

Journal of Organometallic Chemistry, 409 (1991) 197–205
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21635

Photoinduzierte Umsetzungen der Komplexe (η^5 - $C_5H_4CMe_2C_{13}H_9$) $M(CO)_3Me$ ($M = Mo, W$) mit Acetylenen

Helmut G. Alt ^{*}, Jung Su Han und Heidi E. Maisel

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

(Eingegangen den 27. November 1990)

Abstract

The photo-induced reaction of the complexes (η^5 - $C_5H_4CMe_2C_{13}H_9$) $M(CO)_3Me$ ($M = Mo, W$) with acetylenes RC_2R' ($R = R' = H, Me, Ph$) in solution results in the formation of the alkyne complexes (η^5 - $C_5H_4CMe_2C_{13}H_9$) $W(CO)(RC_2R')Me$ (**3**) and (η^5 : η^1 - $C_5H_4CMe_2C_{13}H_8$) $M(CO)(RC_2R')$. Metallacyclic alkenylketone complexes of the type (η^5 - $C_5H_4CMe_2C_{13}H_9$)(CO) $_2$ $W[CR=CR'C(O)Me]$ result from addition reactions of complexes **3** and CO.

Zusammenfassung

Die photoinduzierte Umsetzung der Komplexe (η^5 - $C_5H_4CMe_2C_{13}H_9$) $M(CO)_3Me$ ($M = Mo, W$) mit den Acetylenen RC_2R' ($R = R' = H, Me, Ph$) in Lösung führt zur Bildung der Alkinkomplexe (η^5 - $C_5H_4CMe_2C_{13}H_9$) $W(CO)(RC_2R')Me$ (**3**) und (η^5 : η^1 - $C_5H_4CMe_2C_{13}H_8$) $M(CO)(RC_2R')$. Metallacyclische Alkenylketonkomplexe des Typs (η^5 - $C_5H_4CMe_2C_{13}H_9$)(CO) $_2$ $W[CR=CR'C(O)Me]$ entstehen bei den Additions-Reaktionen von **3** mit CO.

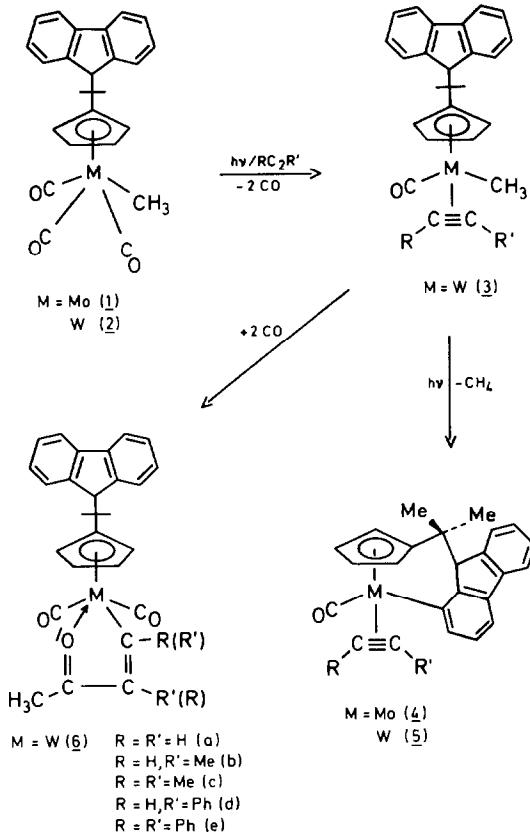
Einleitung

Wir haben kürzlich über die Verwendung des Monoanions [$C_5H_4CMe_2C_{13}H_9$]⁻ als η^5 -gebundenem Komplexliganden in Übergangsmetall-Carbonylkomplexen berichtet [1] und gezeigt, daß diese Komplexe bei der Photolyse im Vergleich zu analogen Cyclopentadienylkomplexen unterschiedliche Folgereaktionen eingehen können. In dieser Arbeit berichten wir über die photoinduzierten Umsetzungen der Methylkomplexe (η^5 - $C_5H_4CMe_2C_{13}H_9$) $M(CO)_3Me$ ($M = Mo, W$) mit den Acetylenen RC_2R' ($R = R' = H, Me, Ph$).

Ergebnisse und Diskussion

*Photoinduzierte Umsetzung der Komplexe (η^5 - $C_5H_4CMe_2C_{13}H_9$) $M(CO)_3Me$ ($M = Mo$ (**1**), W (**2**)) mit den Acetylenen RC_2R' ($R = R' = H, Me, Ph$)*

Die photoinduzierte Umsetzung der Komplexe (η^5 - $C_5H_4CMe_2C_{13}H_9$) $M(CO)Me$ ($M = Mo$ (**1**), W (**2**)) mit den Alkinen RC_2R' ($R = R' = H, Me, Ph$) führt zu den



Acetylenkomplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})(\text{RC}_2\text{R}')\text{Me}$ (3) und $(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{M}(\text{CO})(\text{RC}_2\text{R}')$ (M = Mo, (4), W (5)), sowie zu den metallacyclischen Alkenylketonkomplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)(\text{CO})_2\text{W}[\text{C}_2\text{RR}'\text{C}(\text{O})\text{Me}]$ (6).

Das Produktverhältnis hängt von der Wahl des Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur ab. So werden die Produkte 3 und 6 vorwiegend in Pentanlösung gebildet, 4 und 5 hingegen in Toluollösung. Die Erniedrigung der Reaktionstemperatur fördert die Bildung der Alkenylketonkomplexe 6. Die photoinduzierte Desalkylierungsreaktion, die z.B. die Umwandlung von 3 in 5 ermöglicht, stellt eine irreversible Nebenreaktion dar, die bei den cyclopentadienylanalogen Komplexverbindungen unbekannt ist (vgl. Lit. [2,3]). Aufgrund dieser Nebenreaktion gelang es erstmalig auch vom Molybdän Acetylenkomplexe herzustellen, die neben dem alkinischen Vierelektronenliganden noch einen Carbonylliganden, einen η^5 -gebundenen Aromatliganden und einen η^1 -gebundenen Liganden enthalten.

Die bei der Bildung von 6 zu erwartenden Acetyl-Acetylenkomplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})(\text{RC}_2\text{R}')(\text{COMe})$ konnten bislang nicht isoliert werden, sollten aber als Zwischenverbindungen auftreten (vgl. Lit. [2,3]).

Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe 3–6

Die Produkte 3–6 wurden IR-, NMR- und massenspektroskopisch charakterisiert (vgl. Tab. 1 und 2). Die Strukturvorschlage resultieren aus den spektroskopischen

Daten und stehen mit den Befunden analoger Cyclopentadienylkomplexe in Einklang (vgl. Lit. [2–4]).

IR-Spektren. Das IR-Spektrum läßt anhand des CO-Bandenmusters sofort die Anzahl der Carbonylliganden erkennen. Es handelt sich hier stets um Mono- bzw. Dicarbonylkomplexe. Im Vergleich zu den analogen Cyclopentadienyl-Acetylenkomplexen bzw. Cyclopentadienyl-Alkenylketonkomplexen zeigen die Komplexe 3–6 $\nu(\text{CO})$ -Banden, die bei geringfügig niedrigerer Energie zu finden sind.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind sehr aufschlußreich (vgl. Tabelle 1), weil sie fast jeden Liganden im Komplex genau identifizieren. Die Methylgruppen geben sich jeweils durch ein Singulettsignal bei relativ hohem Feld zu erkennen, das aufgrund der $^2J(\text{WH})$ -Kopplung (ca. 8 Hz) Satelliten zeigt. Die Acetylenliganden zeigen stark entschirmte Protonensignale im Bereich von $\delta = 11.33$ bis 12.72 ppm. Dies spricht eindeutig für alkinische Vierelektronenliganden [5,6], so wie dies auch von den analogen Cyclopentadienylkomplexen bekannt ist [2]. Während in den Ausgangskomplexen 1 und 2 noch eine symmetriebedingte Vereinfachung der Spektren gegeben ist, trifft dies bei den Acetylenkomplexen 3–5 nicht mehr zu: Aufgrund des Asymmetriezentrums am Metall werden sowohl der Cyclopentadienyl- als auch der Fluorenylring chiral, so daß jeder einzelne Ringwasserstoff eine unterschiedliche Abschirmung erfährt. Insbesondere bei den Komplexen 4 und

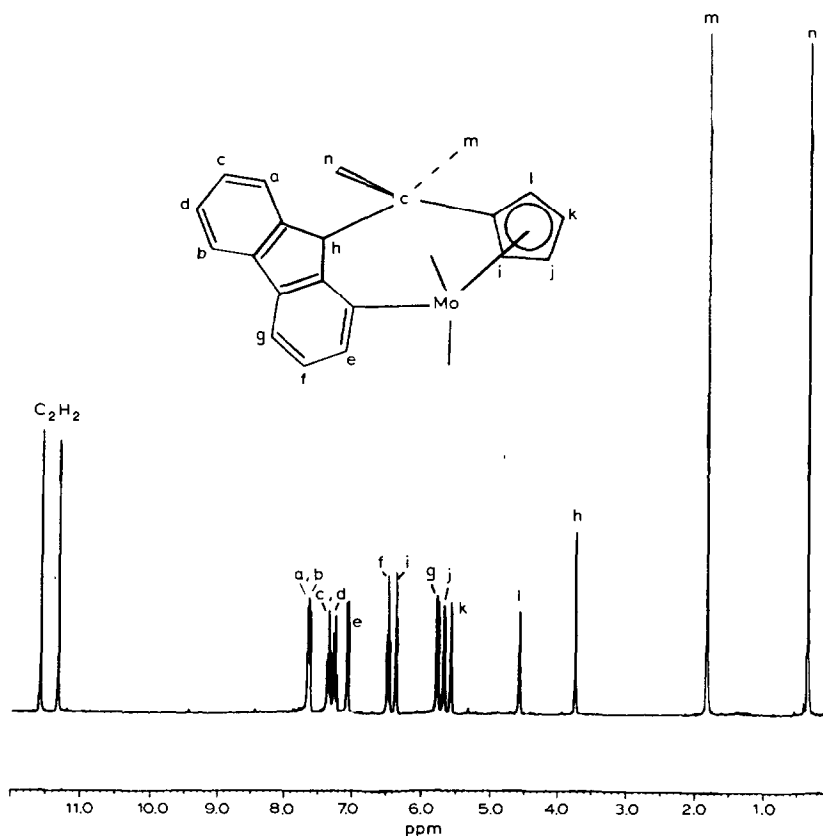


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz) von 4a in CD_2Cl_2 und Zuordnung der Signale.

Tabelle 1
Charakterisierung der Komplexe 1-6

Komplex	IR ^a ν(CO)	δ(C ₅ H ₄)	¹ H-NMR ^b δ(C ₁₃ H ₉ bzw. C ₁₃ H ₈)	δ(CMe ₂) [J(WH) Hz]	δ(alkin) [J(HH) Hz]	MS ^c [M ⁺]	Fp. (°C) (Zers.)	Ausb. (%)
(C ₃ H ₄ CMe ₂ C ₁₃ H ₉)Mo(CO) ₃ Me (1)	2019, 1937	4.99 (vt, 2), 4.68 (vt, 2)	7.64 (m, 2), 7.28 (m, 6), 3.88 (s, 1)	1.32 (s, 6)	0.35 (s, 3)	465	119	-
(C ₃ H ₄ CMe ₂ C ₁₃ H ₉)W(CO) ₃ Me (2)	2017, 1929	5.19 (vt, 2), 4.80 (vt, 2)	7.78 (m, 2), 7.46 (m, 6), 4.05 (s, 1)	1.50 (s, 6)	0.52 (s, 3)	555	205	-
(C ₃ H ₄ CMe ₂ C ₁₃ H ₉)W(CO)(C ₂ H ₂)Me (3a)	1912	5.47 (m, 1), 5.24 (m, 1), 5.11 (m, 1), 4.79 (m, 1)	7.68 (m, 2), 7.36 (m, 3), 7.22 (m, 3), 3.99 (s, 1)	1.16 (s, 3) 1.11 (s, 3)	-0.19	524	120	8
(C ₃ H ₄ CMe ₂ C ₁₃ H ₉)W(CO)(MeC ₂ H)Me (3b)	1897	5.46 (m, 1), 5.25 (m, 1), 5.12 (m, 1), 4.82 (m, 1)	7.68 (m, 2), 7.38 (m, 3), 7.22 (m, 3), 3.98 (s, 1)	1.12 (s, 3) 1.11 (s, 3)	-0.22 [8.1]	538	102	16
(C ₃ H ₄ CMe ₂ C ₁₃ H ₉)W(CO)(C ₂ Me ₂)Me (3c)	1908	5.64 (m, 1), 5.25 (m, 1), 4.97 (m, 2)	7.67 (m, 2), 7.34 (m, 3), 7.19 (m, 3), 3.90 (s, 1)	1.06 (s, 3) 0.77 (s, 3)	-0.28	552	124	10
(C ₃ H ₄ CMe ₂ C ₁₃ H ₉)W(CO)(HC ₂ Ph)Me (3d) (55%)	1908	5.95 (m, 1), 5.24 (m, 1), 5.01 (m, 1), 4.95 (m, 1)	7.48 (m, 2), 7.29 (m, 3), 7.10 (m, 3), 3.72 (s, 1)	0.94 (s, 3) 0.49 (s, 3)	-0.15	600	(117)	18
(C ₃ H ₄ CMe ₂ C ₁₃ H ₉)W(CO)(PhC ₂ H)Me (3d') (45%)	1908	5.95 (m, 1), 5.39 (m, 1), 4.99 (m, 1), 4.75 (m, 1)	7.64 (m, 2), 7.40 (m, 3), 7.24 (m, 3), 3.91 (s, 1)	1.07 (s, 3) 1.04 (s, 3)	-0.08	600	(117)	18
(C ₃ H ₄ CMe ₂ C ₁₃ H ₉)W(CO)(C ₂ Ph ₂)Me (3e)	1913	6.09 (m, 1), 5.21 (m, 1), 5.13 (m, 1), 5.12 (m, 1)	7.63 (m, 2), 7.47 (m, 3), 7.16 (m, 3), 3.85 (s, 1)	1.03 (s, 3) 0.68 (s, 3)	0.16 [7.9]	676	148	16

(C ₅ H ₄ CMe ₂ C ₁₃ H ₈)M _α (COX)(C ₂ H ₂) (4a)	1956	6.35 (m, 1), 5.67 (m, 1), 5.57 (m, 1), 4.57 (m, 1)	7.63 (m, 2), 7.34 (t, 1), 7.25 (t, 1), 7.05 (d, 1), 6.47 (t, 1), 5.76 (d, 1), 3.73 (s, 1)	1.81 (s, 3) 0.33 (s, 3)	-	11.57; 11.33	421	(144)	20
(C ₅ H ₄ CMe ₂ C ₁₃ H ₈)M _α (COX)(C ₂ Me ₂) (4c)	1923	6.24 (m, 1), 5.62 (m, 1), 5.27 (m, 1), 4.69 (m, 1)	7.61 (m, 2), 7.32 (m, 1), 7.22 (dt, 1), 7.04 (dd, 1), 6.49 (dt, 1), 5.77 (dd, 1), 3.64 (s, 1)	1.79 (s, 3) 0.33 (s, 3)	-	3.11 (s, 3) 3.09 (s, 3)	448	162	13
(C ₅ H ₄ CMe ₂ C ₁₃ H ₈)W(CO)(C ₂ H ₂) (5a)	1950	6.46 (m, 1), 5.76 (m, 1), 5.24 (m, 1), 4.92 (m, 1)	7.60 (m, 2), 7.30 (t, 1), 7.24 (t, 1), 7.01 (d, 1), 6.47 (m, 1), 6.06 (d, 1), 3.58 (s, 1)	1.84 (s, 3) 0.34 (s, 3)	-	12.72 (d, 1) 12.05 (d, 1) [1.2]	508	175	41
(C ₅ H ₄ CMe ₂ C ₁₃ H ₈)W(CO)(C ₂ Me ₂) (5c)	1914	6.32 (q, 1) [2.3], 5.72 (q, 1) [2.4], 4.99 (t, 2) [2.4]	7.60 (m, 2), 7.32 (m, 1), 7.28 (dt, 1), 7.00 (dd, 1), 6.49 (dt, 1), 6.01 (dd, 1), 3.52 (s, 1)	1.82 (s, 3) 0.33 (s, 3)	-	3.17 (s, 3) 3.10 (s, 3)	536	164	87
(C ₅ H ₄ CMe ₂ C ₁₃ H ₈)X(CO) ₂ W(MeC=CHC(O)Me) (6b)	1969, 1886	5.09 (m, 2), 4.88 (m, 2)	7.64 (m, 2), 7.36 (m, 6), 7.21 (m, 3), 3.90 (s, 1)	1.06 (s, 6)	MeC=CH(O)Me Me: 2.90 (s, 3, C _α) 2.32 (s, 3, C _γ) H: 6.72 (s, 1)	594	135	79	

^a cm⁻¹, in Toluol. ^b In Methylchlorid-d₂, bei 20 °C, rel. Resiprotonensignal bei δ = 5.32 ppm. ^c Molmassenpeak *m/e*.
s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett, m = Multiplett, vt = virtuelles Triplett.

Tabelle 2
 ^{13}C -NMR-spektroskopische Charakterisierung der Komplexe 1–6

Komplex	$\delta(\text{C}_5\text{H}_4)$	$\delta(\text{C}_{13}\text{H}_9$ bzw. $\text{C}_{13}\text{H}_8)$	$\delta(\text{CMe}_2)$	$\delta(\text{MCO})$	$\delta(\text{MMe})$	$\delta(\text{alkin})$
$(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Me}$ (1)	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	-
$(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$ (2)	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	-
$(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{Me}$ (3a)	118.3, 98.7, 93.9, 92.3, 90.8	145.9, 145.8, 142.9, 128.3, 128.2, 128.1, 127.7, 126.74, 126.67, 120.15, 120.10, 60.7	39.9, 26.6, 26.2	241.0	-15.9	193.3, 186.6
$(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})(\text{MeC}_2\text{H})\text{Me}$ (3b)	118.4, 98.8, 93.1, 92.2, 90.3	145.4, 145.3, 142.3, 127.5, 127.3, 127.0, 126.2, 126.1, 119.6, 60.1	39.3, 29.3, 25.1	240.1	-16.0	201.2, 180.0, 20.1
$(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{Me}_2)\text{Me}$ (3c)	116.6, 101.5, 95.3, 92.6, 90.8	145.7, 145.5, 142.5, 127.6, 127.4, 127.2, 126.3, 126.2, 119.7, 119.6, 116.6, 60.3	39.0, 28.9, 26.0	241.4	-17.0	196.1, 191.7, 20.8, 18.2
$(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})(\text{HC}_2\text{Ph})\text{Me}$ (3d)	118.2, 104.3, 94.0, 91.5, 91.1	145.9–120.3, 60.5	39.2, 29.1, 26.4	242.5	-15.5	191.2, 185.9 Ph: 137.0–126.6
$(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})(\text{PhC}_2\text{H})\text{Me}$ (3d')	115.5, 104.1, 99.3, 95.6, 91.5	145.9–120.3, 60.7	40.1, 30.0, 25.9	242.4	-15.7	188.0, 185.9 Ph: 137.0–126.6

(C ₅ H ₄ CMe ₂ C ₁₃ H ₉)W(CO)(C ₂ Ph ₂)Me (3e)	114.9, 104.1, 93.8, 92.9, 91.1	145.5–126.2, 60.1	39.0, 29.4, 25.7	241.6	- 15.3	201.6, 196.7 Ph: 138.2–128.1 185.5, 182.1
(C ₅ H ₄ CMe ₂ C ₁₃ H ₈)Mo(CO)(C ₂ H ₂) (4a)	138.8, 94.4, 93.6, 80.0, 79.1	172.9, 152.2, 144.3, 143.8, 139.8, 135.4, 127.5, 126.1, 125.9, 124.1, 119.9, 114.0, 64.2	37.2, 31.6, 19.3	240.9	-	
(C ₅ H ₄ CMe ₂ C ₁₃ H ₈)Mo(CO)(C ₂ Me ₂) (4c)	140.0, 96.6, 93.5, 87.7, 79.5	173.6, 152.0, 144.4, 138.4, 135.4, 127.4, 126.1, 125.7, 124.3, 119.8, 113.4, 64.2	37.0, 31.8, 20.9	241.3	-	194.9, 194.0 Me: 19.3, 18.4
(C ₅ H ₄ CMe ₂ C ₁₃ H ₈)W(CO)(C ₂ H ₂) (5a)	140.3, 90.9, 90.4, 86.6, 77.8	165.2, 152.1, 144.4, 143.4, 138.9, 138.7, 127.5, 126.1, 125.8, 124.7, 119.9, 113.7, 64.5	37.3, 31.3, 19.3	234.7	-	192.8, 187.7
(C ₅ H ₄ CMe ₂ C ₁₃ H ₈)W(CO)(C ₂ Me ₂) (5c)	140.4, 92.3, 90.7, 86.3, 78.3	166.4, 151.8, 144.5, 143.5, 138.3, 137.9, 127.4, 126.1, 125.6, 124.9, 119.8, 113.1, 64.6	37.1, 31.4, 21.2	235.5	-	197.5, 195.0 Me: 19.3, 19.0
(C ₅ H ₄ CMe ₂ C ₁₃ H ₉)X(CO) ₂ W(MeC=CHC(O)Me) (6b)	129.5, 92.6, 85.0	145.2, 142.5, 127.8, 127.2, 126.3, 199.8, 60.7	40.4, 25.5	241.4		WCM=C _β HC(O)Me C _α : 258.2, C _α Me: 36.6 C _β : 132.5, C _γ : 199.4, Me: 23.0

^a In Methylenchlorid-d₂, bei 20 °C, rel. δ(CD₂Cl₂) = 53.8 ppm.

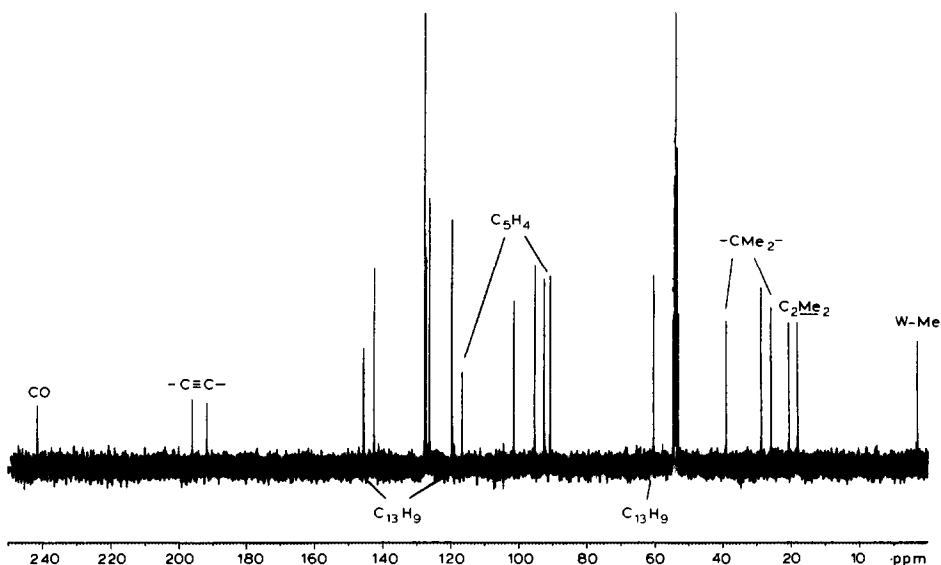


Fig. 2. ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz) von **3c** in CD_2Cl_2 und Zuordnung der Signale.

5, in denen neben dem Cyclopentadienyling der Fluorenylrest in 1-Stellung an das Metall koordiniert ist, wird für jeden einzelnen Ringwasserstoff ein separates Signal registriert (vgl. Fig. 1).

Ein drastischer Unterschied in der magnetischen Umgebung wird auch bei den Signalen der Methylprotonen der CMe_2 -Brücke sichtbar: Während bei den Acetylen-Methylkomplexen **3** nur ein relativ geringer Unterschied in der Abschirmung der beiden Methylgruppen beobachtet wird ($\Delta\delta \approx 0.02$ bis 0.45 ppm), wächst diese Diskrepanz bei den $\eta^5:\eta^1$ -Aromatkomplexen **4** und **5** bis auf 1.5 ppm. Modellbetrachtungen zeigen, daß gerade im letzteren Fall die Protonen der beiden Methylgruppen entweder in den abschirmenden oder in den entschirmenden Bereich des anisotropen "Ringstroms" des Fluorenylrests gelangen.

Das Auftreten von Rotameren ist bei monosubstituierten Acetylenliganden, die an ein Metall koordiniert sind, das ein Asymmetriezentrum darstellt, nicht ungewöhnlich (vgl. Lit. [2]). Das Rotamerenverhältnis des Phenylacetylenkomplexes **3d,d'** wurde mit 55:45 bestimmt. ΔG^\ddagger für die Rotameren-Umwandlung beträgt $73.7(\pm 3)$ kJ/mol.

^{13}C -NMR-Spektren. Die ^{13}C -NMR-Spektren (vgl. Tab. 2) erlauben die Identifizierung und Charakterisierung eines jeden Komplexliganden. Aufgrund des Asymmetriezentrums am Metall zeigen alle Acetylenkomplexe **3–5** für die jeweiligen Cyclopentadienyl- und Fluorenyl-Ringkohlenstoffatome unterschiedliche Signale. Als typisches Beispiel ist das Spektrum von **3c** angegeben (Fig. 2).

Beim Phenylacetylenkomplex **3d,d'**, der als Rotamerengemisch vorliegt, und beim Diphenylacetylenkomplex **3e** wurde auf eine Separierung der Ph-Kohlenstoffatome von den Fluorenyl-Kohlenstoffatomen verzichtet:

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden routinemäßig unter Argon mit wasserfreien und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur spektroskopischen Charakterisierung

dienten folgende Geräte: IR-Spektren (Perkin–Elmer 983G); NMR-Spektren (JEOL FX 90Q, Bruker AC 300, Bruker AM 500); Massenspektren (Varian MAT CH7). Ausbeuten, Festpunkte, Zersetzungspunkte und massenspektroskopische Molmassenbestimmungen sind in Tab. 1 angegeben.

Darstellung der Acetylen-Methylkomplexe 3a–c und des Alkenylketonkomplexes 6

Allgemeine Vorschrift: 0.79 g (1.43 mmol) **2** werden in 200 ml Pentan gelöst und in Gegenwart des jeweiligen Alkins bei einer Temperatur von etwa 10 °C mit UV-Licht bestrahlt (Quecksilber-Mitteldruckbrenner Hanovia L 450 W). Der Fortgang der Reaktion wird IR-spektroskopisch verfolgt. Nach ein bis zwei Stunden ist nahezu alles Ausgangsmaterial umgesetzt. Die Reaktionslösung wird auf eine mit Kieselgel/Pentan präparierte Chromatographiersäule gegeben. Mit einer Mischung aus Pentan/Toluol (5 : 1) können die Acetylen-Methylkomplexe **3a–e** von der Säule eluiert werden. Eine weitere Eluation mit einem Gemisch von Pentan/Diethylether (1 : 1) bei –30 °C liefert ein rotes Eluat, das den Alkenylketonkomplex **6** enthält. Die Produkte **3** und **6** lassen sich durch Kristallisation aus einem Pentan/Toluol-Gemisch (10 : 1) feinreinigen. Von **3a** und **3d** wurden Elementaranalysen durchgeführt: **3a**: Gef.: C, 56.85; H, 4.73. C₂₅H₂₄OW (524.32) ber.: C, 57.27; H, 4.61%. **3d**: Gef.: C, 62.54; H, 4.89. C₃₁H₂₈OW (600.41) ber.: C, 62.01; H, 4.70%.

Darstellung der Acetylenkomplexe 4a, 4c, 5a und 5c

Allgemeine Vorschrift: 1 mmol **1** bzw. **2** werden in 150 ml Toluol gelöst. Die Lösung wird in Gegenwart des jeweiligen Alkins eine Stunde lang bei 8 °C mit UV-Licht bestrahlt, bis nahezu alles Ausgangsmaterial umgesetzt ist. Die Lösung wird auf wenige Milliliter eingengt und auf eine mit Kieselgel/Pentan präparierte Chromatographiersäule gegeben. Mit einer Mischung aus Pentan/Toluol (3 : 1) können die jeweiligen Komplexe **4a** (blau), **4c** (blau), **5a** (rot) und **5c** (rot) von der Säule eluiert werden. Durch Kristallisation bei –78 °C können analysenreine Produkte erhalten werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H.G. Alt, H.E. Maisel, J.S. Han, B. Wrackmeyer und A. Razavi, *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 131.
- 2 H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 149.
- 3 H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 383 (1990) 125.
- 4 H.G. Alt, H.E. Engelhardt, U. Thewalt und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 165.
- 5 J.L. Templeton, P.B. Winston und B.C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 7713.
- 6 J.L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.*, 29 (1989) 1.