

Journal of Organometallic Chemistry, 379 (1989) 289–301
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20216

Die photoinduzierte Umsetzung der Tricarbonyl-Hydridkomplexe $\text{Cp}'\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5, \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) mit Methylacetylen und Dimethylacetylen zu η^3 -Allyl- und metallacyclischen Alkenylketon-Komplexen. Molekülstruktur von $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$

Helmut G. Alt *, Heidi E. Engelhardt, Bernd Wrackmeyer

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

und Robin D. Rogers

Department of Chemistry, Northern Illinois University, DeKalb, Illinois 60115 (U.S.A.)

(Eingegangen den 22. Juni 1989)

Abstract

The photo-induced reaction of the hydrido complexes $\text{Cp}'\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5, \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) with methylacetylene and dimethylacetylene gives the η^3 -allyl complexes $\text{Cp}'\text{W}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ and $\text{Cp}'\text{W}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)$ and the metallacyclic alkenylketone complex $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2[\text{MeC}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHMe}]$. Phenylacetylene and $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ react in tetrahydrofuran solution under photochemical conditions to give the substitution product $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{thf})\text{H}$. The crystal structure of the complex $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ is described.

Zusammenfassung

Die photoinduzierte Umsetzung der Hydridkomplexe $\text{Cp}'\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5, \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) mit Methylacetylen bzw. Dimethylacetylen führt zu den η^3 -Allylkomplexen $\text{Cp}'\text{W}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ und $\text{Cp}'\text{W}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)$ und zum metallacyclischen Alkenylketonkomplex $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2[\text{MeC}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHMe}]$. Unter photochemischen Reaktionsbedingungen reagieren Phenylacetylen und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ in Tetrahydrofuranlösung zum Substitutionsprodukt $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{thf})\text{H}$. Vom Komplex $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden.

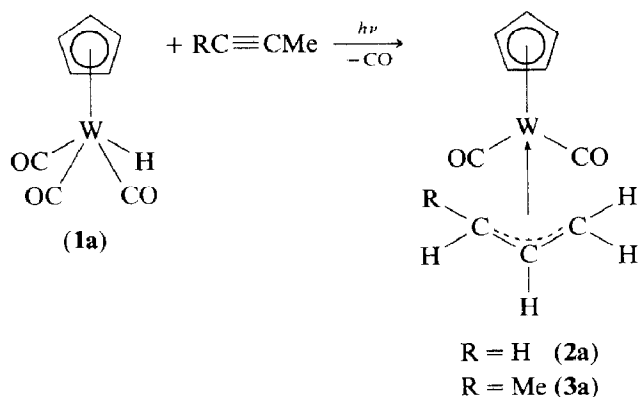
Einleitung

Insertionsreaktionen von Alkinen in Übergangsmetall-Hydrid-Bindungen sind in den letzten Jahren ausgiebig untersucht worden [1]. Als Beispiele können die Umsetzungen von mono- und disubstituierten Acetylenen mit den Hydridkomplexen $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$ [2], $\text{M}(\text{H})(\text{Cl})(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) [3], $\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ [4], $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]\text{CoH}$ [5], *trans*- $\text{Pt}(\text{H})_2(\text{PBU}_3)_2$ [6], $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})(\text{Cl})$ [7], Cp_2ReH [8], Cp_2MH_2 ($\text{M} = \text{Mo}$ [9,10], W [9]) und $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CO})\text{H}$ [11] angeführt werden, bei denen η^1 -Alkenylkomplexe gebildet werden. Wir berichten in dieser Arbeit über Umsetzungen von $\text{Cp}'\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5, \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) mit Methylacetylen und Dimethylacetylen, bei denen das Alkin zu η^3 -Allylliganden bzw. zu Alkenylsubstituenten umfunktioniert wird.

Ergebnisse und Diskussion

Photoinduzierte Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ mit $\text{HC}\equiv\text{CMe}$ und $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$

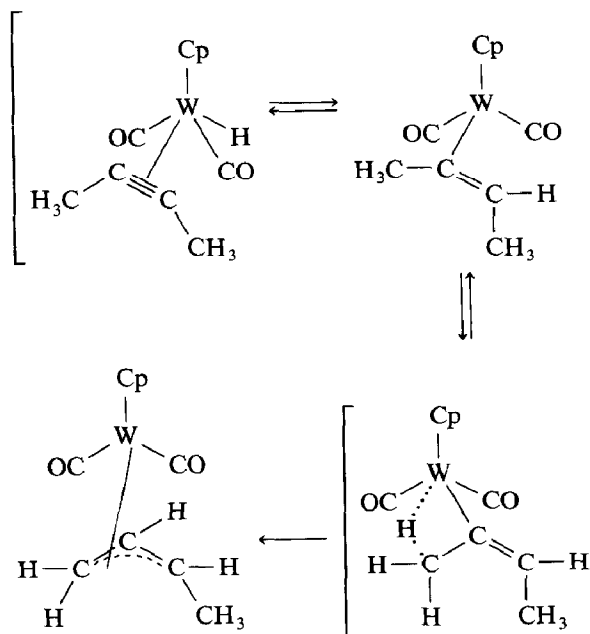
Die photoinduzierte Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ (**1a**) mit Methylacetylen bzw. Dimethylacetylen führt zur Bildung der Allylkomplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ (**2a**) bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)$ (**3a**).



Der erste Schritt dieser Reaktion besteht offenbar in der photoinduzierten Eliminierung eines CO-Liganden von **1a** (vgl. [12,13]), der sich dann eine Koordination des Alkins an das Metall anschließt. Ein solcher instabiler Acetylen-Hydridkomplex könnte unter Insertion des Alkins in die Metall-Hydridbindung einen η^1 -Alkenylkomplex ergeben, der sich als 16-Elektronenkomplex über eine β -Wasserstoff-Umlagerung zum entsprechenden η^3 -Allylkomplex stabilisiert.

Ein Zwischenprodukt, das aus der Insertion des Alkins in die W-H-Bindung resultiert, konnte nicht nachgewiesen werden. Ein derartiger η^1 -Alkenylkomplex ist aber von der Umsetzung von **1a** mit Hexafluorbutin-2 bekannt [14].

Im Vergleich zu unserer Reaktion reagiert **1a** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zu einem metallacyclischen Alkenylketonkomplex [15] und mit Aminoacetylenen zu metallacyclischen Carbenacyl- bzw. Aminoacryloyl-Komplexen [16]. Allylkomplexe vom Typ **2** und **3** sind bereits bekannt. Sie entstehen bei der photoinduzierten $\sigma \rightarrow \pi$ -Umlagerung von Allylkomplexen, wie z. B. $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3$ -

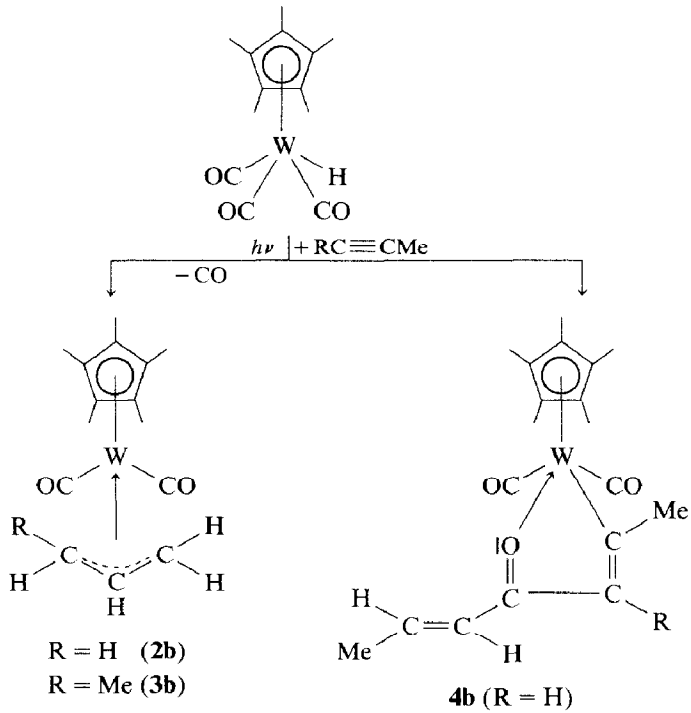


($\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5$) [17–19], oder durch Halogen–Allyl–Austausch, wie z. B. bei der Reaktion von $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$ mit einem Allylmetallat (vgl. [20]). In beiden Fällen ist aber bereits die Allyleinheit vorgegeben.

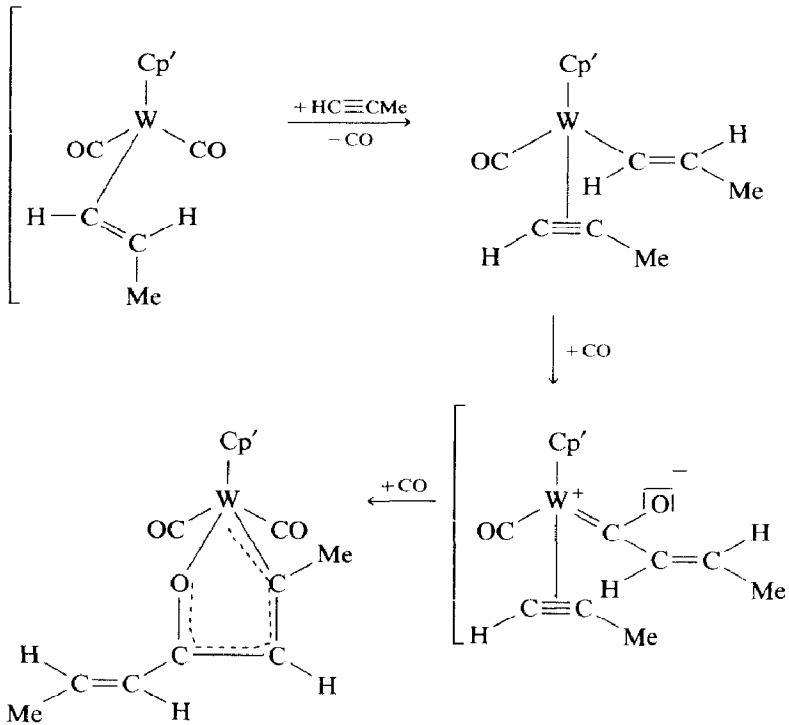
Eine neue Reaktionsvariante, die den Zugang zu Allylkomplexen des Wolframs eröffnet, haben Geoffroy und Mitarbeiter vorgestellt: Der kationische Vinylcarbenkomplex $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(\text{CPhCPh}=\text{CHTol})]^+$ (Tol = Toly), der bei der Protonierung des Carbinkomplexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(\text{CTol})$ mit HBF_4 und anschließende Addition von Diphenylacetylen entsteht, reagiert mit $[\text{BH}_4]^-$ und P^nBu_3 zu den Allylkomplexen $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(\eta^3\text{-PhCHCPhCHTol})$ und $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}[\eta^3\text{-(P}^n\text{Bu}_3\text{)PhC-PhCHTol}]\text{BF}_4$ [21].

Photoinduzierte Umsetzung von $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ mit $\text{HC}\equiv\text{CMe}$ und $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$

Der C_5Me_5 -Komplex **1b** reagiert mit Methylacetylen bzw. Dimethylacetylen ähnlich wie das C_5H_5 -Derivat **1a** zu den η^3 -Allylkomplexen **2b** und **3b**. Zusätzlich dazu konnte bei der Umsetzung mit Methylacetylen auch der metallacyclische Alkenylketonkomplex **4b** erhalten werden, der einen Alkenylsubstituenten trägt. Dieses Produkt könnte aus dem intermediär entstehenden 16-Elektronenkomplex $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-CH}=\text{CHMe})$, freiem Kohlenmonoxid und dem Alkin nach einem Mechanismus gebildet werden, der auch bei der photoinduzierten Umsetzung der Alkyllkomplexe $\text{Cp}'\text{W}(\text{CO})_3\text{R}$ mit Acetylenen beobachtet wird (vgl. [22]). Am Bei-

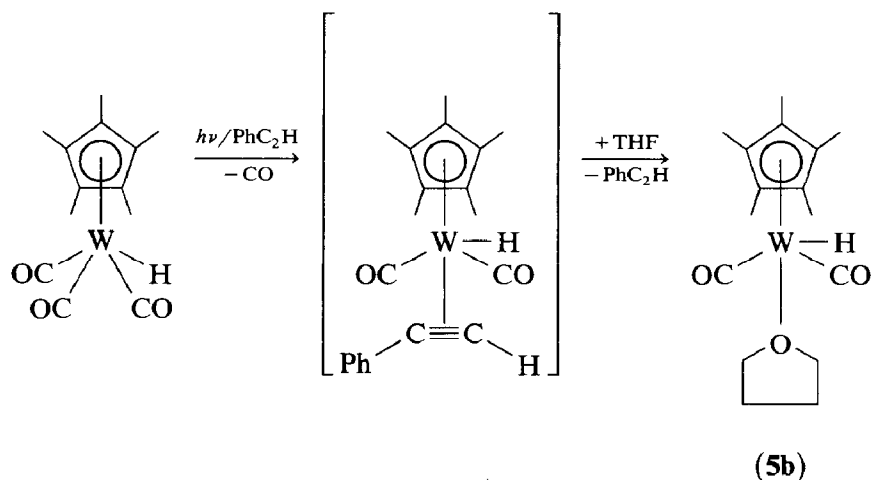


spiel des Komplexes $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})(\text{C}_2\text{Me}_2)(\text{C}_2\text{Me}_3)$ [23,24] konnte gezeigt werden, dass Alkin-Vinylkomplexe durchaus existent sind.



Photoinduzierte Umsetzung von $C_5Me_5W(CO)_3H$ mit $PhC\equiv CH$.

Die photoinduzierte Umsetzung von **1b** mit Phenylacetylen in Tetrahydrofuran-Lösung liefert kein isolierbares Alkin-haltiges Produkt, sondern den Tetrahydrofuran-Komplex $C_5Me_5W(CO)_2(thf)H$ (**5b**).

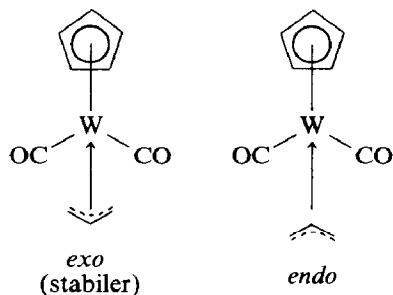


Da **5b** nicht bei der Photolyse von **1b** in Tetrahydrofuran entsteht, nehmen wir einen labilen Alkin-Hydridkomplex als Zwischenverbindung an. In ähnlicher Weise lässt sich auch der Ethenyligand von $C_5H_5W(CO)_2(C_2H_4)H$ durch Tetrahydrofuran substituierten [13].

Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe 2–5

IR-Spektren

Die Allylkomplexe **2a** und **2b** (vgl. Tab. 1) zeigen jeweils vier $\nu(CO)$ -Banden nahezu gleicher Intensität, die von zwei unterschiedlichen Konformeren **2a** und **2a'** bzw. **2b** und **2b'** (*exo* und *endo*) herrühren (vgl. [25]).



Demgegenüber zeigen die Methylallylkomplexe **3a** und **3b** jeweils nur zwei $\nu(CO)$ -Banden.

Im alkenylsubstituierten Metallacyclus **4b** erscheinen die beiden $\nu(CO)$ -Banden mit nahezu gleicher Intensität, so wie dies von *cis*-ständigen Kohlenmonoxid-Liganden in einer tetragonal-pyramidalen Struktur erwartet werden darf. Im THF-Komplex **5b** hingegen tritt die energieniedrigere $\nu(CO)$ -Bande wesentlich intensiver auf als die energiehöhere, so dass hier *trans*-ständige CO-Liganden vorliegen müssen.

Tabelle 1

IR- und MS-Daten der Komplexe 2–5 sowie Ausbeute- und Festpunktbestimmungen

| Komplex | IR ^a $\nu(\text{CO})$ | MS ^b | Ausbeute (%) | Fp. (°C) |
|---|-------------------------------------|-----------------|-----------------|-------------|
| $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{C}_3\text{H}_5)$ (2a) | 1963,1894 1957,1879 | 346 | 10 | 153 |
| $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{C}_3\text{H}_5)$ (2b) | 1950,1879 1941,1863 | 416 | 60 | 183 |
| $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_7)$ (3a) | 1951,1875 | 360 | 10 | 76 |
| $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_7)$ (3b) | 1938,1861 | 430 | 75 | 185 |
| $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2[\text{MeC}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHMe}]$ (4b) | 1954,1880 1480 | 455 | 7 | 121 |
| $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{thf})\text{H}$ (5b) | 1900,1806 ^{c,d} | K | 87 | 75 (Zers.) |

^a In Pentan (cm^{-1}). ^b Bez. auf ^{184}W . ^c In thf. ^d ^1H -NMR (in Toluol- d_8 , bei -20°C): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 1.83, $\delta(\text{thf})$ 0.81, 3.10, $\delta(\text{H})$ -4.23 [$J(\text{W},\text{H}) = 40.0$ Hz]. ^{13}C -NMR (in Toluol- d_8 , bei -40°C): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$: 98.6, 11.7; $\delta(\text{CO})$ 242.1, $\delta(\text{thf})$ 84.7, 27.7 [ppm]. K = Kein Molmassenpeak erkennbar.

NMR-Spektroskopie

Die ^1H - und ^{13}C -NMR Daten der Komplexe 2–4 sind in den Tabellen 2–4 zusammengestellt. Die Strukturvorschläge und die Resultate der Röntgenstrukturanalyse sind vollständig in Einklang mit den NMR-Parametern. Von den Cyclopentadienyl-Komplexen **2a**, **3a** und **3a'** wurden infolge schlechter Löslichkeit, Zersetzung, geringer Substanzmengen und dem Vorliegen eines Isomerengemischs

Tabelle 2

 ^1H -NMR-Daten^{a,b} der Komplexe 2 und 3

| | Nr./ $\delta(^1\text{H})$ | | | | | | | |
|------------------------|--|--------------------------------|--------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------|--|
| | | (2a,2b) | | (3a,3b) | | (3a') | | |
| | $\text{C}_5\text{H}_5/\text{C}_5\text{Me}_5$ | H^1 | $\text{H}^{1'}$ | H^2 | H^1/H^3 | $\text{H}^1/\text{H}^{3'}$ | Me | |
| 2a | 5.37 [s] | 2.75 ^c [m] | 0.99 ^c [m] | 3.64 ^c [m] | 2.75 ^c [m] | 0.99 ^c [m] | – | |
| 2b | 1.95 [s] | 2.15 ^c [m] | 1.17 ^c [m] | 2.46 ^c [m] | 2.15 ^c [m] | 1.17 ^c [m] | – | |
| 3a,3a' | 5.41,5.38 [s][s] | ^d | ^d | ^d | ^d | ^d | 1.11 ^e [d] | |
| 3b ^f | 1.94 | 3.05 ^g [q,d,d,d] | – | 2.42 ^g [q,d,d,d] | 2.06 ^g [d,d,d] | 1.52 ^g [d,d,d] | 1.15 ^g [d,d] | |

^a Gesättigte Lösungen in CD_2Cl_2 mit $\delta(^1\text{H})$ (CH_2Cl_2) = 5.32; in [] ist die Multiplizität der ^1H -Resonanzen angegeben. ^b Bei -20°C oder bei 27°C ohne nennenswerte Änderung der NMR-Parameter. ^c $[\text{AB}]_2\text{M}$ -Spinsystem; die Simulation ergibt: $^2J(\text{H}^1\text{H}^{1'}) = 3.0 \pm 0.2$ Hz; $^3J(\text{H}^1\text{H}^2) = 7.4 \pm 0.2$ Hz. ^d Komplexe Multiplets (ohne Zuordnung) bei $\delta(^1\text{H}) = 3.71, 3.62, 2.73, 2.42, 1.22, 0.72$. ^e Dublett, 6.5 Hz; Intensität entspricht zwei Methylgruppen, entsprechend der Präsenz von zwei Isomeren. ^f Vgl. Fig. 1. ^g $^3J(\text{H}^1\text{H}^2) = 7.6$ Hz; $^3J(\text{H}^1\text{H}_{\text{Me}}) = 6.4$ Hz; $^4J(\text{H}^1\text{H}^3) = 1.5$ Hz; $^4J(\text{H}^1\text{H}^{3'}) = 0.6$ Hz; $^3J(\text{H}^2\text{H}^3) = 7.3$ Hz; $^3J(\text{H}^2\text{H}^{3'}) = 10.5$ Hz; $^4J(\text{H}^2\text{H}_{\text{Me}}) = 0.4$ Hz; $^2J(\text{H}^3\text{H}^{3'}) = 3.0$ Hz.

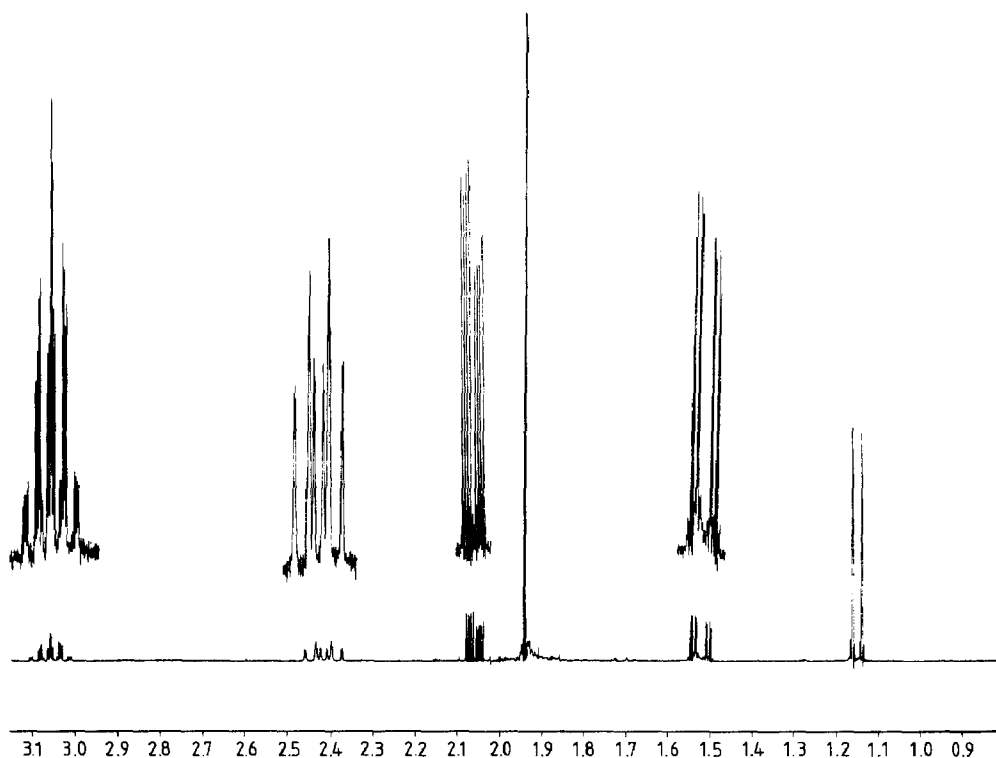


Fig. 1. 300 MHz ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **3b** (in CD_2Cl_2). Die ^1H (Allyl)-Resonanzen sind nochmals verstärkt und etwas gespreizt extra abgebildet. Aufgrund der vielfältigen Aufspaltungen durch $^nJ(^1\text{H}^1\text{H})$ lässt sich das Spektrum mittels ^1H - $\{^1\text{H}\}$ -Doppelresonanz-Experimenten oder auch mit einem $^1\text{H},^1\text{H}$ COSY 2D NMR Spektrum leicht zuordnen. Bei mehreren ^1H -Resonanzen (z. B. H^3 , $\text{H}^{3'}$ und H_{Me}) lassen sich am Fuss der Signale ^{183}W -Satelliten erkennen mit $^nJ(^{183}\text{W}^1\text{H})$ zwischen ca. 0.8 bis 1.6 Hz.

(**3a**, **3a'**) nicht alle NMR-Daten erhalten. Dagegen sind die Datensätze für die analogen Pentamethylcyclopentadienyl-Komplexe **2b**, **3b** und **4b** vollständig.

Die ^1H -NMR-Spektren belegen die Präsenz des η^3 -Allyl-Liganden in **2a**, **3a**, **3a'**, **2b** und **3b**. Für **2a** und **2b** findet man die charakteristischen Muster der $[\text{AB}]_2\text{C}$ -Spinsysteme. Die Komplexe **3a** und **3a'** liegen im Verhältnis 1/1 vor und unterscheiden sich lediglich durch die *syn*- oder *anti*-Stellung der Methylgruppe. Dagegen entsteht **3b** nur als *syn*-Isomeres (vgl. Fig. 1), wie die Analyse des ^1H -NMR-Spektrums ergibt (Simulation, ^1H - $\{^1\text{H}\}$ selektive Doppelresonanz-Experimente, $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY 2D NMR-Spektrum [26]). Dies stützt die mechanistischen Vorstellungen über die Entstehung von **3b** (siehe oben). Die Zusammensetzung von **4b** geht aus den ^1H -NMR-Spektren nur unvollständig hervor. Neben dem C_5Me_5 -Liganden lassen sich lediglich zwei unabhängige Gruppen eindeutig identifizieren, nämlich die Einheiten $-\text{HC}=\text{C}(\text{Me})\text{H}$ (mit *trans*-Stellung der olefinischen Protonen) und $-\text{HC}=\text{C}(\text{Me})-$ (*cis*-Stellung von H und Me). Die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der Komplexe **2** und **3** finden sich in den jeweils charakteristischen Bereichen für $\text{W}-\text{CO}$ -, $\eta^3-\text{C}_5\text{H}_5$ -, $\eta^3-\text{C}_5\text{Me}_5$ - und η^3 -Allyl-Einheiten [27]. Für **3a** und **3a'** liegt wie im ^1H -NMR-Spektrum auch ein doppelter Satz von ^{13}C -Resonanzen vor, von denen die Mehrzahl über den Vergleich mit den $\delta(^{13}\text{C})$ -Werten für **3b** zugeordnet werden kann. Weitere Zuordnungen der ^{13}C -Resonanzen in **2**, **3** und **4** beruhen auf J -modulierten- und im

Tabelle 3

 ^{13}C -NMR-Daten ^{a,b} der Komplexe 2 und 3

| Nr./ $\delta(^{13}\text{C})$ | (2a,2b) | | (3a,3b) | | | (3a') | |
|------------------------------|--|-----------------|-----------------|------------------|-----------------------|--------------------------------------|--|
| | $\text{C}_5\text{H}_5/\text{C}_5\text{Me}_5$ | C^1 | C^2 | C^3 | $\text{C}(\text{Me})$ | CO | |
| 2a | 90.6 | 31.6 | 59.9 | 31.6 | – | n.b. | |
| 2b | 10.3, 101.1 | 34.9 | 68.0 | 34.9 | – | 228.8 | |
| 3a ^c | 90.9, 90.7 | 47.8 | 58.8 | 24.9, 26.9 | 14.6 | n.b. | |
| 3a' ^c | | 55.5 | 62.4 | | 20.8 | | |
| 3b | 10.2, 102.5 [< 2], [6.0] | 50.6 [9.8] | 67.4 [9.3] | 32.9 [10.9] | 15.5 [< 3] | 222.3, 229.3 [190.0], [177.6] | |

^a Gesättigte Lösungen in CDCl_2 mit $\delta(^{13}\text{C})$ (CD_2Cl_2) = 53.8; in [] sind Kopplungskonstanten $^nJ(^{183}\text{W}^{13}\text{C})$ (± 0.7 Hz) angegeben; n.b. = nicht beobachtet. ^b Keine Änderung in den NMR Parametern zwischen -20 und $+27^\circ\text{C}$. ^c Partielle Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen aufgrund des Vergleichs mit $\delta(^{13}\text{C})$ für **2a**, **2b** und **3b**.

Fall von **4b** auf vollständig ^1H -gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektren [26]. Die unterschiedlichen $^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Resonanzsignale für **3b** zeigen an, daß die Rotation des $(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{CO})_2$ -Fragments über dem $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{Me}$ -Liganden langsam bezüglich der NMR-Zeitskala ist.

Tabelle 4

 ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten ^{a,b} des Komplexes **4b**

| | C_5Me_5 | $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ Me | | $\text{W}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ Me | | $\text{O}=\text{C}-$ | | $\text{W}-\text{CO}$ | | |
|-------------------------|-------------------------|---|----------------------------|---|--------------------------|--------------------------|-------------------|----------------------|------------------|--------------------|
| $\delta(^1\text{H})$ | 1.89 [s] | 6.39 ^c [d,q] | 6.62 ^c [d,q] | 1.92 ^c [d,d] | 2.90 ^d [d] | 6.76 ^d [q] | – | | | |
| $\delta(^{13}\text{C})$ | 10.3, [< 3] | 104.2 [14.0] | 127.6 [< 3] | 136.3 [< 3] | 18.5 [< 3] | 35.4 [12.2] | 258.3 [80.9] | 130.9 [< 3] | 188.5 [< 3] | 244.2 [155.0] |

^a Gesättigte Lösung in CD_2Cl_2 [$\delta(^1\text{H})$ (CHDCl_2) = 5.32; $\delta(^{13}\text{C})$ (CD_2Cl_2) = 53.8]; in [] ist die Multiplizität der ^1H -Resonanzen angezeigt und in { } finden sich die $^nJ(^{183}\text{W}^{13}\text{C})$ -Werte (± 0.7 Hz).

^b Die $^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Resonanz ist bei -20°C breit; sonst ändern sich die NMR-Parameter zwischen -20 und $+27^\circ\text{C}$ nicht. ^c $^3J(\text{HH})_{\text{trans}} = 15.6$ Hz; $^3J(\text{HH}_{\text{Me}}) = 6.8$ Hz; ^d $^4J(\text{HH}_{\text{Me}}) = 1.7$ Hz. ^d $^4J(\text{HH}_{\text{Me}}) = 0.9$ Hz.

Der Strukturvorschlag für **4b** folgt aufgrund der ^{13}C -NMR-Daten aus Vergleichswerten für ähnliche Komplexe [28]. Demnach läßt sich die ^{13}C -Resonanz bei höchster Frequenz ($\delta(^{13}\text{C})$ 258.3 mit $^1J(^{183}\text{W}^{13}\text{C}) = 80.9$ Hz) dem carbenoiden Kohlenstoff $\text{W}-\text{C}(\text{Me})=$ zuschreiben. Folglich findet man für diese ^{13}C -Resonanz im ^1H -gekoppelten Spektrum Quartetts (6.1 Hz) vom Dublett (1.2 Hz) entsprechend zu den Kopplungen $^2J(^{13}\text{C}^1\text{H}_{\text{Me}})$ und $^2J(^{13}\text{C}^1\text{H}=\text{CH})$. Ausser diesem ^{13}C -Resonanzsignal und der $^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Resonanz findet man keine weiteren ^{13}C -Resonanzen mit ^{183}W -Satelliten, die auf eine Kopplung $^1J(^{183}\text{W}^{13}\text{C})$ für eine $\text{WC}-\sigma$ -Bindung schließen lassen. Bei -20°C wird das $^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Resonanzsignal für **4b** merklich verbreitert und zeigt damit ein dynamisches Verhalten an, das auch für andere analoge Alkenylketonkomplexe bereits beschrieben wurde [28].

Festkörperstruktur des Allylkomplexes $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)$ (**2b**)

Es gelang vom Allylkomplex **2b** eine Molekülstruktur zu erhalten (Fig. 2). Die Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 5 angegeben.

Das Molekül **2b** ist pseudo-tetraedrisch gebaut. Der Allylligand nimmt *exo*-Position ein. Die $\text{W}-\text{Allyl}$ -Kohlenstoff-Abstände von **2b** (2.33(1), 2.21(1) und 2.33(1) Å) liegen in einem Bereich, der auch bei anderen Wolfram-Allylkomplexen gefunden wurde, wie z. B. in $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{NO})(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)\text{I}$ (2.244(7), 2.329(8) und 2.411(7) Å [29]) und $[\text{Cl}_2\text{W}(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)][\text{NEt}_3]$ (2.33(2), 2.20(2) und 2.35(2) Å [30]).

Ähnlich grosse Metall-Kohlenstoff-Abstände werden auch für den Wolfram-Olefinkomplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})[\text{C}(\text{H})\text{C}=\text{CH}(\text{COMe})]\text{NO}$ (2.213(8) und 2.272(8) Å [31]), den olefinähnlichen Ylidkomplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2[(\text{PMe}_3)\text{HC}=\text{CH}(\text{COMe})]$ (2.206(9)

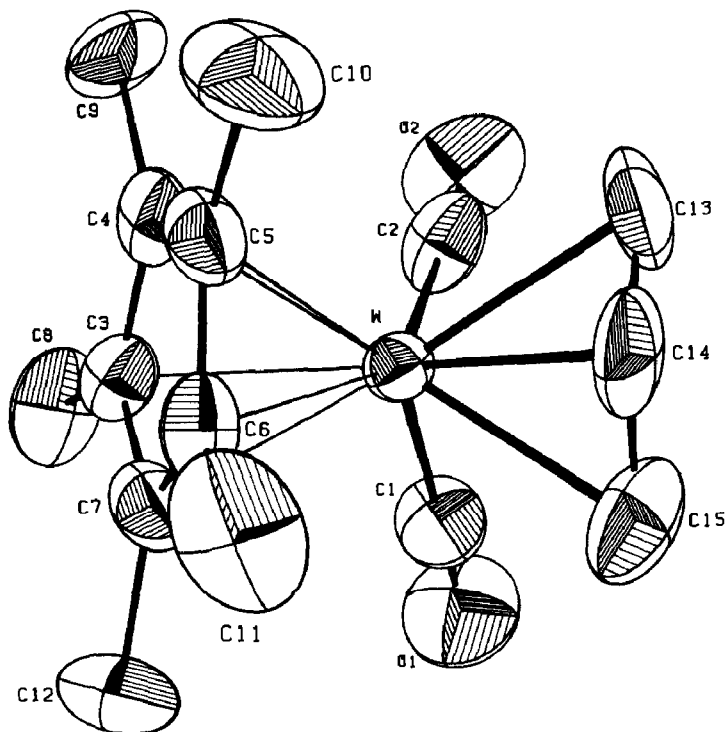


Fig. 2. ORTEP-Darstellung eines Moleküls von $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)$ (**2b**).

Tabelle 5

Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) für $C_5Me_5W(CO)_2(\eta^3-C_3H_5)$ (**2b**)

| | | | |
|----------------------|----------|-----------------|----------|
| W–C(1) | 1.93(1) | W–C(2) | 1.95(1) |
| W–C(3) | 2.30(1) | W–C(4) | 2.30(1) |
| W–C(5) | 2.38(1) | W–C(6) | 2.39(1) |
| W–C(7) | 2.31(1) | W–C(13) | 2.33(1) |
| W–C(14) | 2.21(1) | W–C(15) | 2.33(1) |
| O(1)–C(1) | 1.16(1) | O(2)–C(2) | 1.14(1) |
| C(3)–C(4) | 1.46(1) | C(3)–C(7) | 1.42(1) |
| C(3)–C(8) | 1.52(1) | C(4)–C(5) | 1.38(1) |
| C(4)–C(9) | 1.56(1) | C(5)–C(6) | 1.42(1) |
| C(5)–C(10) | 1.51(1) | C(6)–C(7) | 1.41(1) |
| C(6)–C(11) | 1.49(1) | C(7)–C(12) | 1.52(1) |
| C(13)–C(14) | 1.37(2) | C(14)–C(15) | 1.43(2) |
| Cent ^a –W | 2.00 | | |
| C(1)–W–C(2) | 79.5(5) | C(1)–W–C(13) | 114.2(5) |
| C(2)–W–C(13) | 75.7(5) | C(1)–W–C(14) | 108.7(5) |
| C(2)–W–C(14) | 108.6(5) | C(13)–W–C(14) | 35.0(4) |
| C(1)–W–C(15) | 74.4(5) | C(2)–W–C(15) | 114.1(5) |
| C(13)–W–C(15) | 62.9(5) | C(14)–W–C(15) | 36.5(5) |
| W–C(1)–O(1) | 177 (1) | W–C(2)–O(2) | 176 (1) |
| C(4)–C(3)–C(7) | 105.2(9) | C(4)–C(3)–C(8) | 130 (1) |
| C(7)–C(3)–C(8) | 125 (1) | C(3)–C(4)–C(5) | 109.9(9) |
| C(3)–C(4)–C(9) | 123 (1) | C(5)–C(4)–C(9) | 127 (1) |
| C(4)–C(5)–C(6) | 107 (1) | C(4)–C(5)–C(10) | 128 (1) |
| C(6)–C(5)–C(10) | 125 (1) | C(5)–C(6)–C(7) | 109 (1) |
| C(5)–C(6)–C(11) | 123 (1) | C(7)–C(6)–C(11) | 127 (1) |
| C(3)–C(7)–C(6) | 108.7(9) | C(3)–C(7)–C(12) | 124 (1) |
| C(6)–C(7)–C(12) | 126 (1) | W–C(13)–C(14) | 67.7(6) |
| W–C(14)–C(13) | 77.3(7) | W–C(14)–C(15) | 76.2(7) |
| C(13)–C(14)–C(15) | 121 (1) | W–C(15)–C(14) | 67.3(6) |
| Cent–W–C(1) | 120.6 | Cent–W–C(2) | 120.6 |
| Cent–W–C(13) | 124.6 | Cent–W–C(14) | 113.9 |
| Cent–W–C(15) | 124.9 | | |

^a Cent = Zentrum des C_5Me_5 -Rings.

und 2.279(9) Å [32]) und das η^4 -Alkenylketonkomplekxkation $[C_5Me_5(CO)_2(\eta^4-PhHC=CHCOMe)]^+$ (2.327(8) und 2.318(7) Å [33]) beobachtet und entsprechen typischen Wolfram-Kohlenstoff-Einfachbindungen.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter Schutzgas-Atmosphäre und mit frisch destillierten, wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Zur spektroskopischen Charakterisierung dienten folgende Instrumente: IR: Perkin-Elmer, Modell 983 G; NMR: JEOL FX 90Q und Bruker AC 300; MS: Varian MAT CH7.

Die Darstellung der Hydridkomplexe $Cp'W(CO)_3H$ erfolgte nach einer bekannten Vorschrift (vgl. [34]). Die massenspektroskopische Charakterisierung der Produkte sowie Ausbeute- und Festpunktbestimmungen werden in Tabelle 1 angegeben.

*Darstellung der Allylkomplexe $Cp'W(CO)_2(\eta^3-C_3H_5)$ (**2a,b**) und $Cp'W(CO)_2(\eta^3-C_4H_7)$ (**3a,b**)*

Allgemeine Vorschrift: 0.17 g (0.5 mmol) $C_5H_5W(CO)_3H$ bzw. 0.20 g (0.5 mmol) $C_5Me_5W(CO)_3H$ werden in 150 ml Toluol gelöst und in Gegenwart von Methylacetylen bzw. Dimethylacetylen mit UV-Licht bestrahlt (Hanovia L450W). Der Fortgang der Reaktion wird IR-spektroskopisch verfolgt. Nach 1–4 h (bei $C_5Me_5W(CO)_3H$) ist nahezu alles Ausgangsmaterial umgesetzt. Die orangefarbene Reaktionslösung wird auf wenige ml eingengt und auf eine mit Kieselgel/Pentan präparierte Chromatographiersäule gegeben. Mit einer Pentan/Toluol-Mischung (10/1) kann der jeweilige Allylkomplex als gelbe Zone von der Säule gewaschen werden. Kristallisation aus Pentan bei $-78^\circ C$ liefert analysenreine Produkte. Von **2b** wurde eine Elementaranalyse durchgeführt. Gef.: C, 43.27; H, 4.95; $C_{15}H_{20}O_2W$ (416.17) ber.: C, 43.29; H, 4.84%.

*Darstellung von $C_5Me_5\overline{W(CO)_2[MeC=CHC(O)CH=CHMe]}$ (**4b**)*

Der Komplex **4b** entsteht bei der photoinduzierten Darstellung von **2b** als Nebenprodukt. Nach dem Eluieren von **2b** mit Pentan/Toluol (10/1) kann mit reinem Toluol **4b** als dunkelrote Zone von einer mit Kieselgel/Pentan präparierten Chromatographiersäule gewaschen werden. Kristallisation aus Pentan bei $-78^\circ C$ liefert ein reines Produkt. Gef.: C, 44.70; H, 5.25; $C_{16}H_{22}O_2W$ (430.20) ber.: C, 44.67; H, 5.15%.

*Darstellung von $C_5Me_5W(CO)_2(thf)H$ (**5b**)*

0.20 g (0.5 mmol) $C_5Me_5W(CO)_3H$ werden zusammen mit 0.3 ml Phenylacetylen in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst und 1 h bei Raumtemperatur bestrahlt. Anschließend wird die orange Lösung filtriert und im Vakuum fast ganz zur

Tabelle 6

Ortsparameter der Atome in $C_5Me_5W(CO)_2(\eta^3-C_3H_5)$ (**2b**)

| Atom | x/a | y/b | z/c | B_{eq}^a |
|-------|------------|------------|------------|------------|
| W | 0.49711(4) | 0.43305(3) | 0.24475(3) | 2.01 |
| O(1) | 0.741(1) | 0.4632(9) | 0.4052(8) | 6.05 |
| O(2) | 0.778(1) | 0.4285(9) | 0.1094(7) | 6.15 |
| C(1) | 0.653(1) | 0.452(1) | 0.3426(9) | 3.90 |
| C(2) | 0.677(1) | 0.432(1) | 0.162(1) | 3.74 |
| C(3) | 0.471(1) | 0.2481(8) | 0.2674(8) | 2.64 |
| C(4) | 0.408(1) | 0.2765(9) | 0.1716(8) | 2.89 |
| C(5) | 0.280(1) | 0.3401(9) | 0.1834(8) | 2.98 |
| C(6) | 0.258(1) | 0.3533(8) | 0.2859(8) | 2.84 |
| C(7) | 0.376(1) | 0.3008(9) | 0.3366(7) | 3.02 |
| C(8) | 0.602(1) | 0.172(1) | 0.293(1) | 4.57 |
| C(9) | 0.467(2) | 0.226(1) | 0.0737(8) | 4.91 |
| C(10) | 0.174(2) | 0.382(1) | 0.1043(9) | 4.84 |
| C(11) | 0.123(1) | 0.409(1) | 0.329(1) | 4.66 |
| C(12) | 0.391(2) | 0.288(1) | 0.4475(8) | 4.58 |
| C(13) | 0.465(2) | 0.582(1) | 0.141(1) | 4.52 |
| C(14) | 0.378(2) | 0.5902(9) | 0.224(1) | 3.95 |
| C(15) | 0.447(2) | 0.601(1) | 0.318(1) | 4.55 |

$$^a B_{eq} = 4/3[a^2B_{11} + b^2B_{22} + c^2B_{33} + ab \cos(\gamma)B_{12} + ac \cos(\beta)B_{13} + bc \cos(\alpha)B_{23}].$$

Trockne gebracht. Der ölige Rückstand wird mit wenig Pentan (5–10 ml) aufgenommen, das Produkt bei -78°C zur Kristallisation gebracht und die Kristalle im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt **5b** lagert sich oberhalb von -20°C allmählich in den Zweikernkomplex $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{H}]_2$ [12] um.

Röntgenkristallographie von **2b**

Von einem durch Kristallisation aus Pentan erhaltenem Einkristall wurden bei 20°C auf einem Enraf-Nonius CAD-4 Diffraktometer die Röntgenmessungen durchgeführt (Mo- K_{α} -Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator). Kristallabmessungen: $0.18 \times 0.23 \times 0.50 \text{ mm}$. Kristalldaten für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{W}$ (M 416.17); Raumgruppe $P2_1/n$. Gitterkonstanten: $a = 8.812(2)$, $b = 12.262(3)$, $c = 13.612(8) \text{ \AA}$, $\beta = 90.17(3)^{\circ}$; für $Z = 4$ berechnete Dichte: 1.88 g cm^{-3} , Zellvolumen: 1471 \AA^3 . Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Betrieb; Meßbereich: $2 \leq 2\theta \leq 50^{\circ}$; 2906 unabhängige Reflexe, 2042 Reflexe mit $F_o \geq 5\sigma(F_o)$ zu den weiteren Rechnungen benützt. Benütztes Computerprogramm SHELX [35]. Strukturbestimmung mit Schwertatomtechnik. Die Wasserstoffatome wurden in die Strukturverfeinerung nicht miteinbezogen. Die Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren ergab für $R = 0.036$ und $R_w = 0.043$ [36*].

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 S. Otsuka und A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.*, **14** (1976) 245.
- 2 B.L. Booth und R.G. Hargreaves, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 2766.
- 3 H. Werner, M.A. Esteruelas und H. Otto, *Organometallics*, **5** (1986) 2295.
- 4 M.R. Torres, A. Vegas, A. Santos und J. Ros, *J. Organomet. Chem.*, **309** (1986) 169.
- 5 C. Bianchini, P. Innocenti, D. Masi, A. Meli und M. Sabat, *Organometallics*, **5** (1986) 72.
- 6 H.C. Clark, G. Ferguson, A.B. Goel, E.G. Janzen, H. Ruegger, P.Y. Siew und C.S. Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 6961.
- 7 D.W. Hart, T.F. Blackburn und J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 679.
- 8 G.E. Herberich und W. Barlage, *J. Organomet. Chem.*, **331** (1987) 63.
- 9 G.E. Herberich und W. Barlage, *Organometallics*, **6** (1987) 1924.
- 10 G.E. Herberich, B. Hessner und J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, **254** (1983) 317.
- 11 G.E. Herberich und H. Mayer, *J. Organomet. Chem.*, **347** (1988) 93.
- 12 H.G. Alt, K.A. Mahmoud und A.J. Rest, *Angew. Chem.*, **95** (1983) 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **22** (1983) 544; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 803.
- 13 K.A. Mahmoud, A.J. Rest und H.G. Alt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 187.
- 14 F.Y. Petillon, J.-L. le Quere, F. le Floch-Perennou, J.-E. Guerchais und M.-B. Gomes de Lima, *J. Organomet. Chem.*, **255** (1983) 231.
- 15 R.M. Laine und P.C. Ford, *J. Organomet. Chem.*, **124** (1977) 29.
- 16 W. Beck, H. Brix und F.H. Köhler, *J. Organomet. Chem.*, **121** (1976) 211.
- 17 M. Cousins und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc.*, (1963) 889.
- 18 M.L.H. Green und P.L.I. Nagy, *J. Chem. Soc.*, (1963) 189.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

- 19 M.L.H. Green und A.N. Stear, *J. Organomet. Chem.*, 1 (1964) 230.
- 20 R.B. King und A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1837.
- 21 K.E. Garrett, J.B. Sheridan, D.P. Pourreau, W. Cheng Feng, G.L. Geoffroy, D.L. Staley und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- 22 H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 149.
- 23 S.R. Allen, M. Green, N.C. Norman, K.E. Paddick und A.G. Orpen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 1625.
- 24 M. Green, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 93.
- 25 A. Davison und W.C. Rode, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 2125.
- 26 W.S. Brey, *Pulse Methods in 1D and 2D Liquid Phase NMR*, Academic Press, London, 1988.
- 27 B.E. Mann und B.F. Taylor, *¹³C NMR Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1981.
- 28 H.G. Alt, H.E. Engelhardt, U. Thewalt und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 165.
- 29 T.J. Greenhough, P. Legzdins, D.T. Martin und J. Trotter, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3268.
- 30 M. Boyer, J.C. Daran und Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.*, 190 (1980) 177.
- 31 H.G. Alt, H.I. Hayen, H.-P. Klein und U. Thewalt, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 811; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 809.
- 32 H.G. Alt und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) 235.
- 33 H.G. Alt, G.S. Herrmann und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 237.
- 34 H.G. Alt, H.E. Engelhardt, W. Kläui und A. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 331 (1987) 317.
- 35 SHELX-76 Programmsystem; G.M. Sheldrick, unveröffentlicht.
- 36 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53834 angefordert werden.