

Gehinderte Ligandbewegungen in Übergangsmetallkomplexen

XXXVI *. Photoreaktivität von Tricarbonyl- $\eta^{5:1}$ - (2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram gegenüber konjugierten 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 14. November 1989)

Abstract

The quasi square pyramidal tricarbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-tungsten (**1**) reacts photochemically with 1,3-butadiene (**a**), 2,3-dimethyl-2,4-butadiene (**b**), *E, E*-2,4-hexadiene (**c**), 4-methyl-1,3-pentadiene (**d**), and 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene (**e**). Replacement of one CO ligand by a diene gives the $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-diene})]$ complexes **2a–2e**, replacement of a second CO ligand gives the $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})(\eta^4\text{-diene})]$ complexes **3a**, **3b**, and **3d**. In addition, insertion of the dienes into the tungsten carbon σ -bond yields the chelate complexes $[\text{W}(\eta^{5:3}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_n\text{H}_{2n-2})(\text{CO})_2]$ **4a–4e** ($n = 4, 6, 8$). With the exception of **2b**, the $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-diene})]$ complexes form two rotamers each, which differ according to the orientation of the uncoordinated CC-double bond towards the C_5H_4 -ring. Hindered olefin rotations interconvert the rotamers with barriers of activation of 58 to 73 kJ mol^{-1} . However, no movements of the η^4 -diene ligands are observed for **3a**, **3b**, and **3d**. An X-ray diffraction study of **3a** shows the η^4 -diene ligand to have an unusual orientation towards the C_5H_4 -ring.

Zusammenfassung

Quasi quadratisch pyramidales Tricarbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram (**1**) reagiert photochemisch mit 1,3-Butadien (**a**), 2,3-Dimethyl-2,4-butadien (**b**), *E, E*-2,4-Hexadien (**c**), 4-Methyl-1,3-pentadien (**d**), und 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien (**e**). Der Ersatz eines CO-Liganden durch ein Dien führt zu den $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-dien})]$ Komplexen **2a–2e**, Substitution eines zweiten CO-

* XXXV. Mitteilung siehe Ref. 1.

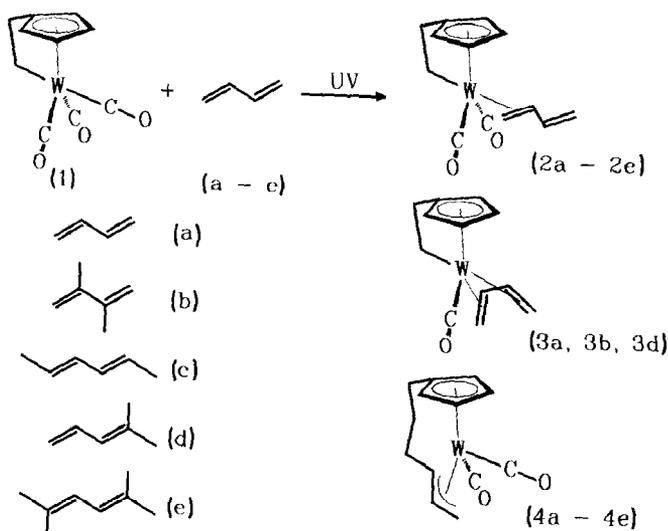
Liganden zu den $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})(\eta^4\text{-dien})]$ Komplexen **3a**, **3b**, and **3d**. Zusätzlich ergibt die Insertion der Diene in die Wolfram–Kohlenstoff- σ -Bindung die Chelat-Komplexe $[\text{W}(\eta^{5:3}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_n\text{H}_{2n-2})(\text{CO})_2]$ **4a–4e** ($n = 4, 6, 8$). Mit Ausnahme von **2b** bilden die $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-dien})]$ Komplexe jeweils zwei Rotamere, die sich in Orientierung der unkoordinierten CC-Doppelbindung relativ zum C_5H_4 -Ring unterscheiden. Gehinderte Olefin-Rotation führt die Rotameren mit Freien Aktivierungsenthalpien von 58 bis 73 kJ mol^{-1} ineinander über. Dagegen wird für die η^4 -Dien-Liganden von **3a**, **3b** und **3d** keine Bewegung beobachtet. Eine Röntgen-Kristallstruktur-Analyse von **3a** zeigt den η^4 -Dien-Ligand in einer ungewöhnlichen Orientierung zum C_5H_4 -Ring.

Die Photo-Reaktivität quasi quadratisch pyramidaler Komplexe des Typs $[\text{M}(\eta^5\text{-L})(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$; $\text{L} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3, \text{C}_5(\text{CH}_3)_5, \text{C}_9\text{H}_7$) gegenüber konjugierten Dienen wird von vielerlei Faktoren beeinflusst [2–7]. Die Art der isolierbaren Produkte hängt nicht nur vom Zentralmetall, dem η^5 -koordinierten Liganden und vom Dien, sondern auch von der Reaktionstemperatur ab. Für den mit den genannten Komplexen verwandten Chelatkomplex $[\text{Mo}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_3]$ [8,9] wurde ein verhältnismässig einfaches Reaktionsmuster beobachtet. $[\text{Mo}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_3]$ reagiert photochemisch mit 1,3-Butadien, 2-Methyl-1,3-butadien bzw. *E*-1,3-Pentadien unter Substitution eines bzw. zweier CO-Liganden zu $[\text{Mo}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-dien})]$ und $[\text{Mo}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})(\eta^4\text{-dien})]$ [10]. Daneben beobachtet man CO-Abspaltung und Insertion der Diene in die Molybdän–C- σ -Bindung zu den Chelatkomplexen $[\text{Mo}(\eta^{5:3}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_n\text{H}_{2n-2})(\text{CO})_2]$ ($n = 4, 5$) [10]. Im folgenden wird über die Reaktivität von $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_3]$ [11] gegenüber acyclischen 1,3-Dienen und die NMR-spektroskopischen Eigenschaften der Reaktionsprodukte berichtet. Neben dem Koordinationsverhalten von 1,3-Butadien wurde vor allem der sterische Effekt einiger methylsubstituierter 1,3-Butadien-Derivative auf das Reaktionsverhalten gegenüber $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_3]$ untersucht.

Präparative Ergebnisse

$[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_3]$ (**1**) wurde mit 1,3-Butadien (**a**), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**b**), *E, E*-2,4-Hexadien (**c**), 4-Methyl-1,3-pentadien (**d**) sowie 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien (**e**) bei 223 K in *n*-Pentan photochemisch umgesetzt. Bereits nach kurzer Reaktionsdauer erscheinen die typischen $\nu(\text{CO})$ -Banden von Dicarboxyl-Komplexen mit transoiden CO-Liganden (**2a–2e**), deren Intensität mit fortgesetzter Photolyse rasch zunimmt. Zusätzlich tauchen jeweils zwei weitere $\nu(\text{CO})$ -Banden von Dicarboxyl-Komplexen mit cisoiden CO-Liganden auf (**4a–4e**). Bei Verwendung der Diene **a**, **b**, **d** wird zusätzlich eine CO-Bande eines Monocarboxyl-Komplexes (**3a**, **3b**, **3d**) beobachtet. Die Intensitätszunahme der $\nu(\text{CO})$ -Banden von **3a**, **3b**, **3d** sowie **4a–4e** wird von einer Abnahme der Intensität der $\nu(\text{CO})$ -Banden von **2a–2e** begleitet.

Der Anteil der Dicarboxyl-Komplexe **4a–4e** im Reaktionsgemisch kann durch erschöpfende Photolyse geringfügig erhöht werden. Da jedoch durch lichtinduzierte Zersetzung die Gesamtausbeute der Produkte abnimmt, ist diese Verschiebung der Produktverhältnisse präparativ nutzlos.



Die Reaktionsgemische wurden an Al_2O_3 mit n-Pentan bzw. n-Pentan/Ether in die Komponenten aufgetrennt. Neben geringen Mengen an Ausgangskomplex **1** werden zwei bzw. drei Produkte in vergleichbaren Ausbeuten erhalten. Ein leichtes Überwiegen von **2a-2e** ist jedoch festzustellen. Die Verbindungen **2a-2e** fallen als gelbbraunliche bzw. grüngelbe Kristalle oder Pulver aus n-Pentan an.

Die in unpolaren Solventien relativ schwerlöslichen Dicarboxyl-Komplexe **4a, 4b** kristallisieren aus Pentan/Ether in Form gelber Kristalle oder orangebrauner (**4c**) bzw. grünlichbrauner Pulver (**4d**). Verbindung **4e** entzieht sich infolge rascher Zersetzung der Isolierung.

Komplexe mit η^4 -Dien-Liganden werden lediglich bei den Umsetzungen von **1** mit 1,3-Butadien (**a**), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**b**) und 4-Methyl-1,3-pentadien (**d**) isoliert. Die gelbbraunen Komplexe **3a, 3b** und **3d** werden aus n-Pentan bei 253 K umkristallisiert.

Die $^1\text{H-NMR}$ -chemischen Verschiebungen der Komplexe **2a-2e**, **3a, 3b, 3d** und **4a-4e** sind in Tab. 1a-1e zusammengefasst. In den Spektren von **2a-2e** und **3a, 3b, 3d** erscheinen die typischen Signale des $\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$ -Chelatliganden. Die je vier Protonen des Fünfringes und der Ethylengruppe erscheinen als isolierte ABMN-Spinsysteme. Für die Ringprotonen werden eng aufgesplante Doppeltripletts zwischen 3.39–5.77 (**2a-2e**) bzw. 3.15–5.22 ppm (**3a, 3b, 3d**) erhalten. Die weit aufgesplante Multipletts der Ethylengruppe treten in zwei Bereichen auf: Zwischen -1.16 – 0.60 (**2a-2e**) bzw. -1.72 – -0.16 ppm (**3a, 3b, 3d**) die dem Wolfram, zwischen 2.47–3.20 (**2a-2e**) bzw. 2.43–2.83 ppm (**3a, 3b, 3d**) die dem Fünfring benachbarten Methylenprotonen. Die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen äquivalenter Protonen beweisen die Chiralität der untersuchten Komplexe.

Bei mässig niedrigen Temperaturen enthalten die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2a, 2c, 2d** und **2e** Signalsätze zweier unterschiedlicher Isomere. Die Populationen dieser Isomere betragen 50/50, 85/15, 55/45 und 80/20.

(Fortsetzung siehe S. 181)

Tabelle 1a

¹H-NMR-chemische Verschiebungen in δ ppm rel. TMS (1. Datenzeile) und ¹H-¹H-Kopplungskonstanten in Hz (2. bis 3. Datenzeile) der η^2 -Dien-Liganden von **2a-2e**

Komplex	1E	1Z	2	3	4E	4Z	Solvens	T (K)
2a	1.72	1.58	2.70	5.30	4.87	5.05	C ₇ D ₈	273
	4.8	11.1	9.5	9.8	16.5	2.0		
2a'	1.85	8.5	2.95	4.92	4.47	5.12		
	4.7	11.8	9.8	9.6	16.8	1.8		
2b	1.54	2.24	1.86 ^a	1.93 ^a	4.21	3.98	C ₇ D ₈	263
2c	0.99 ^a	0.85	3.31	4.38	1.42 ^a	0.97	C ₇ D ₈	263
	6.2	8.1	5.0		1.42 ^a	6.5		
2c'	1.69 ^a	1.94	- ^b	- ^b	9.0	1.95	C ₇ D ₈	263
	6.5	6.6			- ^{a,b}			
2d	1.78	1.71	2.93	4.82	9.5	1.89 ^a	C ₇ D ₈	253
	4.5	11.5	9.9	0.9	1.94 ^a			
2d'	1.97	8.5	3.44	4.33	1.1	2.00 ^a	C ₇ D ₈	253
	4.5	11.5	10.0	1.0	1.67 ^a			
2e	1.59 ^a	10.0	2.89	5.76	1.1	1.98 ^a	C ₇ D ₈	253
		1.75 ^a			1.98 ^a			
2e'	1.65 ^a	- ^{a,b}	3.51	- ^b	1.1	1.94 ^a	C ₇ D ₈	253
			9.9		1.91 ^b			
					1.3			

^a Methylgruppe, ^b Signal nicht genau lokalisierbar.

Tabelle 1b

¹H-NMR-chemische Verschiebungen in δ ppm rel. TMS der η⁵:1-C₃H₄C₂H₄-Liganden von **2a-2e**

	2', 2''	1', 1''	2, 5	3, 4	Solvens	T (K)
2a	2.60 2.59	0.20 0.01	5.02 5.02	3.84 3.83	C ₇ D ₈	293
2a'	2.69 2.51	0.15 -0.21	4.97 4.93	4.32 3.81	C ₇ D ₈	293
2b	2.79 2.47	0.20 -0.10	5.07 5.02	4.31 3.39	C ₇ D ₈	263
2c	2.71 2.57	-0.57 -1.16	4.66 4.00	4.92 3.91	C ₇ D ₈	263
2c'	2.57 2.56	0.60 -0.09	5.06 4.93	4.47 4.01	C ₇ D ₈	263
2d	2.61 2.60	0.24 0.03	5.05 5.01	3.84 3.78	C ₇ D ₈	253
2d'	2.68 2.47	0.13 -0.09	5.05 5.01	4.29 4.05	C ₇ D ₈	253
2e	2.58 2.58	0.60 -0.30	5.11 4.81	5.03 3.72	C ₇ D ₈	253
2e'	2.64 2.50	0.35 -0.17	5.16 5.05	4.24 4.02	C ₇ D ₈	253

Tabelle 1c

¹H-NMR-chemische Verschiebungen in δ ppm rel. TMS (1. Datenzeile) und ¹H-¹H-Kopplungskonstanten in Hz (2. bis 4. Datenzeile) der η⁴-Dien-Liganden von **3a, 3b** und **3d**.

Komplex	1E	1Z	2	3	4Z	4E	Solvens	T (K)
3a	1.02	0.55	3.70	4.44	0.26	1.44	C ₆ D ₆	293
		3.7	9.1	4.7	7.1	2.2		
		7.8	1.0	0.9	6.5			
3b	0.93	0.56	1.83 ^a	2.03 ^a	2.0	1.34	C ₇ D ₈	263
		3.6	4.03	4.86	8.2	2.1		
3d	1.44 ^a	1.22 ^a	4.03	4.86	1.68	1.34	CD ₂ Cl ₂	273
					8.2	2.5		
					7.9			
					2.0			

^a Methylgruppe. ^b Signal nicht genau lokalisierbar.

Tabelle 1d

¹H-NMR-chemische Verschiebungen in δ ppm rel. TMS (1. Datenzeile) und ¹H-¹H-Kopplungskonstanten in Hz (2. bis 4. Datenzeile) des η^{5:1}-C₅H₄C₂H₄-Liganden von **3a**, **3b** und **3d**.

Komplex	2', 2''	1', 1''	2, 5	3, 4	Solvens	T (K)
3a	2.43	-0.18	4.20	3.40	C ₆ D ₆	293
	10.4	16.5	4.66	4.54		
3b	2.58	-0.16	3.77	4.83	C ₇ D ₈	263
	11.5	7.9	4.60	3.15		
3d	2.49	-0.26	5.04	4.83	CD ₂ Cl ₂	273
	12.1	7.5	5.22	4.83		
		11.9				
		6.9				

Tabelle 1e

¹H-NMR-chemische Verschiebungen in δ ppm rel. TMS bei 283 K von **4a-4d**

Komplex	1Z	1E	2	3	4, 4'	5, 5'	6, 6'	2, 5	3, 4	Solvens
4a	1.14	2.89	3.53	1.96	1.43	1.70	2.31	5.28	5.05	CD ₂ Cl ₂
	1.98	2.60	1.93 ^a	2.38 ^a	1.25	1.7	2.61	5.65	5.05	
4b					- ^b	- ^b	- ^b	4.69	4.46	C ₇ D ₈
					- ^b	- ^b	- ^b	4.65	4.09	
4c	1.80	3.45 ^a	1.67	2.33	1.92 ^a	- ^b	- ^b	6.64	5.13	CD ₂ Cl ₂
					- ^b	- ^b	- ^b	5.13	5.01	
4d	1.40 ^a	1.62 ^a	2.92	2.12	2.63	- ^b	- ^b	5.00	4.45	C ₇ D ₈
					2.39	- ^b	- ^b	4.04	4.35	

^a Methylgruppe. ^b Signal nicht genau lokalisierbar.

Die Isomeren unterscheiden sich vor allem durch die Resonanzen der Dien-Liganden. Das Tieftemperaturgrenzspektrum von **2a** wird bei 273 K erhalten, d.h. um 40 K höher als für die homologe Molybdänverbindung $[\text{Mo}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)]$ [10]. Zu höheren Feldern verschoben sind zwei Doppeltripletts (2.70; 2.95 ppm) und vier Doppeldoublets (1.72, 1.58; 1.85, 1.51 ppm), die H(2) sowie H(1*E*), H(1*Z*) des η^2 -1,3-Butadien-Liganden der beiden Isomeren zuzuordnen sind. Bei 5.30, 4.87, 5.05 bzw. 4.92, 4.47, 5.12 ppm werden die teilweise komplex verschachtelten Signale von H(3), H(4*E*) und H(4*Z*) gefunden. Erhöht man die Messtemperatur, so setzt Bandenverbreiterung ein. Der Prozess der Signalausmittelung ist selbst bei 373 K noch nicht abgeschlossen, doch ist die paarweise Koaleszenz der Signale von H(1*Z*), H(1*E*) und H(2) der beiden Isomeren gut erkennbar.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **2b** ist temperaturunabhängig. Sechs Signale für den η^2 -2,3-Dimethyl-1,3-butadien-Liganden zeigen nur ein bevorzugtes Rotamer an. Die Signale der Methylenprotonen an der koordinierten Doppelbindung sind erwartungsgemäss gegenüber denen an der nicht koordinierten hochfeldverschoben (2.24, 1.54 ppm gegenüber 4.21, 3.98 ppm). Weiterhin nehmen die geminalen Kopplungen aufgrund des höheren *s*-Charakters durch die Koordination zu (4.9 gegenüber 2.0 Hz).

Der η^2 -2,5-Dimethyl-2,4-hexadien-Komplex **2e** weist bei 253 K zwei Signalsätze auf, die das Vorliegen von zwei Rotameren mit dem Populationsverhältnis von 80/20 beweisen. Zwei Doublets bei 3.16 und 5.52 ppm (CD_2Cl_2) sind H(2) und H(3) des Hauptisomeren zuzuordnen. Die 3J -Kopplung von 10.1 Hz deutet auf eine *s-trans*-Konformation. Die entsprechenden Doublets des anderen Isomeren erscheinen bei 3.38 und 5.19 ppm (CD_2Cl_2). Nimmt man an, dass Protonen in räumlicher Nähe des Cyclopentadienylringes eine Hochfeldverschiebung erfahren [12], so ist im bevorzugten Isomeren die nicht koordinierte 2-Methylpropenyl-Gruppe vom Fünfring abgewandt. Verbindung **2e** ist nur sehr begrenzt thermisch belastbar. Das Hochtemperaturgrenzspektrum kann nicht erreicht werden, da bereits bei 313 K innerhalb kurzer Zeit vollständige Zersetzung eintritt.

Der η^2 -4-Methyl-1,3-pentadien-Komplex **2d** bildet ebenfalls zwei Rotamere mit den Populationen 55/45. Die Signale von H(1*E*), H(1*Z*) und H(2) liegen bei 1.78, 1.71, 2.93 bzw. 1.97, 1.61, 3.44 ppm. Die vicinale Kopplung $^3J(23)$ mit 9.9 und 10.0 Hz spricht für *s-trans*-Konformation. Im schwächer populierte Rotameren ist die 2-Methylpropenyl-Gruppe dem Fünfring zugewandt.

Im *E,E*-2,4-Hexadien-Komplex **2c** überwiegt mit 85/15 ein Rotamer. Die Mehrzahl der Signale der weniger bevorzugten Form ist nicht genau zu lokalisieren. Bemerkenswert ist die vicinale Kopplung $^3J(23)$ im überwiegenden Isomeren mit 5.0 Hz, die einer *s-cis*-Konformation entspricht.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der η^4 -Dien-Komplexe **3a**, **3b** und **3d** zeigen nur Signale je eines Isomeren. Für den η^4 -Butadien-Komplex **3a** beobachtet man in Benzol-*d*₆ für jedes Proton ein eigenes Signal, was die C(1)-Symmetrie von **3a** anzeigt. Die Signale von H(2) und H(3) des Butadien-Liganden sind mit 3.70, 4.44 ppm gegenüber den Multipletts von H(1*E*), H(1*Z*), H(4*E*), H(4*Z*) bei 1.02, 0.55, 1.44, 0.26 ppm zu tieferem Feld verschoben. Die Kopplung $^3J(23)$ von 4.7 Hz spricht für einen *s-cis*-1,3-Butadien-Liganden. Die geminalen Kopplungen $^2J(1Z1E)$ und $^2J(4Z4E)$ unterscheiden sich deutlich voneinander. Geht man davon aus, dass die grössere Kopplung auf einer Zunahme des *s*-Charakters von C(1) als Folge des *trans*-

Donoreffektes der Wolfram–Kohlenstoff- σ -Bindung beruht, so können auf dieser Basis die Signale des Dien-Liganden den einzelnen stereochemischen Positionen zugeordnet werden.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der η^4 -2,3-Dimethyl-1,3-butadien- und η^4 -4-Methyl-1,3-pentadien-Komplexe **3b** bzw. **3d** werden durch die Methyl-Substituenten vereinfacht. Bei **3b** differieren die chemischen Verschiebungen der Dubletts von H(1Z), H(1E), H(4E) und H(4Z) nur wenig von denen der entsprechenden Multipletts des η^4 -1,3-Butadien-Komplexes **3a**. Ein Vergleich der geminalen Kopplungskonstanten von **3a**, **3b** und **3d** ergibt, dass in **3d** C(1), C(2) transoid zum CO-Liganden, C(3), C(4) transoid zur Wolfram–Kohlenstoff- σ -Bindung stehen.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4a–4d** weisen ebenfalls zwischen 4.04–6.64 ppm die typischen eng aufgespaltenen Doppeltripletts von η^5 - C_5H_4 -Gruppen auf. Für **4a** werden weitere acht Signale einfacher und eines doppelter Intensität erhalten, die unmittelbar oder mittelbar durch Spin/Spin-Wechselwirkungen miteinander verknüpft sind. Aus den Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen folgt, dass die zehn Protonen einer 2-Hexen-1,6-diyl-Gruppe angehören, die über C(1)–C(3) an das Wolframatom und über C(6) an den C_5H_4 -Ring gebunden ist.

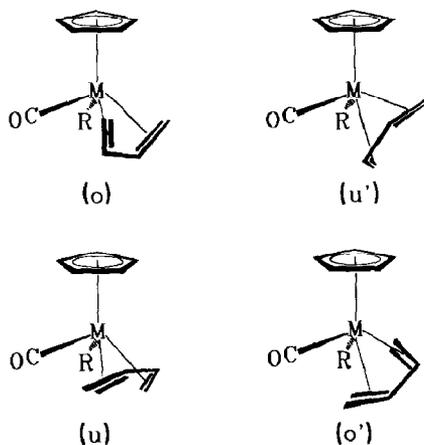
Die Komplexe **4b–4d** sind methylsubstituierte Derivate des Grundkörpers **4a**. Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren können die Positionen der Methylgruppen gefolgert werden. In **4b** sind diese an C(2), C(3), in **4c** an C(1), C(4) und in **4d** an C(1) gebunden.

*Stereochemie von $[\text{M}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})(\text{R})(\eta^4\text{-dien})]$ -Komplexen, Kristall- und Molekülstruktur von $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$ (**3a**)*

Komplexe des Typs $[\text{M}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})(\text{R})(\eta^4\text{-dien})]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5, \dots$; $\text{R} = \text{CH}_3, \dots$), zu denen auch **3a–3d** zu rechnen sind, können als quasi quadratisch pyramidal angesehen werden, wenn man die Mitte des Fünfrings (MCp) als Spitze und den Dien- sowie den CO-Liganden und R als Basis wählt. Bei Betrachtung der Stereochemie ist die Chiralität solcher Komplexe zu beachten, die man entsprechend der Priorität der Liganden $\text{Cp} > \text{dien} > \text{CO} > \text{R}$ mit *R* und *S* charakterisieren kann.

Durch Drehung des Dien-Liganden um die Koordinationsachse lassen sich Rotamere erzeugen, von denen vier besondere Orientierungen besitzen. Für deren stereochemische Kennzeichnung wird die relative Position von C(1), C(4) des Dienliganden zu den Liganden höchster (Fünfring) und zweithöchster Priorität (CO) verwendet. Betrachtet man das *R*-Enantiomer und den Diederwinkel $\alpha = \text{M14-MBu-M-MCp}$ (MBu ist der Schwerpunkt der Dien-C-Atome C(1)–C(4), M14 ist die Mitte von C(1)–C(4)), so ist im *o*-Rotamer $\alpha = 0^\circ$, d.h. C(1), C(4) sind dem Fünfring zugewandt (oben). Im Rotamer *u'* mit $\alpha = 90^\circ$ sind C(1), C(4) vom CO-Liganden abgewandt (unten). Entsprechend ist im *u*- and *o'*-Rotamer $\alpha = 180^\circ$ bzw. 270° . Durch die Drehung des Dien-Liganden ändert sich die Koordinationsgeometrie von quasi quadratisch pyramidal (*o*) über quasi trigonal bipyramidal (*u'*), quasi quadratisch pyramidal (*u*) zu quasi trigonal bipyramidal (*o'*).

In diesem Zusammenhang ist ein Vergleich der Stereochemie von $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$ (**3a**) und $[\text{Mo}\{\eta^{5:1}\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5\}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$ [**6**] aufschlussreich. $[\text{Mo}\{\eta^{5:1}\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5\}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$ ist in guter Näherung quasi quadratisch pyramidal. Die vier basalen C-Atome C(1), C(4), C(5), C(6) sind von der Ringmitte 350(11) ppm entfernt, die Kantenlänge der Basis beträgt 293(14)



pm, die ausgemittelten Winkel $\text{MCp-Mo-C}(n) = 112(3)$, $\text{C}(m)\text{-Mo-C}(n) = 82(4)$ (cisoid), bzw. $136(3)^\circ$ (transoid). Der Torsionswinkel $\text{M14-MBu-Mo-MCp} = -5.5^\circ$ entspricht in guter Näherung einem o-Rotamer. Die durch $\text{Mo}(1)$ und MBu

Tabelle 2

Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren der Atome von $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$ (3a)

Atom	x	y	z	B_{eq}
W(1)	0.7439(1)	0.7460(1)	0.8751(1)	2.0(1)
C(1)	1.0005(7)	0.7646(5)	1.1182(10)	3.5(1)
C(2)	0.8540(7)	0.8547(5)	1.1633(9)	3.4(1)
C(3)	0.7608(7)	0.9393(5)	1.0009(10)	3.4(1)
C(4)	0.8321(7)	0.9247(5)	0.8080(10)	3.4(1)
C(1')	0.4810(6)	0.6740(5)	0.7905(9)	3.0(1)
C(2')	0.6235(7)	0.5737(5)	0.7646(10)	3.4(1)
C(3')	0.7351(7)	0.5489(5)	0.9717(10)	3.4(1)
C(4')	0.6547(7)	0.6354(5)	1.1207(9)	3.5(1)
C(5')	0.4999(7)	0.7113(5)	1.0090(10)	3.4(1)
C(1'')	0.5234(7)	0.8347(5)	0.6087(9)	3.1(1)
C(2'')	0.3846(7)	0.7562(5)	0.6084(11)	3.8(1)
C(5)	0.9207(7)	0.6772(5)	0.6908(8)	2.7(1)
O(5)	1.0307(5)	0.6299(4)	0.5918(7)	4.4(1)
H(11)	1.0927(66)	0.7732(45)	1.0333(87)	4.0
H(12)	1.0474(67)	0.6792(46)	1.2178(87)	4.0
H(2)	0.8047(67)	0.8653(46)	1.3052(89)	4.0
H(3)	0.6558(65)	0.9896(46)	1.0225(87)	4.0
H(41)	0.9621(66)	0.9149(46)	0.8379(87)	4.0
H(42)	0.7627(65)	0.9718(46)	0.6571(88)	4.0
H(2')	0.6328(66)	0.5375(46)	0.6139(88)	4.0
H(3')	0.8459(65)	0.4786(45)	0.9993(87)	4.0
H(4')	0.6909(66)	0.6471(46)	1.2527(88)	4.0
H(5')	0.4225(67)	0.7687(46)	1.0685(88)	4.0
H(11'')	0.5817(67)	0.8296(46)	0.4389(88)	4.0
H(12'')	0.4798(66)	0.9142(45)	0.6266(88)	4.0
H(21'')	0.3662(67)	0.6957(46)	0.4726(89)	4.0
H(22'')	0.2831(68)	0.7973(48)	0.6438(86)	4.0

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) von $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$ (**3a**)^a

W(1)–C(1)	233.5(7)	W(1)–C(5)	195.0(8)
W(1)–C(2)	224.1(7)	C(1)–C(2)	139.5(9)
W(1)–C(3)	222.6(6)	C(2)–C(3)	142.2(10)
W(1)–C(4)	229.9(7)	C(3)–C(4)	140.8(14)
W(1)–MBu	190.6(7)	C(1')–C(2')	140.6(8)
W(1)–C(1')	231.7(6)	C(2')–C(3')	144.5(12)
W(1)–C(2')	229.4(6)	C(3')–C(4')	141.0(11)
W(1)–C(3')	230.3(6)	C(4')–C(5')	141.5(9)
W(1)–C(4')	231.7(8)	C(5')–C(1')	139.8(13)
W(1)–C(5')	232.6(9)	C(1')–C(2'')	150.0(11)
W(1)–MCp	197.4(7)	C(1'')–C(2'')	152.1(10)
W(1)–C(1'')	228.7(7)	C(5)–O(5)	115.8(9)
MCp–W(1)–C(1'')	90.8(5)	C(5)–W(1)–C(3)	112.4(5)
MCp–W(1)–C(1)	119.5(5)	C(5)–W(1)–C(4)	79.3(5)
MCp–W(1)–C(2)	116.0(5)	C(5)–W(1)–MBu	96.9(5)
MCp–W(1)–C(3)	132.6(5)	C(1)–C(2)–C(3)	118.9(11)
MCp–W(1)–C(4)	162.6(5)	C(2)–C(3)–C(4)	114.9(11)
MCp–W(1)–MBu	139.9(5)	W(1)–C(5)–O(5)	175.2(10)
MCp–W(1)–C(5)	114.8(5)	W(1)–C(1'')–C(2'')	101.6(8)
C(1'')–W(1)–C(1)	147.6(4)	C(1')–C(2'')–C(1'')	98.0(10)
C(1'')–W(1)–C(2)	123.3(4)	C(2'')–C(1')–C(2')	122.2(11)
C(1'')–W(1)–C(3)	87.5(5)	C(2'')–C(1')–C(5')	125.1(11)
C(1'')–W(1)–C(4)	76.9(4)	C(1')–C(2')–C(3')	108.9(11)
C(1'')–W(1)–MBu	109.8(5)	C(2')–C(3')–C(4')	106.0(11)
C(1'')–W(1)–C(5)	97.0(5)	C(3')–C(4')–C(5')	108.6(11)
C(5)–W(1)–C(1)	81.0(5)	C(4')–C(5')–C(1')	109.0(11)
C(5)–W(1)–C(2)	112.3(5)	C(5')–C(1')–C(2')	107.5(11)

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

verlaufende Koordinationsachse schneidet die von C(1)–C(4) aufgespannte Ebene mit 74.0° .

η^4 -1,3-Butadien-carbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram (**3a**) kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellkonstanten a 780.6(2), b 1094.5(3), c 630.0(2) pm; α 94.31(3), β 100.10(3), γ 77.51(2) $^{\circ}$. Die Ortskoordinaten sind in Tab. 2, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel in Tab. 3 zusammengefasst. Eine Projektion der Molekülstruktur ist in Fig. 1 dargestellt.

Der Schwerpunkt des praktisch planaren η^5 -Cyclopentadiendiyl-Ringes MCp ist 199.2 pm vom Zentralatom entfernt. Auffällig ist die Abwinkelung der Bindung C(1')–C(2'') aus der Ebene des fünfgliedrigen Ringes um 20.8° . Diese spiegelt, wie die Bindungswinkel C(1'')–C(2'')–C(1') = 97.7, W–C(1'')–C(2'') = 101.4 $^{\circ}$ der Ethylengruppe, die Spannung im $\eta^{5:1}$ -C₅H₄C₂H₄–W-Chelatring wider. Die Ebene des Fünfrings wird von der Koordinationsachse mit 88° geschnitten, d.h. der Fünfring ist trotz der erheblichen Chelatringspannung nicht aus der zentrosymmetrischen Anordnung abgekippt. Der 1,3-Butadien-Ligand ist, atypisch für $[\text{M}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})(\text{R})(\eta^4\text{-dien})]$ -Komplexe, nicht o-orientiert. Vielmehr sind C(1), C(4) vom Fünfring abgewandt. An den gegenüber W–C(3) (221.5 ppm), W–C(4) (230.2 pm) durchaus significant verlängerten Abständen W–C(2) (223.3 ppm), W–C(1) (232.4

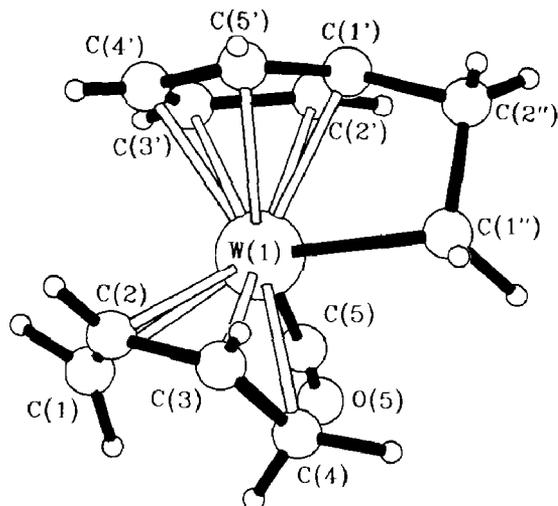


Fig. 1. Molekülstruktur von η^4 -1,3-Butadien-carbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram (3a)

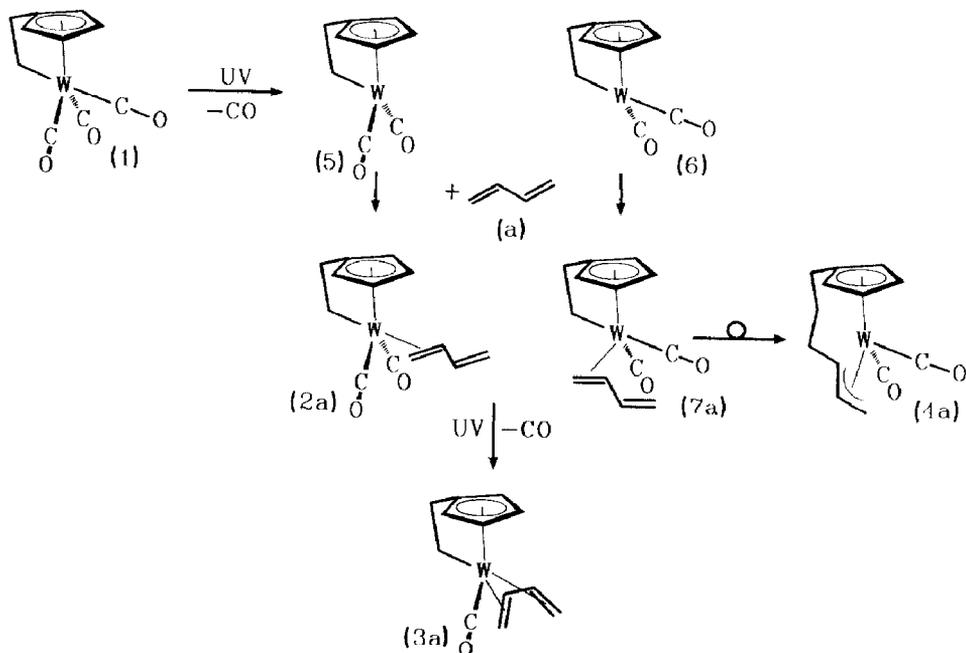
pm) ist, ebenso wie an den Distanzen C(1)–C(2) (138.1 pm) und C(3)–C(4) (142.2 pm), der Einfluss der transoiden σ -Donor-Alkylgruppe zu erkennen. Die Koordinationsachse schneidet die Ebene des Butadienliganden mit 78.8° .

Die Koordinationssphäre von $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$ weicht deutlich von einem quasi quadratisch pyramidalen Aufbau ab, wenn man analog zu $[\text{Mo}\{\eta^{5:1}\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5\}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$ C(1), C(4), C(1''), C(5) als Basis und die Ringmitte MCp als Spitze betrachtet. Die mittlere Entfernung der vier C-Atome von MCp beträgt 357(45) pm, die Kantenlänge der Basis 288(18) pm. Die ausgemittelten Winkel $\text{MCp-W-C}(n) = 122(26)$, $\text{C}(m)\text{-W-C}(n) = 82(10)$, bzw. $114(33)^\circ$. Vor allem am Winkel $\text{MCp-W-C}(4) = 162.7^\circ$ ist die Verzerrung hin zu quasi trigonal bipyramidal zu erkennen, mit MCp und C(4) als den beiden Spitzen, C(1''), C(5) und C(1) als Basis. Diese Verzerrung ist die direkte Folge der ungewöhnlichen Orientierung des Dien-Liganden relativ zum Fünfring. Der Diederwinkel M14–MBu–W–MCp beträgt 140.9° . Die Orientierung liegt zwischen u (180°) und u' (90°) mit einer leichten Präferenz zu u.

Bewirkt wird die ungewöhnliche Orientierung des Dien-Liganden in 3a durch die Chelatringsspannung. Da der Fünfring nicht abgekippt ist, wirkt sich diese weitgehend auf die basalen Positionen aus. C(1'') wird aus der basalen Ebene in Richtung der Spitze gezogen. Transoid zu C(1'') wird ein grosser Koordinationsraum zu Lasten des Platzangebotes cisoid zu C(1'') erzeugt. C(3), C(4) des Butadien-Liganden werden daher aus der Basis der quasi quadratischen Pyramide von MCp weggedrückt. Der Ligand kann weder die normale o- noch eine echte u-Orientierung zum Fünfring einnehmen.

Diskussion

$[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_3]$ (1) reagiert bei UV-Bestrahlung mit überschüssigem 1,3-Butadien (a) wie der homologe Molybdän-Komplex [10] zu drei Produkten: $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-butadien})]$ (2a), $[\text{W}\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})(\eta^4\text{-butadien})]$ (3a) und $[\text{W}(\eta^{5:3}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_4\text{H}_6)(\text{CO})_2]$ (4a). In 2a und 3a sind ein

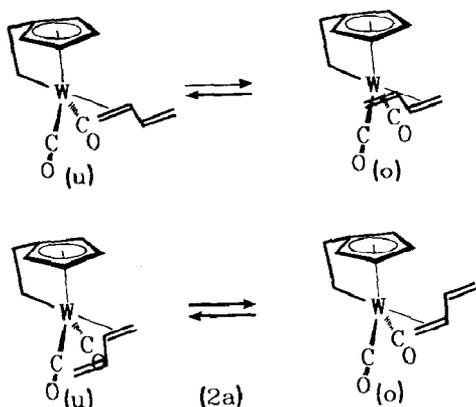


bzw. zwei CO-Liganden durch Butadien substituiert, in **4a** ist das Butadien in die W-C- σ -Bindung eingeschoben und über drei C-Atome an das Wolfram koordiniert.

Die Entstehung dieser Komplexe wird durch die photochemische Abspaltung eines CO-Liganden transoid oder cisoid zur W-C- σ -Bindung eingeleitet. Denkbare Intermediate sind die 16-Elektronen-Komplexfragmente **5** bzw. **6**, die mit 1,3-Butadien zwei unterschiedliche η^2 -Butadien-Komplexe **2a** und **7a** ergeben. Isoliert wird allerdings nur **2a**, mit dem Dien transoid zur W-C- σ -Bindung. Für das hypothetische **7a** sind Folgereaktionen zu **4a** bzw. **3a** naheliegend: Zum einen die Einschlebung des Butadiens in die W-C- σ -Bindung unter Ausbildung des 6-Cyclopentadiendiyl-2-hexen-1-yl-Chelatliganden, zum anderen der Ersatz eines zweiten CO-Liganden durch die freie CC-Doppelbindung. Komplex **3a** entsteht auch aus **2a** nach längerer Bestrahlung. Dagegen ist die Umlagerung von **2a** in **4a** aus sterischen Gründen weniger wahrscheinlich.

Vergleichbar wie 1,3-Butadien (**a**) reagieren auch 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**b**) und 4-Methyl-1,3-pentadien (**d**) mit **1** zu jeweils drei Komplexen. Dagegen fehlen bei Einsatz von *E, E*-2,4-Hexadien (**c**) und 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien (**d**) Komplexe mit η^4 -koordiniertem Dien-Liganden in den Reaktionsgemischen.

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Stereochemie von **3a** und von $[\text{Mo}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})(\eta^4\text{-}E\text{-1,3-pentadien})]$ (**10**). Obwohl für letzteres zwei diastereomere Formen denkbar sind, ist der $\eta^4\text{-}E\text{-1,3-Pentadien}$ -Ligand ausschliesslich mit der unsubstituierten C=C-Bindung transoid zum CO-Liganden, mit der methylsubstituierten C=C-Bindung transoid zur Ethylengruppe angeordnet. In dieser Anordnung wird die sterische Wechselwirkung der 4*E*-ständigen Methylgruppe mit der benachbarten Mo-CH₂-Einheit vermieden. Entsprechend bilden die Diene **c** und **e**, die in den 1*E*- bzw. 4*E*-Positionen Methylgruppen tragen, keine Komplexe mit η^4 -koordinierten Dien-Liganden.



Die $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-dien})]$ -Komplexe **2a–2e** sind wegen der unsymmetrischen Substituentenverteilung an der koordinierten CC-Doppelbindung des Dienliganden chiral, liegen also als Enantiomerenpaare vor. Mit Ausnahme von **2b** bilden sie jeweils zwei Rotamere, die sich bei etwa paralleler Ausrichtung der koordinierten CC-Doppelbindung zur C_5H_4 -Ringebene in der Orientierung der freien CC-Doppelbindung unterscheiden. Diese kann zum Ring hin- (o) oder vom Ring abgewandt sein (u). Die Rotation um C(2)–C(3) dürfte wie im freien 1,3-Butadien nur wenig gehindert sein [13].

Die Rotameren o- und u-**2a** liegen in gleicher Population vor. Aus der vicinalen Kopplungskonstante $J(23)$ folgt eine Bevorzugung der *s-trans*-Konformation des Butadien-Liganden. Gleiches gilt auch für **2d** und **2e**. Dagegen sprechen die spektroskopischen Daten bei der häufigeren Spezies u-**2c** für eine zeitliche Bevorzugung der *s-cis*-Konformation des η^2 -2,4-Hexadien-Liganden.

Wie an $[\text{Mo}(\eta^{5:1}\text{-C}_3\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-2-methyl-1,3-butadien})]$ und $[\text{Mo}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-E-1,3-pentadien})]$ zu ersehen ist, werden konjugierte Diene über die am wenigsten substituierte CC-Doppelbindung an das Metall koordiniert [10,14]. Dies gilt auch für 4-Methyl-1,3-pentadien (**d**), welches ausschliesslich über C(1), C(2) an Wolfram gebunden wird. Überraschend ist auf den ersten Blick die nahezu gleiche Population der beiden Rotameren o- und u-**2d**. Eine einfache Modellbetrachtung lehrt, dass der Raumbedarf der *i*-Butenylgruppe im Bereich des Fünfrings gering ist und es somit zu keiner nennenswerten sterischen Wechselwirkung zwischen den Kohlenwasserstoff-Liganden in o-**2d** kommt.

Das Populationsverhältnis der Rotameren o- und u-**2e** beträgt 20/80. Im bevorzugten Isomeren ist die freie *i*-Butenylgruppe vom Fünfring abgewandt. Die sterischen Verhältnisse von **2e** und **2c** sind ähnlich und spiegeln sich im Populationsverhältnis wider. Mit Zunahme der Methylgruppen am Butadiengerüst nimmt die thermische Stabilität der Verbindungen ab. So zersetzen sich **2e** sowie **2b** in Lösung bereits bei 293 K, während **2a** bis 373 K ohne nennenswerte Zersetzung erhitzt werden kann.

$[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-2,3-dimethyl-1,3-butadien})]$ (**2b**) bildet nur ein Rotamer mit vom Fünfring abgewandter *i*-Propenylgruppe. Im zweiten, nicht nachweisbaren Rotameren ist offenbar die sterische Wechselwirkung zwischen den beiden Kohlenwasserstoff-Liganden zu gross.

Nur 1,3-Butadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, und 4-Methyl-1,3-pentadien liefern mit **1** unter Substitution zweier CO-Liganden $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})(\eta^4\text{-dien})]$ -Komplexe (**3a**, **3b**, **3d**).

Da die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3a**, **3b**, **3d** temperaturunabhängig sind, wird entweder nur ein Rotamer bevorzugt oder der Dien-Ligand rotiert selbst bei tiefen Temperaturen noch rasch um die Koordinationsachse. Man kann erwarten, dass bei o-Orientierung die Signale von H(1Z), H(4Z), bei u-Orientierung dagegen die von H(2), H(3) zusätzlich hochfeldverschoben sind. Aus dem Vergleich der chemischen Verschiebungen des Butadien-Liganden von **3a** und von $[\text{Mo}\{\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5\}(\text{CO})\text{-}(\text{CH}_3)(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$, für das die o-Orientierung des Diens röntgenographisch nachgewiesen wurde [6], kann für **3a** eine u-Orientierung des Dienliganden gefolgert werden. Dieser Schluss wird durch die Röntgenstrukturanalyse von **3a** weitgehend bestätigt.

Die u-Anordnung des η^4 -Dien-Liganden ist in Komplexen mit quasi quadratisch pyramidaler Koordinationssphäre eher atypisch. Wie in $[\text{Mo}\{\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5\}(\text{CO})\text{-}(\text{CH}_3)(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$ sind die η^4 -Dien-Liganden in $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Cl})_2(\eta^2\text{-2,4-hexadien})]$ [15], $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Cl})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$ [16], $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PR}_3)(\text{Cl})(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)]$ [17] und $[\text{Re}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5\text{CH}_3)]$ [18] stets o-orientiert.

Der $\eta^{5:3}$ -(6-Cyclopentadiendiyl)-2-hexen-1-yl-Chelatkomplex **4a** ist konstitutionsisomer zu **2a**. Er entsteht durch Substitution eines CO-Liganden und Insertion von 1,3-Butadien in die W–C- σ -Bindung. Auch alle anderen Diene schieben sich in die W–C- σ -Bindung ein und bilden methylsubstituierte $\eta^{5:3}$ -(6-Cyclopentadiendiyl)-2-hexen-1-yl-Komplexe **4b–4e**. In **4d** erfolgt die CC-Verknüpfung zwischen C(1) des eingesetzten Diens und C(1) des 2-Cyclopentadiendiyl-ethyl-Liganden. Auch die $\eta^{5:3}$ -(6-Cyclopentadiendiyl)-2-hexen-1-yl-Komplexe werden durch Methylsubstituenten destabilisiert. So kann **4e** nur noch anhand der $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1940 und 1865 cm^{-1} nachgewiesen werden. Vergleichbare Komplexe entstehen durch photochemische CC-Verknüpfung von Cycloheptatrien oder Cyclooctatetraen mit substituierten Pentafulvenen an Chrom [19–23].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem Stickstoff durchgeführt. Die eingesetzten Lösungsmittel wurden mit Phosphorpentoxid bzw. Natrium/Benzophenon getrocknet. Das zur Tieftemperaturchromatographie verwandte Aluminiumoxid (basisch, neutral) wurde 6 h bei 433 K im Hochvakuum ausgeheizt und mit 2–5% stickstoffgesättigtem Wasser deaktiviert (Aktivitätsstufe II/III). C–H-Elementaranalysen wurden mit einem Microanalyzer 240 (Perkin Elmer) durchgeführt. Die IR-Spektren wurden 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 Messung der NMR-Spektren erfolgte mit einem FT-NMR-Spektrometer WP 200 (Bruker). Als Lösungsmittel wurden Dichlormethan- d_2 und Toluol- d_8 verwandt. Tricarbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram (**1**) [11] wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift hergestellt [10].

*Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram (**1**) mit acyclischen 1,3-Dienen*

320 mg (0.89 mmol) $[\text{W}(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_3]$ (**1**) und jeweils 2 ml der Diene

1,3-Butadien (a), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (b), *E,E*-2,4-Hexadien (c), 4-Methyl-1,3-pentadien (d) bzw. 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien (e), werden in 100 ml n-Pentan bei 223 K 50 min mit UV-Licht bestrahlt. Die gelbbraunen Reaktionslösungen werden filtriert, im Hochvakuum eingeengt und an Al₂O₃ mit n-Pentan bzw. n-Pentan/Ether (9/1) chromatographiert (Säule: 20 cm × 2.5 cm). Die erste Zone enthält nicht umgesetztes **1**. Die nachfolgenden zwei bzw. drei Eluate werden im Hochvakuum eingeengt und bei 243 K zur Kristallisation gebracht.

(1) *Tricarbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram (I) und Butadien (a)*

Zweite Fraktion. η^4 -1,3-Butadien-carbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram (**3a**), gelbe Kristalle. Ausbeute 78 mg (25% bez. auf **1**), Gef.: C, 39.9; H, 4.41. C₁₂H₁₄WO (358.09) ber.: C, 40.25; H, 3.94%. IR: 1926 cm⁻¹.

Dritte Fraktion. η^2 -1,3-Butadien-dicarbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram (**2a**), gelbbraunliche Kristalle. Ausbeute 98 mg (29% bez. auf **1**). Gef.: C, 40.4; H, 3.6. C₁₃H₁₄WO₂ (386.10) ber.: C, 40.44; H, 3.66%. IR: 1978, 1989, 1911, 1906 cm⁻¹.

Vierte Fraktion. Dicarbonyl- $\eta^{5:3}$ -*E*-(6-cyclopentadiendiyl)-2-hexen-1-yl-wolfram (**4a**), gelbes Pulver. Ausbeute 85 mg (25% bez. auf **1**). Gef.: C, 40.3; H, 3.69. C₁₃H₁₄WO₂ (386.10) ber.: C, 40.44; H, 3.66%. IR: 1953, 1870 cm⁻¹.

(2) *Tricarbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram (I) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (b)*

Die Auftrennung des Reaktionsgemisches gelingt nur durch mehrmalige Chromatographie. Die Eluate werden in 10 ml Portionen aufgefangen und soweit sie die gleichen Produkte (IR-Banden) enthalten, vereinigt und erneut chromatographiert.

Zweite Fraktion. Dicarbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl- η^2 -2,3-dimethyl-1,3-butadien-wolfram (**2b**), grünlichgelbes Pulver. Ausbeute 113 mg (31% bez. auf **1**). Gef.: C, 42.9; H, 4.22. C₁₅H₁₈WO₂ (414.16) ber.: C, 43.50; H, 4.38%. IR: 1972, 1899 cm⁻¹.

Dritte Fraktion. Carbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl- η^4 -2,3-dimethyl-1,3-butadien-wolfram (**3b**), gelbbraunes Pulver. Ausbeute 68 mg (20% bez. auf **1**). Gef.: C, 43.4; H, 4.70. C₁₄H₁₈WO (386.15) ber.: C, 43.55; H, 4.70%. IR: 1930 cm⁻¹.

Vierte Fraktion. Dicarbonyl- $\eta^{5:3}$ -(6-cyclopentadienyl)-2,3-dimethyl-2-hexen-1-yl-wolfram (**4b**), gelbe Kristalle. Ausbeute 18 mg (5% bez. auf **1**). Gef.: C, 43.5; H, 4.33. C₁₅H₁₈WO₂ (414.16) ber.: C, 43.50; H, 4.38%. IR: 1954, 1881 cm⁻¹.

(3) *Tricarbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram (I) und *E,E*-2,4-Hexadien (c)*

Zweite Fraktion. Dicarbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl- η^2 -2,4-hexadien-wolfram (**2c**), grünelbes Pulver. Ausbeute 130 mg (35% bez. auf **1**). Gef.: C, 43.8; H, 4.53. C₁₅H₁₈WO₂ (414.16) ber.: C, 43.50; H, 4.38%. IR: 1970, 1899 cm⁻¹.

Dritte Fraktion. Dicarbonyl- $\eta^{5:3}$ -(7-cyclopentadiendiyl)-5-methyl-3-hepten-2-yl-wolfram (**4c**), orangebraunes Pulver. Ausbeute: 48 mg (13% bez. auf **1**). Aufgrund der Thermolabilität konnte von der Verbindung keine CH-Elementaranalyse angefertigt werden. IR: 1954, 1879 cm⁻¹.

(4) *Tricarbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram (I) und 4-Methyl-1,3-pentadien (d)*

Zweite Fraktion. Dicarbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl- η^4 -4-methyl-1,3-pentadien-wolfram (**2d**), gelblich braune Kristalle. Ausbeute 128 mg (35% bez. auf

1). Gef.: C, 43.3; H, 4.35. $C_{15}H_{18}WO_2$ (414.16) ber.: C, 43.50; H, 4.38%. IR: 1986, 1983, 1916, 1910 cm^{-1} .

Dritte Fraktion. Carbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl- η^2 -4-methyl-1,3-pentadien-wolfram (**3d**), gelbgrünes Pulver. Ausbeute 80 mg (23% bez. auf **1**). Gef.: C, 43.9; H, 4.73. $C_{14}H_{18}WO$ (386.15) ber.: C, 43.50; H, 4.70%. IR: 1910 cm^{-1} .

Vierte Fraktion. Dicarboxyl- $\eta^{5:3}$ -(7-cyclopentadiendiyl)-2-methyl-3-hepten-1-yl-wolfram (**4d**), grünbraunes Pulver. Ausbeute 84 mg (23% bez. auf **1**). Aufgrund der Thermolabilität konnte von der Verbindung keine CH-Elementaranalyse angefertigt werden. IR: 1940, 1864 cm^{-1} .

(5) *Tricarboxyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram (I) und 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien (e)*

Zweite Fraktion. Dicarboxyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl- η^2 -2,5-dimethyl-2,4-hexadien-wolfram (**2e**), gelbes Pulver. Ausbeute 148 mg (38% bez. auf **1**). Gef.: C, 46.5; H, 5.05. $C_{17}H_{22}WO_2$ (442.21) ber.: C, 46.17; H, 5.02%. IR: 1969, 1960, 1889 cm^{-1} .

Dritte Fraktion. braune Lösung (**4e**), deren Charakterisierung infolge zu geringer Menge nur für die Aufnahme eines IR-Spektrums ausreicht. IR: 1940, 1865 cm^{-1} .

Röntgenstrukturanalyse von η^4 -1,3-Butadien-carboxyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-wolfram (3a)

$C_{12}H_{14}WO$ (**3a**) kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellkonstanten a 780.6 (2), b 1094.5(3), c 630.0(2) pm; α 94.31(3), β 100.10(3), γ 77.51(2)°. Die berechnete Dichte des Kristalls der Dimension $0.23 \times 0.42 \times 0.20$ mm³ beträgt 2.30 g cm⁻³.

Die Messung erfolgte mit einem CAD4-Vierkreisdiffraktometer (ω -scan) unter Verwendung monochromatischer Mo- K_α -Strahlung (linearer Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ 113.8 cm^{-1}) mit Beugungswinkeln im Bereich von $3 \leq 2\theta \leq 45$. Es wurden 1352 unabhängige Reflexe gemessen. Die Struktur wurde durch Patterson- und Differenzsynthesen gelöst und zu $R = 0.015$, $R_w = 0.018$ verfeinert.

Strukturfaktorenlisten sind auf Wunsch bei den Autoren abrufbar. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54406, 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 C.G. Kreiter, M. Wenz und W. Michels, Z. Naturforsch. B, 44 (1989) 1247.
- 2 C.G. Kreiter, Adv. Organometal. Chem., 26 (1986) 297.
- 3 C.G. Kreiter, K. Nist und J. Kögler, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 599.
- 4 C.G. Kreiter, J. Kögler und K. Nist, J. Organomet. Chem., 310 (1986) 35.
- 5 C.G. Kreiter, J. Kögler, W.S. Sheldrick und K. Nist, J. Organomet. Chem., 311 (1986) 125.
- 6 C.G. Kreiter, G. Wendt und W.S. Sheldrick, J. Organomet. Chem., 333 (1987) 47.

- 7 S. Lorenz, Dissertation U. Kaiserslautern, 1989.
- 8 P. Eilbracht, Chem. Ber., 109 (1976) 1429.
- 9 P. Eilbracht und P. Dahler, J. Organomet. Chem., 127 (1977) C48.
- 10 C.G. Kreiter, W. Michels und M. Wenz, Chem. Ber., 119 (1986) 1994.
- 11 P. Eilbracht, P. Dahler, U. Mayser und E. Henkes, Chem. Ber., 113 (1980) 1033.
- 12 J.W. Faller und A.M. Rosan, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 4858.
- 13 M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", Thieme, Stuttgart, 1979.
- 14 H. Lehmkuhl, F. Danowski, R. Benn, R. Mynott und G. Schroth, Chem. Ber. 119 (1986) 2542.
- 15 M.J. Bunker und M.L.H. Green, J. Organomet. Chem., 192 (1980) C6.
- 16 J.L. Davidson, K. Davidson und W.E. Lindsell, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1986) 1677.
- 17 E. Cannillo und K. Prout, Acta Cryst., B, 33 (1977) 3916.
- 18 N.W. Alcock, Chem. Commun., 9 (1965) 177.
- 19 C.G. Kreiter und H. Kurz, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 1285.
- 20 C.G. Kreiter und H. Kurz, J. Organomet. Chem., 214 (1981) 339.
- 21 C.G. Kreiter und H. Kurz, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 1322.
- 22 C.G. Kreiter und H. Kurz, Z. Naturforsch., B, 38 (1983) 841.
- 23 C.G. Kreiter und E. Michels, Chem. Ber., 117 (1984) 344.