)
O(1)–C(1)	1.149(6)	1.137(9)	O(2)–C(2)	1.15(1)	1.15(2)
C(3)–C(4)	1.398(6)	1.414(9)	C(3)–C(3) ^a	1.38(1)	1.39(1)
C(4)–C(5)	1.429(5)	1.406(9)	C(5)–C(6)	1.508(8)	1.54(1)
C(6)–C(7)	1.543(6)	1.559(9)	C(6)–C(8)	1.527(8)	1.51(1)
C(8)–C(9)	1.360(8)	1.36(1)	C(8)–C(16)	1.477(9)	1.49(1)
C(9)–C(10)	1.488(9)	1.49(1)	C(10)–C(11)	1.49(1)	1.50(2)
C(11)–C(12)	1.37(1)	1.39(2)	C(11)–C(16)	1.406(9)	1.41(1)
C(12)–C(13)	1.37(1)	1.39(2)	C(13)–C(14)	1.38(1)	1.38(2)
C(14)–C(15)	1.382(9)	1.37(2)	C(15)–C(16)	1.380(9)	1.38(1)
Cent–M	2.01	2.00			
Atome	Winkel		Atome	Winkel	
	1a'	2a'		1a'	2a'
C(1)–M–C(2)	73.0(3)	72.3(6)	C(1)–M–C(2)'	125.4(3)	124.9(5)
C(2)–M–C(2)'	72.9(4)	73.8(7)	C(1)–M–C(1) ^a	78.7(3)	78.0(4)
C(1)–M–C(2) ^a	112.7(3)	112.9(5)	C(1)–M–C(2) ^a	76.8(3)	77.0(5)
M–C(1)–O(1)	179.4(5)	179.0(7)	M–C(2)–O(2)	177.5(9)	177(2)
C(4)–C(3)–C(3) ^a	108.8(3)	108.0(4)	C(3)–C(4)–C(5)	108.0(4)	108.3(6)
C(4)–C(5)–C(4) ^a	106.2(5)	107.4(9)	C(4)–C(5)–C(6)	126.2(3)	125.5(4)
C(5)–C(6)–C(7)	110.7(3)	109.6(5)	C(5)–C(6)–C(8)	108.5(4)	108.2(7)
C(7)–C(6)–C(8)	108.8(3)	110.6(5)	C(7)–C(6)–C(7)	109.2(5)	108.3(7)
C(6)–C(8)–C(9)	125.5(5)	126.4(9)	C(6)–C(8)–C(16)	126.2(5)	125.0(8)
C(9)–C(8)–C(16)	108.3(5)	108.6(8)	C(8)–C(9)–C(10)	111.2(6)	111.5(9)
C(9)–C(10)–C(11)	103.2(5)	102.6(8)	C(10)–C(11)–C(12)	129.8(7)	130(1)
C(10)–C(11)–C(16)	109.6(6)	110.4(9)	C(12)–C(11)–C(16)	120.6(7)	120(1)
C(11)–C(12)–C(13)	119.2(8)	120(1)	C(12)–C(13)–C(14)	121.2(7)	119(1)
C(13)–C(14)–C(15)	119.9(7)	122(1)	C(14)–C(15)–C(16)	119.7(7)	120(1)
C(8)–C(16)–C(11)	107.6(5)	106.9(8)	C(8)–C(16)–C(15)	132.9(6)	133.6(9)
C(11)–C(16)–C(15)	119.4(6)	119.5(9)	Cent–M–C(1)	123.3	123.3
Cent–M–C(2)	123.4	123.4	Cent–M–C(2)'	110.9	111.5

Cent = Zentrum des C_5 -Rings.

Die Atome, die mit einem hochgestellten Strich (') versehen sind, kennzeichnen fehlgeordnete Methyl bzw. Carbonyl-Positionen. Die mit "a" bezeichneten Atome gehen durch eine Spiegeloperation hervor.

des Indenylsechsrings zum C_5H_4 -Liganden wesentlich größer als in **3a**. Dies ist offenbar der Grund für die benachteiligte Bildung von **3a'**.

2.3.3. ^{13}C -NMR-Spektren

Die ^{13}C -NMR-Spektren ergänzen die Aussagen der 1H -NMR-Spektren. Fast alle Komplexe zeigen stark

TABELLE 4. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) für **1b** und **2b**

Atome	Abstand		Atome	Abstand	
	1b	2b		1b	2b
M–C(1)	1.975(7)	1.96(1)	M–C(2)	1.959(7)	1.986(9)
M–C(3)	1.969(7)	1.966(9)	M–C(4)	2.294(6)	2.293(9)
M–C(5)	2.372(5)	2.363(7)	M–C(6)	2.317(5)	2.320(8)
M–C(7)	2.339(6)	2.324(8)	M–C(8)	2.342(6)	2.328(8)
M–C(9)	2.350(5)	2.330(8)	O(1)–C(1)	1.143(7)	1.15(1)
O(2)–C(2)	1.150(7)	1.136(9)	O(3)–C(3)	1.144(7)	1.128(9)
C(5)–C(6)	1.427(7)	1.431(9)	C(5)–C(9)	1.415(7)	1.40(1)
C(5)–C(10)	1.502(7)	1.53(1)	C(6)–C(7)	1.392(8)	1.40(1)
C(7)–C(8)	1.387(9)	1.39(1)	C(8)–C(9)	1.411(8)	1.40(1)
C(10)–C(11)	1.524(7)	1.55(1)	C(10)–C(12)	1.542(7)	1.53(1)
C(10)–C(13)	1.567(7)	1.55(1)	C(13)–C(14)	1.532(7)	1.52(1)
C(13)–C(25)	1.524(7)	1.53(1)	C(14)–C(15)	1.389(7)	1.37(1)
C(14)–C(19)	1.407(7)	1.40(1)	C(15)–C(16)	1.385(8)	1.41(1)
C(16)–C(17)	1.376(9)	1.39(1)	C(17)–C(18)	1.360(9)	1.38(1)
C(18)–C(19)	1.378(8)	1.38(1)	C(19)–C(20)	1.451(8)	1.46(1)
C(20)–C(21)	1.390(7)	1.39(1)	C(20)–C(25)	1.405(7)	1.40(1)
C(21)–C(22)	1.369(9)	1.38(1)	C(22)–C(23)	1.382(9)	1.37(1)
C(23)–C(24)	1.385(9)	1.38(1)	C(24)–C(25)	1.379(8)	1.39(1)
Cent–M	2.02	2.00			
Atome	Winkel		Atome	Winkel	
	1b	2b		1b	2b
C(1)–M–C(2)	77.3(3)	77.2(4)	C(1)–M–C(3)	108.1(3)	108.4(4)
C(2)–M–C(3)	77.4(3)	76.6(4)	C(1)–M–C(4)	73.3(3)	73.0(4)
C(2)–M–C(4)	128.1(3)	127.7(4)	C(3)–M–C(4)	72.5(3)	73.6(4)
M–C(1)–O(1)	177.7(7)	178.4(8)	M–C(2)–O(2)	177.5(6)	179.9(3)
M–C(3)–O(3)	178.1(6)	179.0(9)	C(6)–C(5)–C(9)	106.4(5)	106.9(7)
C(6)–C(5)–C(10)	126.6(5)	126.6(7)	C(9)–C(5)–C(10)	126.4(5)	125.8(7)
C(5)–C(6)–C(7)	109.2(6)	108.7(8)	C(6)–C(7)–C(8)	107.4(6)	106.6(8)
C(7)–C(8)–C(9)	109.5(6)	110.0(8)	C(5)–C(9)–C(8)	107.4(6)	107.6(8)
C(5)–C(10)–C(11)	111.4(5)	109.9(6)	C(5)–C(10)–C(12)	109.6(4)	109.7(7)
C(11)–C(10)–C(12)	109.3(5)	108.7(7)	C(5)–C(10)–C(13)	107.6(4)	107.5(6)
C(11)–C(10)–C(13)	109.9(4)	110.7(6)	C(12)–C(10)–C(13)	109.0(5)	110.4(7)
C(10)–C(13)–C(14)	115.8(4)	116.6(6)	C(10)–C(13)–C(25)	115.3(4)	113.7(6)
C(14)–C(13)–C(25)	101.0(4)	101.8(6)	C(13)–C(14)–C(15)	129.6(5)	129.7(7)
C(13)–C(14)–C(19)	110.5(5)	110.1(7)	C(15)–C(14)–C(19)	119.7(5)	120.1(7)
C(14)–C(15)–C(16)	118.3(6)	117.6(8)	C(15)–C(16)–C(17)	121.2(6)	122.5(9)
C(16)–C(17)–C(18)	121.0(6)	118.8(9)	C(17)–C(18)–C(19)	119.2(6)	119.3(9)
C(14)–C(19)–C(18)	120.5(6)	121.6(8)	C(14)–C(19)–C(20)	108.7(5)	109.1(7)
C(18)–C(19)–C(20)	130.6(6)	129.1(8)	C(19)–C(20)–C(21)	129.4(6)	128.8(8)
C(19)–C(20)–C(25)	109.0(5)	108.4(7)	C(21)–C(20)–C(25)	121.5(6)	122.6(8)
C(20)–C(21)–C(22)	117.9(6)	117.1(9)	C(21)–C(22)–C(23)	121.7(7)	120.4(9)
C(22)–C(23)–C(24)	120.3(7)	123.0(9)	C(23)–C(24)–C(25)	119.7(6)	117.8(9)
C(13)–C(25)–C(20)	110.6(5)	110.5(7)	C(13)–C(25)–C(24)	130.4(5)	130.5(8)
C(20)–C(25)–C(24)	119.0(5)	118.9(8)	Cent–M–C(1)	128.6	129.0
Cent–M–C(2)	120.0	120.6	Cent–M–C(3)	122.4	121.9
Cent–M–C(4)	111.8	111.6			

Cent = Zentrum des C_5 -Rings.

unterschiedlich abgeschirmte C_5H_4 -Kohlenstoffatome ($\Delta\delta \approx 55$ ppm). Vom Isomeren $2a'$, das nur zu 16% im Produktgemisch vorliegt, konnten die chemischen Verschiebungen der quartären C-Atome nicht bestimmt werden.

2.4. Molekülstrukturen der Komplexe $1a'$, $2a'$, $1b$, $2b$ und $3a$

Die Molekülstrukturen der Komplexe $1a'$, $2a'$, $1b$, $2b$ und $3a$ werden in den Abbn. 1–3 gezeigt. Die Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 3–5 angegeben.

Die Komplexe $1a'$ und $2a'$ sind strukturgleich: Die drei CO-Liganden, der CH_3 -Ligand und das Metall bilden eine verzerrte tetragonale Pyramide, auf deren Spitze der substituierte Cyclopentadienylligand zu liegen kommt. Der $CMe_2C_9H_7$ -Substituent weist vom Metall weg. Die Bindungsabstände von $1a'$ und $2a'$ weichen nur unwesentlich voneinander ab (vgl. Tabelle 3). Insbesondere die $M-CH_3$ -Atomabstände sind mit 2.31(1) bzw. 2.31(2) Å praktisch identisch und typisch für solche Metall-Kohlenstoff-Einfachbindungen (vgl. [9–13]). Im Zweikernkomplex ($\eta^5: \eta^5-C_9H_6(CH_2)_2C_9H_6$)[W(CO)₃Me]₂ hingegen ist der entsprechende W- CH_3 -Bindungsabstand deutlich größer (2.44(1) Å) [1].

Die Komplexe $1b$ und $2b$ unterscheiden sich in ihrer Struktur nur unwesentlich von $1a'$ und $2a'$; auch wenn anstelle eines Indenylsubstituenten ein räumlich anspruchsvollerer Fluorenylrest vorliegt. Augenfällige Unterschiede der Bindungslängen und -winkel sind nicht zu beobachten. Im Vergleich zu $1a'$ und $2a'$ sind allerdings die $M-CH_3$ -Abstände in $1b$ bzw. $2b$ (2.294(6) bzw. 2.293(9) Å) geringfügig kürzer.

Im Olefinkomplex $3a$ ist die Indenylgruppe über die Doppelbindung des Fünfrings an das Metall koordiniert. Naturgemäß werden dadurch im Fünfring der Indenylgruppe im Vergleich zu $1a'$ alle C,C-Abstände mehr oder weniger stark aufgeweitet. C(12) besitzt aufgrund der großen C,C-Abstände zu den sp^2 -Nachbaratomen nahezu reinen sp^3 -Charakter. Der "Brückenkopfwinkel", den C(8), C(9) und C(12) bilden, beträgt 106.1(6)° und ist etwas kleiner als der entsprechende Winkel im Komplex $1a'$ (108.5(4)°), in dem der Indenylrest nicht an das Metall koordiniert ist. Der Mo- CH_3 -Abstand ist mit 2.333(8) Å nur geringfügig größer als in $1a'$ bzw. $2a'$ (2.31(1) bzw. 2.31(2) Å).

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden routinemäßig unter Schutzgas-Atmosphäre und mit frisch destillierten, wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Zur spektros-

TABELLE 5. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) für $3a$

Atome	Abstand	Atome	Abstand
Mo-C(1)	1.979(9)	Mo-C(2)	1.97(1)
Mo-C(3)	2.333(8)	Mo-C(4)	2.357(7)
Mo-C(5)	2.356(8)	Mo-C(6)	2.346(8)
Mo-C(7)	2.323(8)	Mo-C(8)	2.333(7)
Mo-C(13)	2.332(7)	Mo-C(14)	2.375(8)
O(1)-C(1)	1.140(9)	O(2)-C(2)	1.16(1)
C(4)-C(5)	1.43(1)	C(4)-C(8)	1.43(1)
C(5)-C(6)	1.40(1)	C(6)-C(7)	1.40(1)
C(7)-C(8)	1.44(1)	C(8)-C(9)	1.50(1)
C(9)-C(10)	1.55(1)	C(9)-C(11)	1.54(1)
C(9)-C(12)	1.57(1)	C(12)-C(13)	1.55(1)
C(12)-C(16)	1.53(1)	C(13)-C(14)	1.40(1)
C(14)-C(15)	1.47(1)	C(15)-C(16)	1.40(1)
C(15)-C(20)	1.40(1)	C(16)-C(17)	1.37(1)
C(17)-C(18)	1.37(1)	C(18)-C(19)	1.38(1)
C(19)-C(20)	1.39(1)	Mo-Cent	2.01
Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(1)-Mo-C(2)	100.7(4)	C(1)-Mo-C(3)	69.2(4)
C(2)-Mo-C(3)	75.7(4)	C(1)-Mo-C(13)	74.4(3)
C(2)-Mo-C(13)	102.9(3)	C(3)-Mo-C(13)	142.5(4)
C(1)-Mo-C(14)	90.3(3)	C(2)-Mo-C(14)	69.7(3)
C(3)-Mo-C(14)	135.5(3)	C(13)-Mo-C(14)	34.7(3)
Mo-C(1)-O(1)	176(1)	Mo-C(2)-O(2)	177.4(8)
C(5)-C(4)-C(8)	108.1(7)	C(4)-C(5)-C(6)	108.9(8)
C(5)-C(6)-C(7)	107.5(8)	C(6)-C(7)-C(8)	109.8(7)
C(4)-C(8)-C(9)	105.8(7)	C(4)-C(8)-C(9)	126.6(7)
C(7)-C(8)-C(9)	127.6(7)	C(8)-C(9)-C(10)	110.8(7)
C(8)-C(9)-C(11)	111.5(7)	C(10)-C(9)-C(11)	108.0(7)
C(8)-C(9)-C(12)	106.1(6)	C(10)-C(9)-C(12)	107.8(7)
C(11)-C(9)-C(12)	112.6(7)	C(9)-C(12)-C(13)	110.9(7)
C(9)-C(12)-C(16)	116.2(6)	C(13)-C(12)-C(16)	103.1(7)
Mo-C(13)-C(12)	111.9(5)	Mo-C(13)-C(14)	74.4(4)
C(12)-C(13)-C(14)	108.8(7)	Mo-C(14)-C(13)	71.0(4)
Mo-C(14)-C(15)	114.5(5)	C(13)-C(14)-C(15)	109.1(7)
C(14)-C(15)-C(16)	110.2(7)	C(14)-C(15)-C(20)	128.8(8)
C(16)-C(15)-C(20)	121.0(8)	C(12)-C(16)-C(15)	108.9(7)
C(12)-C(16)-C(17)	131.4(7)	C(15)-C(16)-C(17)	119.6(8)
C(16)-C(17)-C(18)	119.9(9)	C(17)-C(18)-C(19)	121.0(9)
C(18)-C(19)-C(20)	120.8(9)	C(15)-C(20)-C(19)	117.6(9)
Cent-Mo-C(1)	129.9	Cent-Mo-C(2)	126.9
Cent-Mo-C(3)	105.0	Cent-Mo-C(13)	105.1
Cent-Mo-C(14)	118.0		

Cent = Zentrum des C_5 -Rings.

kopischen Charakterisierung dienten folgende Geräte: IR: Perkin-Elmer Modell 983G; NMR: Jeol FX 90Q und Bruker AC 300; MS: Varian MAT CH7.

Die Synthese der Komplexe ($\eta^5-C_5H_4CMe_2C_{13}H_9$) M(CO)₃Me (M = Mo ($1b$), W ($2b$)) wurde bereits beschrieben [2]; die Darstellung von 5 erfolgte analog. Ausbeuten, Festpunkte, Zersetzungspunkte und massenspektroskopische Molmassenbestimmungen sind in Tabelle 1 angegeben.

TABELLE 6. Kristalldaten und Zusammenfassung der Intensitätsmessungen und der Strukturverfeinerung

	1a', C ₂₁ H ₂₀ O ₃ Mo	2a', C ₂₁ H ₂₀ O ₃ W	1b, C ₂₅ H ₂₂ O ₃ Mo	2b, C ₂₅ H ₂₂ O ₃ W	3a, C ₂₀ H ₂₀ O ₂ Mo
Farbe und Gestalt des Kristalls	gelb, parallele Röhren	gelb, verkeilt	gelb, parallele Röhren	gelb, parallele Röhren	gelb, parallele Röhren
Molmasse	416.33	504.24	466.39	554.30	388.32
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>P2₁²₁2₁</i>
Zellkonstanten					
<i>a</i> (Å)	13.461(3)	13.450(5)	13.095(9)	13.042(2)	8.588(2)
<i>b</i> (Å)	9.748(3)	9.723(4)	13.089(6)	13.138(2)	11.848(8)
<i>c</i> (Å)	14.037(4)	14.014(3)	25.014(9)	24.933(6)	16.826(4)
Zellvolumen (Å ³)	1842	1833	4287.4	4272.2	1712
Moleküle pro Elementarzelle	4	4	8	8	4
<i>D</i> _{ber.} (g cm ⁻³)	1.50	1.83	1.44	1.72	1.51
<i>μ</i> _{ber.} (cm ⁻¹)	7.19	66.8	6.27	57.3	7.62
Max. Kristallabmessungen (mm)	0.13 × 0.15 × 0.40	0.15 × 0.25 × 0.30	0.38 × 0.38 × 0.38	0.13 × 0.25 × 0.40	0.18 × 0.28 × 0.40
Scan Weite	0.80 + 0.35 tan Θ	0.80 + 0.35 tan Θ	0.80 + 0.35 tan Θ	0.80 + 0.35 tan Θ	0.80 + 0.35 tan Θ
Standard Reflexe	162, 155, 731, 064	800, 080, 0,0,10	800, 080, 0,0,22	800, 080, 0,0,22	433, $\bar{4}$ 33, 257, $\bar{2}$ 57, 423, $\bar{4}$ 23, 0, $\bar{2}$, $\bar{1}$ $\bar{1}$
Standard-Abweichung	±1%	±1%	±1%	±2%	±2.5%
Gemessene Reflexe	1879	1869	4238	4220	1761
Bereich von <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	+15, +11, +16	+16, +11, +16	+15, +15, -29	+15, +15, +29	+10, +14, +20
Beobachtete Reflexe ($F_o \geq 5\sigma(F_o)$)	1191	1312 ^a	2165	2453 ^a	1286
Anzahl der variierten Parameter	151	151	271	271	217
Gewichte	$[\sigma(F_o)]^2 + 0.0004 F_o^2$	$[\sigma(F_o)]^2 + 0.0008 F_o^2$	$[\sigma(F_o)]^2 + 0.0004 F_o^2$	$[\sigma(F_o)]^2 + 0.00008 F_o^2$	$[\sigma(F_o)]^2 + 0.0006 F_o^2$
GOF	0.50	0.70	0.77	1.02	0.93
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.032	0.029	0.037	0.033	0.042
<i>R</i> _w	0.037	0.030	0.044	0.033	0.033
Maximum der Restelektronendichte	0.3	0.9	0.5	0.8	0.3
(e ⁻ , Å ⁻³)					

^a Die Daten wurden einer empirischen ψ -scan-Absorption unterworfen: Der Bereich der relativen Transmissionsfaktoren beträgt 78/100 (2a') und 62/100 (2b).

3.1. Darstellung der Komplexe ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7$)- $\text{M}(\text{CO})_3\text{Me}$ ($\text{M} = \text{Mo}$ (**1a**, **1a'**), W (**2a**, **2a'**): Allgemeine Vorschrift

Es werden 10 mmol des Isomerengemisches von $\text{C}_5\text{H}_5\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7$ mit 10 mmol BuLi in 150 ml Tetrahydrofuran bei 0°C umgesetzt. Nach drei Stunden werden 10 mmol des jeweiligen Tris(acetonitril)-Komplexes $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Mo}$, W) zur Lösung gegeben und die Mischung wird 2–3 Stunden lang am Rückfluß erhitzt, bis die Kohlenmonoxidentwicklung aufhört. Dann wird die Lösung auf Raumtemperatur gebracht und mit 20 mmol MeI umgesetzt. Nach drei Stunden wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit Toluol:Pentan (1:10) extrahiert, und die Lösung über Kieselgel-Pentan chromatographiert. Die Produkte können mit einer Pentan:Toluol-Mischung (5:1) als gelbe Fraktion eluiert werden. Zur Feinreinigung wird das Rohprodukt aus Methylenchlorid:Pentan (20:1) bei -78°C kristallisiert. Die Ausbeuten, Schmelzpunkte und Molmassen sind in Tabelle 1 angegeben. Vom Isomerengemisch **2a**, **2a'** wurde eine Elementaranalyse durchgeführt: Gef.: C, 49.78; H, 3.98. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{W}$ (504.24), ber.: C, 50.02; H, 4.00%.

3.2. Darstellung der Komplexe ($\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7$) $\text{M}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}$ (**3a**, **3a'**, **4**))

3.2.1. Allgemeine Vorschrift

1 mmol des jeweiligen Isomerengemisches aus **1a** und **1a'** bzw. **2a** und **2a'** wird in 200 ml Pentan gelöst und die Lösung bei Raumtemperatur mit einem Quecksilbermitteldruckbrenner (Hanovia L 450 W) bestrahlt. Dabei verfärben sich die gelben Lösungen im Verlauf von 1 Stunde nach orangebraun. Anschließend werden die Reaktionslösungen auf eine mit Kieselgel-Pentan präparierte Säule gegeben. Mit einer Mischung aus Pentan:Toluol (10:1) werden die Produkte als gelbe Fraktion eluiert. Kristallisation aus Methylenchlorid-Hexan liefert analysenreine Produkte. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Molmassen sind in Tabelle 1 angegeben.

3.2.2. Röntgenkristallographie

In Tabelle 6 sind für die Komplexe **1a'**, **2a'**, **1b**, **2b** und **3a** die Kristalldaten, die Intensitätsmessungen und die Daten zur Strukturverfeinerung zusammengefaßt.

Die Röntgenmessungen erfolgten mit $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bei 20°C auf einem Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer mit Graphitmonochromator. Intensitätsdaten: $\Theta/2\Theta$ Meßbetrieb; $2 <$

$2\Theta < 50^\circ$. Benütztes Computerprogramm: SHELX [14]. Lösung der Struktur: Schweratom-Technik. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden in berechneten Lagen, 0.95 \AA vom gebundenen C-Atom, angenommen ($B 5.5 \text{ \AA}^2$). Die Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren lieferte die endgültigen Werte für R und R_w (siehe Tabelle 6). In den Komplexen **1a'** und **2a'**, mußte eine Fehlordnung der Methyl- und Carbonyl-Positionen berücksichtigt werden. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlichtechnische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56647, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung und dem U.S. National Science Foundation Chemical Instrumentation Program für die Beschaffung des Diffraktometers (R.D.R.).

Literatur

- 1 H. G. Alt, S. J. Palackal und R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.*, 388 (1990) 105.
- 2 H. G. Alt, H. E. Maisel, J. S. Han, B. Wrackmeyer und A. Razavi, *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 131.
- 3 H. G. Alt, J. S. Han und H. E. Maisel, *J. Organomet. Chem.*, 409 (1991) 197.
- 4 H. G. Alt, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 752; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 766.
- 5 D. B. Pourreau und G. L. Geoffroy, *Adv. Organomet. Chem.*, 24 (1985) 249.
- 6 R. J. Kazlauskas und M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1727 und 104 (1982) 6005.
- 7 K. A. Mahmoud, A. J. Rest, M. E. Eichner und B. M. Jansen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1984) 175.
- 8 R. Mynott, H. Lehmkuhl, E.-M. Kreuzer und E. Joußen, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 314; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 289.
- 9 M. J. Bennet und R. Mason, *Proc. Chem. Soc.*, (1963) 273.
- 10 N. G. Bokiy, Y. V. Gatilov, Y. T. Struchkov und N. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.*, 54 (1973) 213.
- 11 S. R. Fletcher, S. Shortland, A. C. Skapski und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 922; S. R. Fletcher und A. C. Skapski, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) 299.
- 12 M. R. Churchill und W. J. Youngs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 321.
- 13 H. G. Alt, H. E. Engelhardt, U. Thewalt und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 165.
- 14 G. M. Sheldrick, SHELX, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 46 (1990) 467.