

Journal of Organometallic Chemistry, 399 (1990) 131–139
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21221

Darstellung, Charakterisierung und Reaktivität der Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{M}(\text{CO})_3\text{X}$ (M = Cr, Mo, W; X = H, Me)

Helmut G. Alt ^{*}, Heidi E. Maisel, Jung Su Han, Bernd Wrackmeyer,
*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 101251,
 W-8580 Bayreuth (Deutschland)*

und Abbas Razavi

Fina Research, Centre de Recherche du Groupe Petrofina, Zone Industrielle C, B-6520 Feluy (Belgien)
 (Eingegangen den 12. Juni 1990)

Abstract

The reaction of cyclopentadienylpropylidene-fluorene, $\text{C}_5\text{H}_5\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9$, with stoichiometric amounts of butyllithium gives the anion $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9]^-$ (1). The thermal reaction of 1 with the complexes $\text{M}(\text{CO})_5(\text{thf})$ (M = Cr, Mo, W) and the subsequent alkylation with CH_3I leads to the alkyl complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{M}(\text{CO})_3\text{Me}$ (3). The protonation of the anions $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{M}(\text{CO})_3]^-$ (2) with acetic acid affords the hydrido complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$ (4). The photolysis of complexes 3 results in the elimination of methane and formation of the complexes $(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{M}(\text{CO})_3$ (5). The thermal reaction of the hydrido complexes 4b,c (M = Mo, W) and PMe_3 gives *cis*- and *trans*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{M}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{H}$ (6b,c), and the photo-induced reaction between 4b and PMe_3 yields the disubstitution product *trans*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2\text{H}$ (7b).

Zusammenfassung

Die Reaktion von Cyclopentadienylisopropylidenfluoren, $\text{C}_5\text{H}_5\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9$ mit der stöchiometrischen Menge Butyllithium führt zum Anion $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9]^-$ (1). Die thermische Umsetzung von 1 mit den Komplexen $\text{M}(\text{CO})_5(\text{thf})$ (M = Cr, Mo, W) und die anschließende Alkylierung mit CH_3I ergibt die Alkylkomplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{M}(\text{CO})_3\text{Me}$ (3). Die Protonierung der Anionen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{M}(\text{CO})_3]^-$ (2) mit Essigsäure liefert die Hydridkomplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$ (4). Die Photolyse von 3 verläuft unter Methan-Eliminierung und Bildung von $(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{M}(\text{CO})_3$ (5). Die Hydridkomplexe 4b,c (M = Mo, W) und PMe_3 reagieren thermisch zu *cis*- und *trans*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{M}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{H}$ (6b,c); bei der photoinduzierten Umsetzung bildet sich aus 4b und PMe_3 das Disubstitutionsprodukt *trans*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2\text{H}$ (7b).

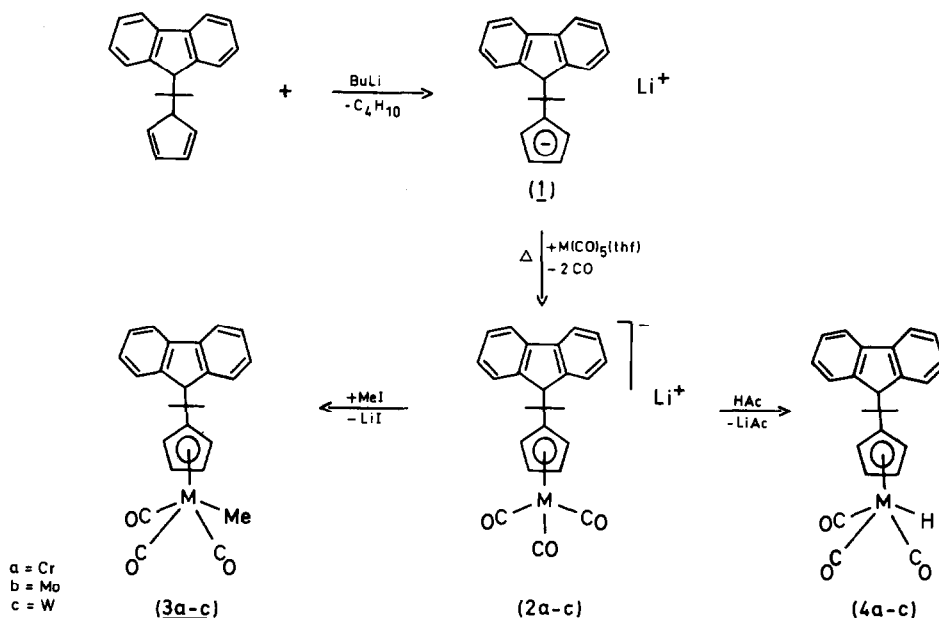
Einleitung

Die Komplexe $\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_3\text{R}$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$, $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{M} = \text{Cr}$, Mo , W ; $\text{R} = \text{Alkyl}$) sind ausgezeichnete Modellverbindungen zum Studium von thermisch oder photochemisch induzierten Substitutionsreaktionen von Übergangsmetallcarbonyl- und -alkylkomplexen (vgl. [1,2]). Die kürzlich synthetisierte Verbindung Cyclopentadienylisopropylidenfluoren [3] stellt in Form des Dianions einen attraktiven Aromatliganden dar, weil der Fluorenylrest über "ring shift" und "ring slippage" Reaktionen einen Haptizitätswechsel von $\eta^5 \rightarrow \eta^1$ erlauben könnte (vgl. [4]). Die einzigen bisher beschriebenen Komplexe, in denen das Dianion $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_8]^{2-}$ vorkommt, sind $(\eta^5: \eta^3\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Zr}$, Hf) [3]. Wir berichten in dieser Arbeit über Umsetzungen des Monoanions $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9]^-$ mit den aktivierten Metallcarbonylen $\text{M}(\text{CO})_5(\text{thf})$ ($\text{M} = \text{Cr}$, Mo , W) und Folgereaktionen der Produkte.

Ergebnisse und Diskussion

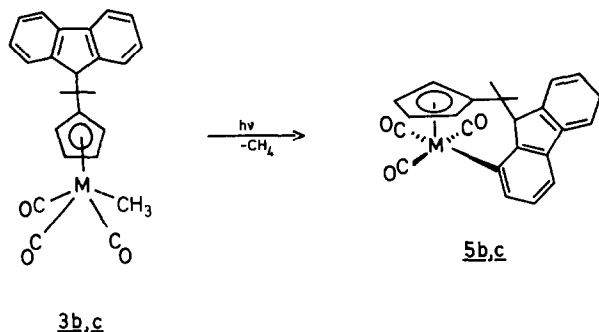
Darstellung der Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{M}(\text{CO})_3\text{X}$ ($\text{M} = \text{Cr}$, Mo , W ; $\text{X} = \text{H}$, Me)

Die Umsetzung von Cyclopentadienylisopropylidenfluoren mit einem Äquivalent Butyllithium liefert das Anion $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9]^-$ (1). Die thermische Umsetzung von 1 mit dem photochemisch dargestellten Komplexen $\text{M}(\text{CO})_5(\text{thf})$ [5] in Tetrahydrofuranlösung führt zu den Anionen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{M}(\text{CO})_3]^-$ (2), die mit CH_3I die neutralen Methylkomplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{M}(\text{CO})_3\text{Me}$ (3) und mit CH_3COOH die Hydridkomplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$ (4) ergeben.



*Photolyse der Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{M}(\text{CO})_3\text{Me}$ [$M = \text{Mo}$ (**3b**), W (**3c**)]*

Die Versuche, in **3b** bzw. **3c** das Proton des Fluorenylrests in 9-Stellung mit Hilfe von BuLi oder NaH zu eliminieren und das Anion $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{M}(\text{CO})_3\text{Me}]^-$ darzustellen, schlugen fehl. Auch mittels Natriumstaub ließen sich **3b,c** nicht in diese Anionen umwandeln. Als eine weitere Möglichkeit der Wasserstoffabstraktion bot sich die Photolyse der Komplexe **3b,c** an. Es ist bekannt, daß die Komplexe $\text{Cp}'\text{M}(\text{CO})_3\text{Me}$ photochemisch desalkyliert werden können, wobei der Methyligand den Wasserstoff zur Methanbildung bevorzugt von anderen Liganden abstrahiert (vgl. [1]). Erwartungsgemäß führt dann die Photolyse von **3b,c** zur Desalkylierung, doch wird der hierzu benötigte Wasserstoff vom Fluorenylrest nicht in 9-, sondern in 1-Stellung abstrahiert, unter Bildung der Komplexe **5b,c**.



*Thermische und photoinduzierte Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$ (**4b,c**) mit PMe_3*

Die thermische bzw. photoinduzierte Umsetzung der Komplexe $\text{Cp}'\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$ mit PMe_3 führt zu Monosubstitutionsprodukten, den Komplexen *cis*- und *trans*- $\text{Cp}'\text{M}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{H}$, bzw. zu den Disubstitutionsprodukten *trans*- $\text{Cp}'\text{M}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\text{H}$ (vgl. [6]). Analog dazu führt auch die Umsetzung von **4b,c** mit PMe_3 thermisch zu den Monosubstitutionsprodukten **6b,c**. Die photoinduzierte Umsetzung von **4b** mit PMe_3 liefert entsprechend das Disubstitutionsprodukt **7b**. Bei diesen Umsetzungen wurde keine Wasserstoffabstraktion vom Fluorenylrest beobachtet.

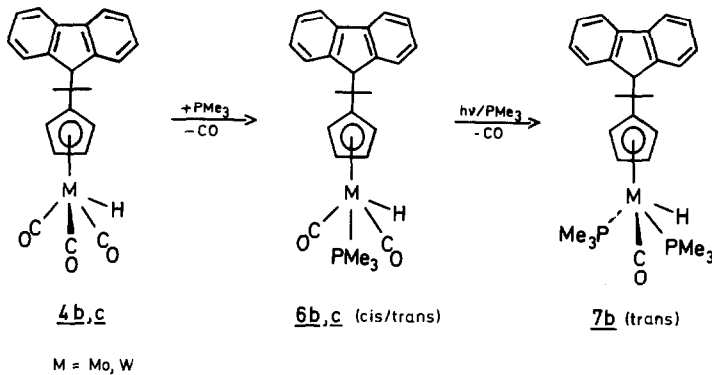
Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe 3 bis 7

Die Komplexe 3–7 wurden IR-, NMR- und massenspektroskopisch charakterisiert (vgl. Tab. 1 und 2). Die Strukturvorschläge lassen sich in allen Fällen mit konsistenten spektroskopischen Daten begründen.

El-Massenspektren. Die Molekülionen entsprechend der vorgeschlagenen Zusammensetzung wurden für alle neuen Komplexe beobachtet.

IR-Spektren. Im IR-Spektrum der Produkte 3–7 erkennt man anhand des CO-Bandenmusters die Anzahl der Carbonylliganden am Metall. Die Tricarbonylstrukturen von **3** und **4** erscheinen in Form zweier Banden, wobei die energetisch niedrigere etwa die doppelte Intensität der energetisch höheren aufweist. Dagegen zeigen die Komplexe **5** drei $\nu(\text{CO})$ -Banden.

¹H-NMR-Spektren. Fungiert der Fluorenylrest nicht als Ligand, so beobachtet man für die vier Cyclopentadienylprotonen das typische Aufspaltungsmuster eines



AA'BB'-Spinsystems (vgl. das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3a** in Fig. 1). Im Fall der *cis/trans*-Isomeren **6b,c** wird dieses Muster erwartungsgemäß durch die Aufhebung der Symmetrie im *cis*-Isomeren, sowie durch dynamische Prozesse [7,8] kompliziert. In den Komplexen **5** ist sowohl für den Cyclopentadienyl- als auch für den Fluorenylrest keine symmetriebedingte Vereinfachung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mehr gegeben (vgl. das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5b** in Fig. 2 mit dem Muster des ABCD-Spinsystems für die C_5H_4 -Protonen und den verschiedenen Protonen des Fluorenylrestes). Eine qualitative Analyse der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **5** im Bereich der Fluorenyl-Protonen belegt, daß stets die η^5 - η^1 -Koordination in 1-Stellung des Fluorenylrestes erfolgt. Bemerkenswert sind die großen Unterschiede der $\delta^1\text{H}(\text{CMe})_2$ -Werte für die Komplexe **5**. In Übereinstimmung mit Strukturmodellen wird angezeigt, daß im Mittel die Protonen der beiden Methylgruppen entweder in den abschirmenden oder in den entschirmenden Bereich des anisotropen "Ringstroms" einer Hälfte des Fluorenylsystems gelangen. Die $\delta^1\text{H}(\text{M-H})$ -Werte für **6** und **7** sind charakteristisch [7,8], und die Größe der $^2J(^{31}\text{P}^1\text{H})$ entspricht den Befunden für die entsprechenden η^5 - C_5H_5 -Komplexe, für die jetzt im Fall von *cis*- und *trans*-(η^5 - C_5H_5) $\text{W}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{H}$ eine eindeutige Zuordnung aller Resonanzsignale vorliegt [7].

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren sind ähnlich aussagekräftig wie die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, insbesondere auch hinsichtlich der Aufhebung der Molekülsymmetrie in den Komplexen **5** und den *cis*-Isomeren **6**. Für die Zuordnung der NMR-Signale von quartären ^{13}C -Kernen diente J -Modulation. Auf eine vollständige $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -Zuordnung wurde verzichtet. Anzumerken ist für die Komplexe **6**, daß analog zu *cis*- und *trans*-(η^5 - C_5H_5) $\text{W}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{H}$ neben der langsamen *cis-trans*-Umlagerung eine rasche *cis-cis*-Umlagerung abläuft [7], welche die Beobachtung der $^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Resonanzen für *cis*-**6** beträchtlich erschwert. So findet man z.B. im 125.6 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei 25°C alle ^{13}C -Resonanzsignale für *cis*- und *trans*-**6c**, mit Ausnahme der $^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Resonanzen von *cis*-**6c**.

$^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren. Für **6c** wurde eine zwei-dimensionale $^{31}\text{P}/^1\text{H}$ -heteronukleare Verschiebungskorrelation durchgeführt. Diese liefert die eindeutige Zuordnung der ^{31}P -Resonanzen; aus der Neigung der Kreuzsignale für die ^{183}W -Satelliten folgt erwartungsgemäß $^1J(^{183}\text{W}^1\text{H})/^1J(^{183}\text{W}^{31}\text{P}) > 0$ [7].

Tabelle 1

IR-, $^1\text{H-NMR}$ und MS-Daten sowie Ausbeute- und Schmelzpunktbestimmungen der Komplexe 3 bis 7

Komplex	Nr.	IR ν (CO)	$^1\text{H-NMR}^b$		$\delta(\text{M-CH}_3)$ $\delta(\text{M-H})$ [J(P, H) Hz]	$\delta(\text{PMe}_3)$ [J(P, H) Hz]	MS c [M^+]	Fp. ($^\circ\text{C}$) (Zers.)
			$\delta(\text{C}_5\text{H}_4)$	$\delta(\text{C}_{13}\text{H}_9)$ bzw. $\delta(\text{C}_{13}\text{H}_8)$				
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Me}$	(3a)	2007,1937	4.49(vt,2) 4.26(vt,2)	7.60(m,2);7.27(m,6);3.87(s,1)	0.64(s,3)	-	422	(103)
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Me}$	(3b)	2019,1937	4.99(vt,2) 4.68(vt,2)	7.64(m,2);7.28(m,6);3.88(s,1)	0.35(s,3)	-	465	119
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$	(3c)	2017,1929	5.19(vt,2) 4.80(vt,2)	7.78(m,2);7.46(m,6);4.05(s,1)	0.52(s,3)	-	555	205
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$	(4b)	2026,1944	5.09(vt,2) 4.95(vt,2)	7.78(m,2);7.28(m,6);3.92(s,1)	1.29(s,6)	-	452	198
$(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_3\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{Mo}(\text{CO})_3$	(5b)	2027,2019, 1952,1945	6.06,5.57, 5.27,5.15(m,4)	7.71-7.01(m,7);3.84(s,1)	1.81(s,3) 0.34(s,3)	-	450	(122)
$(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{W}(\text{CO})_3$	(5c)	2025,1942 1936	6.35,5.83, 5.45,5.36(m,4)	7.96-7.18(m,7);3.87(s,1)	2.02(s,3) 0.50(s,3)	-	538	(209)
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{-}$ $(\text{PMe}_3)\text{H}$	(6b) cis	1949,1863	4.99(m,4) 4.82(m,4)	7.70(m,4);7.38(m,4);3.87(s,2) 7.23(m,8)	1.15(s,12)	-6.47(d,1) [66.9]	500	118
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})_2\text{-}$ $(\text{PMe}_3)\text{H}^e$	(6c) cis trans	1938,1855	5.33(m,4) 5.10(m,2)	7.79,7.35;7.20(m,16);4.03(s,1) 4.0(s,1)	1.25(s,12)	-6.07(d,1) [23.4]	588	(149)
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\text{CO})\text{-}$ $(\text{PMe}_3)_2\text{H}$	(7b) trans	1798	4.98(m,2) 4.82(m,2)	7.80(m,2);7.39(m,6);4.06(s,1)	1.27(s,6)	-6.81 [74.7]	548	

a ν [cm^{-1}] in Pentanlösung. b δ [ppm] in CD_2Cl_2 bei $+25^\circ\text{C}$, wenn nicht anders vermerkt, relativ zu $\delta^1\text{H}(\text{CDHCl}_2) = 5.32$. c Molekülmasse bez. auf ^{52}Cr , ^{96}Mo , ^{184}W . d Bei -40°C ; $\delta^{31}\text{P}$ (cis) $+20.0$; $\delta^{31}\text{P}$ (trans) 24.7 . e Bei -50°C in Aceton- d_6 . f $J(^{183}\text{W}^1\text{H}) = 51.3$ Hz. g $\delta^{31}\text{P}$ (cis) -15.8 , $J(^{183}\text{W}^31\text{P})$ 257.0 Hz; $\delta^{31}\text{P}$ (trans) -18.4 , $J(^{183}\text{W}^31\text{P})$ 283.2 Hz. h $J(^{183}\text{W}^1\text{H}) = 50.0$ Hz. i $\delta^{31}\text{P}$ 32.5 .

Tabelle 2

¹³C-NMR-Daten^a

Komplex	Nr.	δ(C ₅ H ₄)	δ(C ₁₃ H ₉ bzw. C ₁₃ H ₈)	δ(CMe ₂)	δ(M-CO)	δ(M-CH ₃)	δ(PMe ₃)
(η ⁵ -C ₅ H ₄ CMe ₂ C ₁₃ H ₉)Cr(CO) ₃ Me	(3a)	119.4,89.5,89.1	145.0,142.3,127.9,126.9, 126.7,119.6,60.4	39.2,27.0	249.4,239.1	-6.4	-
(η ⁵ -C ₅ H ₄ CMe ₂ C ₁₃ H ₉)Mo(CO) ₃ Me	(3b)	124.8,93.1,90.8	145.2,142.4,127.8,126.9, 126.3,119.7,59.8	39.4,28.1	241.3,227.8	-21.0	-
(η ⁵ -C ₅ H ₄ CMe ₂ C ₁₃ H ₉)W(CO) ₃ Me	(3c)	124.5,92.8,89.5	145.0,142.3,127.8,126.9 126.3,119.7,59.3	39.7,28.2	231.1,217.6	-33.6 ^b	-
(η ⁵ -C ₅ H ₄ CMe ₂ C ₁₃ H ₉)Mo(CO) ₃ H	(4b)	127.2,90.5,87.6	145.2,142.3,127.7,126.8, 126.2,119.7,59.4	38.9,28.8	228.1 ^c	-	-
(η ⁵ : η ¹ -C ₅ H ₄ CMe ₂ C ₁₃ H ₈)Mo(CO) ₃	(5b)	134.7,91.1,89.2,86.0,84.7	154.0,144.1,143.2,142.9,140.5 ^d 146.4,127.8,126.2,126.2, 120.0,116.1,65.4	35.8,31.6,19.1	239.8,230.3, 227.0	-	-
(η ⁵ : η ¹ -C ₅ H ₄ CMe ₂ C ₁₃ H ₈)W(CO) ₃	(5c)	134.1,89.8,87.7,84.1,83.4	153.8,144.2,142.6,140.0,130.7 ^d 147.3,127.7,126.8,126.4,126.2 120.0,116.1,65.4	36.0,31.6,19.2	229.1,220.5, 217.8	-	-
(η ⁵ -C ₅ H ₄ CMe ₂ C ₁₃ H ₉)Mo(CO) ₂ (PMe ₃)H ^e	(6b) <i>cis</i>	124.9 / 89.4, 89.4, 88.7, 86.9	145.2,145.1,141.7,127.1, 126.8,125.8,119.3,59.4	38.3,38.0,27.3	246.0,238.5 [25.0] [< 2.0]	-	24.4 [32.8]
	<i>trans</i>	125.2 / 87.9, 85.0			233.4 [22.0]	-	21.7 [29.9]
(η ⁵ -C ₅ H ₄ CMe ₂ C ₁₃ H ₉)W(CO) ₂ (PMe ₃)H ^g	(6c) <i>cis</i>	124.2 / 88.6, 88.5, 88.4, 87.0	145.8,145.7,142.5,127.9, 127.7,126.5,120.1,59.4,59.3	39.0,27.8,38.7, 27.3	240.0,231.9 [19.8] [< 1.0]	-	24.4 [36.4]
	<i>trans</i>	124.5 / 87.2, 83.4			226.3 [16.2]	-	21.8 [34.4]

^a δ-Werte (ppm), bei +25 °C in CD₂Cl₂, wenn nicht anders vermerkt, relativ zu δ¹³C(CD₂Cl₂) = 53.8. ^b J(¹⁸³W¹³C) = 26.8 Hz. ^c Gemitteltes Signal. ^d Kohlenstoff ohne direkte C-H Bindung; δ¹³C = 140.5 (Mo-C); δ¹³C = 130.7 (W-C). ^e Bei -55 °C. ^f Zuordnung für *cis*- und *trans*-Isomer kann umgekehrt sein. ^g Bei -50 °C in Aceton-*d*₆ (δ¹³C(CD₃) = 29.9).

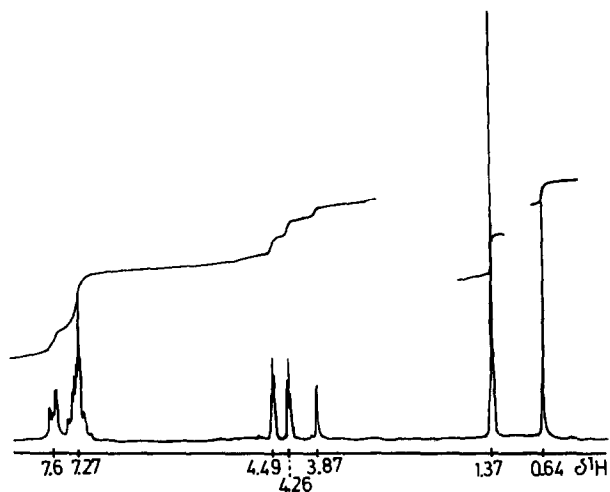


Fig. 1. 90 MHz ^1H -NMR-Spektrum von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Me}$ (**3a**) in CD_2Cl_2 .

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden routinemäßig unter Stickstoff mit frisch destillierten und wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Zur spektroskopischen Charakterisierung dienten folgende Instrumente: IR-Spektren (Perkin-Elmer 983G); NMR-Spektren (Jeol FX 90Q, Bruker AC 300, Bruker AM 500; vgl. auch Tab. 1 und 2,

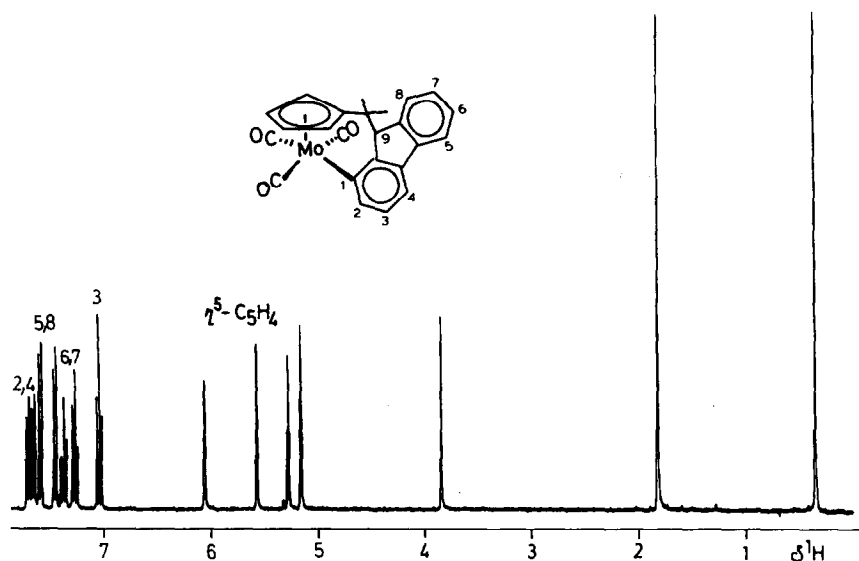


Fig. 2. 300 MHz ^1H -NMR Spektrum von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{Mo}(\text{CO})_3$ (**5b**) in CD_2Cl_2 ; für die $^1\text{H}(\text{C}_5\text{H}_4)$ -Resonanzen beobachtet man das erwartete Muster für ein ABCD Spinsystem; die Zuordnung der Fluorenylsignale ist angegeben.

Fig. 1 und 2); Massenspektren (Varian MAT CH7). Ausbeuten, Festpunkte und massenspektroskopische Molmassenbestimmung sind in Tab. 1 angegeben.

Darstellung der Komplexe ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9$) $\text{M}(\text{CO})_3\text{X}$ (**3**, **4**) ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Me}, \text{H}$)

Allgemeine Vorschrift: 1.5 g (5.5 mmol) Cyclopentadienylisopropylidenfluoren, $\text{C}_5\text{H}_5\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9$, werden in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit der äquivalenten Menge Butyllithium in Hexan (1.6 M) umgesetzt. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. In der Zwischenzeit werden 5.5 mmol des Metallcarbonyls $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst und die Lösung 2 h mit dem Quecksilbermitteldruckbrenner Hanovia L 450 W bestrahlt. Beide Reaktionslösungen werden vereinigt und 3 h am Rückfluß auf Siedetemperatur gehalten, wobei sich die Komplexe **2** bilden. Nach Abkühlen der Mischung auf Raumtemperatur wird mit 10 mmol Methyljodid versetzt und 10 h gerührt. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand wird mit Pentan extrahiert und die Pentanlösung auf eine Chromatographiersäule (Kieselgel/Pentan) gegeben. Die Komplexe **3** lassen sich mit einem Pentan/Toluol-Gemisch (5:1) als gelbe Fraktion eluieren. Nach Entfernen der Lösungsmittel wird der Rückstand wieder mit Pentan aufgenommen, die gelbe Lösung über Filterflocken filtriert und die Komplexe **3** bei -78°C zur Kristallisation gebracht. Nach Dekantieren der Mutterlauge und Trocknen im Vakuum sind die Produkte **3** analysenrein. Zur Darstellung der Hydridkomplexe **4** werden die Komplexe **2** im Verlauf von 5 h mit 10 ml Wasser und 2 ml Eisessig umgesetzt. Nach dem Abziehen der organischen Lösungsmittel wird der wässrige Anteil dreimal mit je 50 ml Pentan extrahiert und die Pentanlösung aufgearbeitet, wie für **3** beschrieben. Von **3b** wurde eine Elementaranalyse angefertigt: Gef.: C, 63.49; H, 4.68. $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{MoO}_3$ (466.39) ber.: C, 64.38; H, 4.75%.

Darstellung der Komplexe ($\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_8$) $\text{M}(\text{CO})_3$ [$\text{M} = \text{Mo}$ (**5b**), W (**5c**)]

Allgemeine Vorschrift: 1 mmol **3b**, bzw. **3c** werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und in Lösung 20 Minuten bestrahlt (Hanovia L 450 W). Dabei färben sich die gelben Lösungen orangebraun. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Pentan aufgenommen. Durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit Pentan/Toluol (2:1) als mobiler Phase erhält man das hellgelbe **5b**, bzw. **5c**, das durch Kristallisation aus Pentan feingereinigt werden kann. Von **5c** wurde eine Elementaranalyse angefertigt: Gef.: C, 53.91; H, 3.56. $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{WO}_3$ (538.26) ber.: C, 53.56; H, 3.37%.

*Darstellung von cis/trans-($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9$) $\text{M}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{H}$ [$\text{M} = \text{Mo}$ (**6b**), W (**6c**)] und trans-($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9$) $\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2\text{H}$ (**7b**)*

0.23 g (0.5 mmol) **4b** bzw. **4c** werden in 20 ml Toluol gelöst. Die Lösung wird mit 0.2 ml PMe_3 versetzt und 0.5 h gerührt. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit möglichst wenig Pentan/Methylenchlorid aufgenommen. Die hellgelben Produkte **6** kristallisieren bei -78°C aus und werden nach dem Abgießen der Mutterlauge im Vakuum getrocknet.

Die Darstellung des Disubstitutionsprodukts **7b** erfolgt analog. Die Substitution eines weiteren CO-Liganden erfordert jedoch UV-Licht (Hanovia L 450 W), sowie einen Überschuß an PMe_3 .

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, sowie der Fa. Hoechst/Knapsack für eine großzügige Spende von Trimethylphosphoniumchlorid.

Literatur

- 1 H.G. Alt, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 752; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 766.
- 2 D.B. Pourreau und G.L. Geoffroy, *Adv. Organomet. Chem.*, 24 (1985) 249.
- 3 J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi und J.D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 6255.
- 4 T.A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, C.P. Lillya und P.A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3396.
- 5 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 3 (1982) 793.
- 6 H.G. Alt, H.E. Engelhardt, W. Kläui und A. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 331 (1987) 317.
- 7 B. Wrackmeyer, H.G. Alt und H.E. Maisel, *J. Organomet. Chem.*, (JOM 21220).
- 8 (a) P. Kalck, R. Prince und R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) 445; (b) J.W. Faller und A.S. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5852.