

Preliminary communication

INTRAMOLEKULARE BEWEGLICHKEIT DES ETHYLEN-LIGANDEN IN DEN η^5 -CYCLOPENTADIENYL- UND η^5 -INDENYL-KOMPLEXEN $C_5H_5W(CO)_2(C_2H_4)CH_3$ UND $C_9H_7W(CO)_2(C_2H_4)CH_3$

HELMUT G. ALT*, JOSEF A. SCHWÄRZLE,

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lothstr. 17, 8000 München 2 (Deutschland)

und CORNELIUS G. KREITER

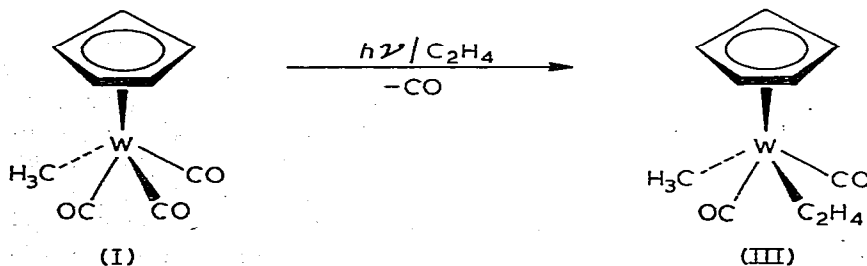
Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Pfaffenbergstr. 95, 6750 Kaiserslautern (Deutschland)

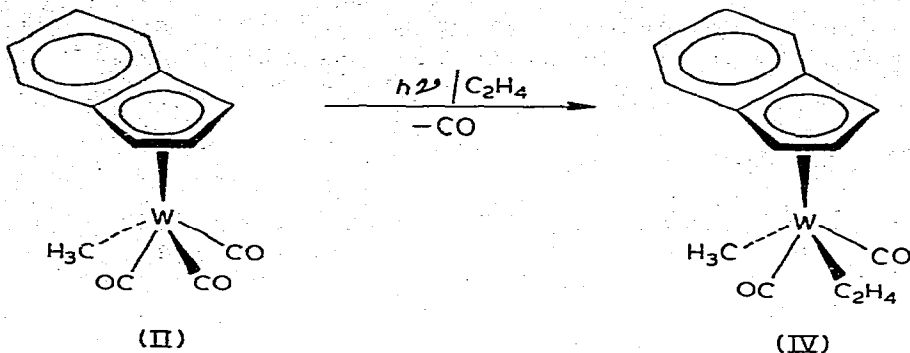
(Eingegangen den 31. März 1978)

Summary

In the η^5 -cyclopentadienyl and η^5 -indenyl complexes $C_5H_5W(CO)_3CH_3$ and $C_9H_7W(CO)_3CH_3$ one CO ligand can be replaced photochemically by ethylene. The resulting substitution products $C_5H_5W(CO)_2(C_2H_4)CH_3$ and $C_9H_7W(CO)_2(C_2H_4)CH_3$ are characterized spectroscopically. Temperature dependent 1H NMR spectra of these pseudo-tetragonal pyramidal coordination compounds indicate hindered rotation of the π -bonded olefin ligand around the metal-olefin bond axis. The rotation barriers of the ligand motion are comparatively high, ΔG^\ddagger 59(\pm 5) kJ mol $^{-1}$ and 57(\pm 5) kJ mol $^{-1}$.

Tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl- und η^5 -indenyl-methyl-metall-Komplexe $C_5H_5M(CO)_3CH_3$ und $C_9H_7M(CO)_3CH_3$ (M = Mo, W) können photochemisch mit Acetylenen umgesetzt werden, wobei hauptsächlich die Substitutionsprodukte $C_5H_5W(CO)(L)CH_3$ bzw. $C_9H_7W(CO)(L)CH_3$, aber auch die metallocyclischen Additionsverbindungen $C_5H_5M(CO)_2(L-COCH_3)$ bzw. $C_9H_7M(CO)_2(L-COCH_3)$ (L = Alkin; M = Mo, W) [1–4] entstehen. In Weiterführung dieser





Arbeiten untersuchten wir die photochemische Reaktionsbereitschaft von $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ (I) und $\text{C}_9\text{H}_7\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ (II) gegenüber Olefinen, wobei wir als typischen Vertreter den Grundkörper Ethylen wählten.

Bei der photochemischen Umsetzung von I und II in Pentanlösung mit gasförmigem Ethylen entstehen die Monosubstitutionsprodukte $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{CH}_3$ (III) und $\text{C}_9\text{H}_7\text{W}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{CH}_3$ (IV) in guten Ausbeuten.

Weitere Substitutions- oder Additionsprodukte, wie sie bei der analogen Umsetzung von I und II mit Acetylenen gefunden worden waren, konnten nicht festgestellt werden. Auch zweikernige Spezies der Zusammensetzung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3(\text{CH}_2)]_2$ [5], die offenbar brückenbildende Ethylenliganden enthalten und bei der thermischen Umsetzung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ -Kationen [6] mit $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]^-$ -Anionen erhalten werden, ließen sich bei dieser Photoreaktion nicht nachweisen.

Im IR-Spektrum zeigen III und IV jeweils 2 scharfe $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden (1977 und 1901 cm^{-1} bzw. 1976 und 1899 cm^{-1} in Pentanlösung), von denen die längerwellige wesentlich intensiver als die kürzerwellige ist. Dies weist auf terminale CO-Liganden hin, die eine *trans*-Position zueinander einnehmen. Ähnliche Intensitätsverhältnisse von *trans*-ständigen CO-Liganden im tetragonal pyramidalen System wurden schon an $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{LX}$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) beschrieben [7].

Das Massenspektrum von III bzw. IV (Tabelle 1) zeigt jeweils einen Massenpeak für das Molekülion (m/e 348 bzw. 398) und eine Reihe von Fragmenten, die durch sukzessive Abspaltung der einzelnen Liganden entstehen.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von III und IV sind temperaturabhängig. Bei normaler Messtemperatur (ca. 28°C) beobachtet man bei III jeweils ein scharfes Singulett für den π -gebundenen C_5H_5 -Ring (δ 5.29 ppm in Aceton- d_6) und den σ -gebundenen CH_3 -Liganden (δ 0.44 ppm). Auch die C_2H_4 -Protonen des koordinierten Olefinliganden geben sich durch ein Singulettssignal zu erkennen (δ 1.89 ppm), das allerdings bereits stark verbreitert ist und somit auf eine intramolekulare Beweglichkeit des C_2H_4 -Liganden hinweist. Beim Abkühlen der Probe ändern sich die Signale der C_5H_5 - und CH_3 -Protonen nicht, wohl aber verbreitert sich das Signal der Ethylenprotonen zusehens, bis man bei $+11^\circ\text{C}$ maximale Verbreiterung beobachtet. Unterhalb dieser Temperatur bilden sich zwei zueinander symmetrische Multipletts aus, die einem $\text{AA}'\text{BB}'$ -System zugeordnet werden können. Auch IV zeigt ein ähnliches Verhalten: während die Protonenresonanzsignale der Indenyl- und Methyl-Liganden temperaturunabhängig sind, liegt das Singu-

lett der C_2H_4 -Protonen bei $+30^\circ C$ bereits stark verbreitert vor. Beim Abkühlen der Probe beobachtet man die maximale Verbreiterung des C_2H_4 -Protonensignals bei $+17^\circ C$ und schliesslich bei $+24^\circ C$ ein AA'BB'-System.

TABELLE 1

 1H -NMR-DATEN VON III UND IV (δ (ppm) rel. i. TMS; IN TOLUOL- d_6)

Komplex	$\delta(C_5H_5)$	$\delta(C_2H_4)$	$\delta(CH_3)$	T(K)
III	4.15(S,5)	1.58(M,2) 1.41(M,2)	0.60(S,3)	230
	4.34(S,5)	1.55(S,4)	0.56(S,3)	301
	<hr/>			
	$\delta(C_5H_7)$			
IV	6.60(S,4) 4.71(M,3)	2.10(M,2) -0.21(M,2)	0.97(S,3)	249
	6.72(S,4) 4.91(M,3)	1.05(S,4)	0.93(S,3)	303

Diese Ergebnisse lassen sich mit der Annahme deuten, dass der Olefinligand in III und IV eine gehinderte Rotation um die $W-C_2H_4$ -Bindungsachse aufweist. Eine vorläufige Abschätzung der Rotationsbarrieren dieser intramolekularen Ligandbewegung liefert für III und IV mit ΔG^\ddagger $59(\pm 5)$ kJ mol^{-1} und $57(\pm 5)$ kJ mol^{-1} relativ hohe Werte.

Wir versuchten in diesem Zusammenhang auch die Ethylenrotation im bekannten ionischen Komplex $[C_5H_5W(CO)_3(C_2H_4)]^+[BF_4]^-$ [6] einzufrieren. In Aceton- d_6 liess sich allerdings ab $-40^\circ C$ lediglich eine Verbreiterung des C_2H_4 -Singulets beobachten, ohne dass bis $-94^\circ C$ eine Signalaufspaltung folgte. Eine Abschätzung der Aktivierungsschwelle dieser Ligandbewegung ist daher schwer durchführbar.

In Anlehnung an die beiden pseudotetraedrischen Ethylenkomplexe $C_5H_5Mn(CO)_2(C_2H_4)$ [8] und $C_5H_5Cr(CO)(NO)(C_2H_4)$ [9], für die eine detaillierte Tieftemperatur- 1H -NMR-Analyse durchgeführt worden ist [10], nehmen wir an, dass der C_2H_4 -Ligand auch im tetragonal pyramidalen System von III und IV bei tiefer Temperatur in einer Vorzugslage einfriert. Eindeutige Aussagen über diese Ligandorientierung sind zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht möglich und bleiben weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Beschreibung der Versuche

Alle Operationen wurden unter Argon und unter Verwendung von wasserfreien und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. $C_5H_5W(CO)_3CH_3$ (I) und $C_9H_7W(CO)_3CH_3$ (II) wurden nach bekannten Verfahren [11, 4] dargestellt.

Darstellung der Ethylenkomplexe $C_5H_5W(CO)_2(C_2H_4)CH_3$ (III) und $C_9H_7W(CO)_2(C_2H_4)CH_3$ (IV). In die gelbe Lösung von 0.70 g (2 mmol) I, bzw. 0.75 g (2 mmol) II in 300 ml Pentan wird unter Rühren Ethylen eingeleitet und gleichzeitig mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanovia L-450 W) bestrahlt. Nach etwa 3 h kann die Reaktion abgebrochen werden. Die braungelbe Lösung, die kaum Zersetzungsprodukte enthält, wird über Filterflocken filtriert und das Filtrat anschliessend zur Trockne gebracht. Es verbleibt ein braunes, kurzzeitig

luftstabiles, kristallines Produkt. Ausbeute an III 0.47 g (68% bezogen auf I). Fp. 104°C (an Luft). (Gef.: C, 34.57; H, 3.48; Mol.-masse (massenspektroskopisch) 348. C₁₀H₁₂O₂ W ber.: C, 34.51; H, 3.48%; Mol.-masse 348.05). Ausbeute an IV 0.49 g (66% bezogen auf II). Fp 78°C (Zersetzung an Luft). (Gef.: C, 42.11; H, 3.53; Mol.-masse (massenspektroskopisch) 398. C₁₄H₁₄O₂ W ber.: C, 42.24; H, 3.54%; Mol.-masse 398.11).

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer für die grosszügige Bereitstellung wichtiger Institutsmittel sowie Herrn Prof. Dr. M. Herberhold, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung unserer Untersuchung.

Literatur

- 1 (a) H.G. Alt, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 759; (b) H.G. Alt, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2862.
- 2 H.G. Alt, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) 349.
- 3 H.G. Alt und W. Stadler, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 144.
- 4 H.G. Alt, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 1139.
- 5 W. Beck und B. Olgemöller, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) C45.
- 6 E.O. Fischer und K. Fichtel, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1200.
- 7 (a) K.W. Barnett und D.W. Slocum, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) 1; (b) T.A. George und C.D. Sterner, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 165.
- 8 (a) H.P. Kögler und E.O. Fischer, *Z. Naturforsch. B*, 15 (1960) 676; (b) E.O. Fischer und M. Herberhold, *Essays in Coordination Chemistry, Exper. Suppl. IX* (1964) 259.
- 9 M. Herberhold und H. Alt, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 407.
- 10 H. Alt, M. Herberhold, C.G. Kreiter und H. Strack, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) 353.
- 11 T.S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104.