

JOM 23483

Photoinduzierte Desalkylierungsreaktionen an Indenyl- und Fluorenyl-funktionalisierten Cyclopentadienyltricarbonyl-Methylkomplexen des Molybdäns und Wolframs. Molekülstrukturen von  $(\eta^5 : \eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_6)\text{Mo}(\text{CO})_3$ ,  $(\eta^5 : \eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{W}(\text{CO})_3$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})_3]_2$

Helmut G. Alt und Jung Su Han

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

Robin D. Rogers

Department of Chemistry, Northern Illinois University, DeKalb, IL 60115 (USA)

(Eingegangen den 12. November 1992)

**Abstract**

Upon photolysis the indenyl and fluorenyl functionalized cyclopentadienyl complexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{R})\text{M}(\text{CO})_3\text{Me}$  ( $\text{R} = \text{C}_9\text{H}_7$  (indenyl),  $\text{C}_{13}\text{H}_9$  (fluorenyl);  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) and  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$  are dealkylated to give methane, the monomeric tricarbonyl complexes  $(\eta^5 : \eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_6)\text{M}(\text{CO})_3$  and  $(\eta^5 : \eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{W}(\text{CO})_3$ , and the dinuclear complex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})_3]_2$  (**6**). The molecular structures of  $(\eta^5 : \eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_6)\text{Mo}(\text{CO})_3$  and  $(\eta^5 : \eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{W}(\text{CO})_3$  indicate that the  $\text{C}_9\text{H}_6$  unit is  $\sigma$ -bonded to the metal via the five-membered ring and the  $\text{C}_{13}\text{H}_8$  moiety via a six-membered ring. The dimeric complex **6** is held together by a comparatively long W–W bond (3.2257(6) Å).

**Zusammenfassung**

Die Photolyse der Indenyl- und Fluorenyl-funktionalisierten Cyclopentadienylkomplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{R})\text{M}(\text{CO})_3\text{Me}$  ( $\text{R} = \text{C}_9\text{H}_7$  (Indenyl),  $\text{C}_{13}\text{H}_9$  (Fluorenyl);  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$  in Lösung verläuft unter Bildung von Methan und den entsprechenden Tricarbonylkomplexen  $(\eta^5 : \eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{R})\text{M}(\text{CO})_3$  bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})_3]_2$  (**6**). Die Molekülstrukturen von  $(\eta^5 : \eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_6)\text{Mo}(\text{CO})_3$  und  $(\eta^5 : \eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{W}(\text{CO})_3$  zeigen, daß die Indenylgruppe über den Fünfring und die Fluorenylgruppe über ein sechsgliedriges Ringsystem eine  $\sigma$ -Bindung zum Metall eingehen. Der Zweikernkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})_3]_2$  (**6**) wird von einer relativ langen W–W-Bindung (3.2257(6) Å) zusammengehalten.

**1. Einleitung**

Die Photolyse der Cyclopentadienylkomplexe  $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{Me}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) in Lösung verläuft unter Desalkylierung, wobei vorwiegend Methan und die Zweikernkomplexe  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3]_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) und  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$  gebildet werden (vgl. [1,2]).

Matrixphotolysen lassen erkennen, daß der chemische Primärschritt in der Eliminierung eines CO-Liganden besteht [3,4]. Das dabei entstandene 16-Elektronen-Komplexfragment geht dann die Desalkylierungsreaktion ein, wobei der zur Methanbildung benötigte Wasserstoff vom Cyclopentadienylliganden, von einem anderen Methyliganden oder vom Solvens abstrahiert wird. Wir berichten in dieser Arbeit über Photolysereaktionen von Cyclopentadienyltricarbonylmethylkomplexen des Molybdäns und Wolframs, deren

Correspondence to: Prof. Dr. H.G. Alt or Prof. Dr. R.D. Rogers.

TABELLE 1. Charakterisierung der Komplexe

Komplex	IR <sup>a</sup>		<sup>1</sup> H-NMR <sup>b</sup>		Ausbeute (%)	MS [M <sup>+</sup> ]	Fp. (°C) (Zers.)
	$\nu(\text{CO})$	$\delta(\text{C}_3\text{H}_4)$	$\delta(\text{C}_9\text{H}_7)$ bzw. $\delta(\text{C}_9\text{H}_6)$ [J(H, H) in Hz]	$\delta(\text{CMe}_3)$ bzw. $\delta(\text{CH}_2)_3$ [J(H, H) in Hz]			
$(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_3\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_6)\text{Mo}(\text{CO})_3$ (in Aceton-d <sub>6</sub> ) (2a)	2028, 1956, 1941	6,57 (vt, 2) [4,6] 5,37 (vt, 2) [4,6]	7,28 (d, 1) [7,7], 7,22 (d, 1) [7,8] 7,10 (vt, 1) [5,3], 6,90 (vt, 2) [5,3] 3,32 (s, 2)	1,64 (s, 6)	40	402	103
$(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_3\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_6)\text{W}(\text{CO})_3$ (2b)	2024, 1940, 1934	6,12 (vt, 2) [4,6] 5,29 (vt, 2) [4,5]	7,24 (d, 1) [7,1], 7,16 (d, 1) [7,2] 7,05 (vt, 2) [5,6], 6,92 (vt, 1) [5,7] 3,33 (s, 2)	1,85 (s, 6)	30	488	108
$[(\eta^5\text{-C}_3\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})_3]_2$ (6)	1937, 1886	5,22 (m, 8)	7,76 (dd, 4) [6,6/1,2], 7,50 (dd, 4) [7,5/1,0], 7,34 (m, 8), 4,01 (t, 2) [5,7]	2,40 (t, 4) [7,8] 2,06 (m, 4) 1,34 (m, 4)	23	1022	(134)

<sup>a</sup> (cm<sup>-1</sup>) in Pentanlösung. <sup>b</sup>  $\delta$  (ppm) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, bei + 25°C ( $\delta$  rel. zu Resiprotonensignal = 5,32).

TABELLE 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten <sup>a</sup>

Komplex	$\delta(\text{C}_5\text{H}_4)$	$\delta(\text{CMe}_2)$ bzw. $\delta(\text{CH}_2)_3$	$\delta(\text{C}_9\text{H}_6)$ bzw. $\delta(\text{C}_{13}\text{H}_8)$	$\delta(\text{M-CO})$
$(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2(\text{C}_9\text{H}_6)\text{Mo}(\text{CO})_3$ ( <b>2a</b> ) (in Aceton- <i>d</i> <sub>6</sub> )	129, 7, 91,9, 86,8	40,6, 21,4	151,1, 149,1, 146,1, 144,3 126,1, 123,0, 122,3, 116,5, 50,3	239,4, 227,5
$(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2(\text{C}_9\text{H}_6)\text{W}(\text{CO})_3$ ( <b>2b</b> )	135,0, 89,7, 84,2	40,0, 26,6	149,2, 146,5, 145,0, 142,9 125,5, 122,6, 121,9, 115,6, 50,8	222,1, 216,5
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})_3]_2$ ( <b>6</b> )	111,0, 93,7, 89,5	32,9, 29,6, 28,7	160,8, 147,5, 127,4, 127,3 124,7, 120,1, 47,5	223,5, 215,4

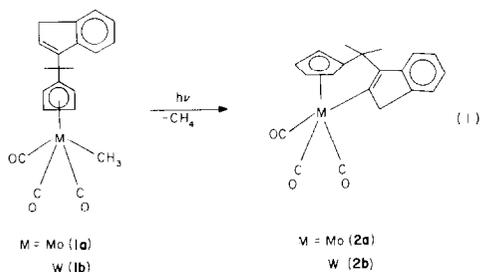
<sup>a</sup>  $\delta$ (ppm) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , bei +25°C ( $\delta$  rel. zu Lösungsmittelsignal = 53,8).

Cyclopentadienylligand einen 1,1-Dimethyl-1-indenyl- bzw. 1,1-Dimethyl-1-fluorenylsubstituenten trägt.

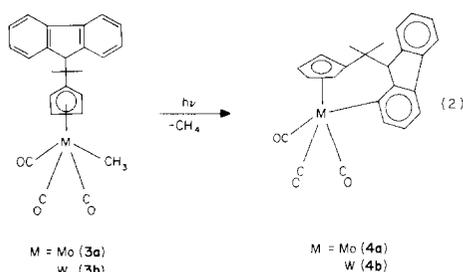
## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Photolysereaktionen der Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3\text{Me}$ ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{M}(\text{CO})_3\text{Me}$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$ in Lösung

Die Photolyse der Komplexe **1a,b** bzw. **3a,b** in Toluollösung führt zu den monomeren Produkten **2a,b** bzw. **4a,b** (Gln. (1), (2)).



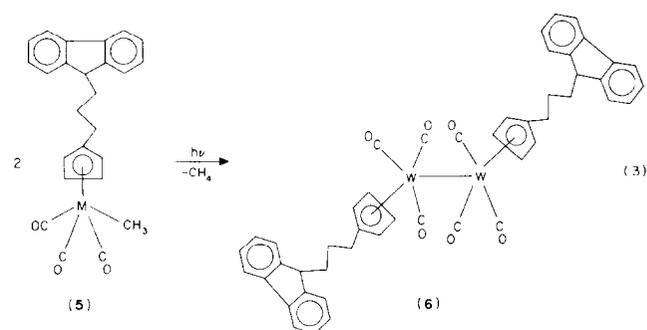
bzw.



Der zur Methanbildung benötigte Wasserstoff wird selektiv von der *ortho*-Position des Fünfrings des Indenylsubstituenten bzw. der 1-Position des Fluorenylsubstituenten abstrahiert. Molekülmodelle zeigen, daß sich diese Positionen sehr dem Methylgruppen nähern, wenn der jeweilige Cyclopentadienylsubstituent um seine  $-\text{CMe}_2\text{R}$  ( $\text{R} = \text{Indenyl}, \text{Fluorenyl}$ ) Achse rotiert.

Auffällig ist dabei, daß die Indenylgruppe nur über den Fünfring eine  $\sigma$ -Bindung zum Metall ausbildet.

Einen ganz anderen Verlauf nimmt die Photolysereaktion, wenn der Komplex  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_{13}\text{H}_9\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$  eingesetzt wird (Gl. (3)):



Es erfolgt zwar ebenfalls Desalkylierung, aber als metallorganisches Produkt wird ein Dimeres gebildet. Offenbar bewirkt die  $\text{C}_3$ -Brücke diesen unterschiedlichen Reaktionsverlauf. Modelluntersuchungen zeigen, daß der Fluorenylsubstituent des Fragments  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})_3$  durchaus in die "Reichweite" des Metalls gelangen kann; eine solche Annäherung wird aber aufgrund der freien Rotationsmöglichkeit der C-C-Bindungen um die drei Brücken-C-Atome sehr unwahrscheinlich und das Komplexfragment bevorzugt daher eine intermolekulare Stabilisierung in Form einer Dimerisierung. Die Photodesalkylierung von **5** gleicht somit der der unsubstituierten Komplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{M}(\text{CO})_3\text{Me}$  [5,6].

## 3. Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe **2a**, **2b** und **6**

Die Ausgangsverbindungen **1a,b**, **3a,b** und **5** sowie die Produkte **4a, b** wurden erst kürzlich charakterisiert [7,8]. Alle übrigen Komplexe wurden IR-,  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und massenspektroskopisch charakterisiert (vgl. Tab. 1 und 2).

### 3.1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

In den monomeren Komplexen **2a,b** ist der Indenyl substituent planar und "schneidet" das restliche Komplexfragment in zwei Spiegelbilder. Demzufolge erscheinen die C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Protonen als AA'BB'-Spinsystem und die beiden Methylsubstituenten in der Brücke ergeben nur ein Signal. Der Indenylsubstituent zeigt für jede Position unterschiedlich abgeschirmte Protonen; lediglich die beiden aliphatischen Protonen im Fünfring sind isotop.

### 3.2. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren

Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren liefern analoge Aussagen wie die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Aufgrund der Spiegelebene in den Molekülen von **2a, b** vereinfacht sich das Spektrum: Die C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-C-Atome ergeben drei Signale, wobei das am stärksten entschirmte dem quartären C-Atom

zuzuordnen ist. Von den drei CO-Liganden kommt das bei höherem Feld den beiden isotopen CO-Liganden zu. Der asymmetrische Indenylring zeigt naturgemäß für jedes C-Atom ein separates Signal.

### 3.3. Molekülstrukturen von (η<sup>5</sup>:η<sup>1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CMe<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>)-Mo(CO)<sub>3</sub> (**2a**), (η<sup>5</sup>:η<sup>1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CMe<sub>2</sub>C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)W(CO)<sub>3</sub> (**4b**) und [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>)W(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**6**)

Der monomere Komplex **2a** besitzt die in Abb. 1 dargestellte Struktur. Die Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 3 angegeben. Der Mo-C(13)-Abstand beträgt 2.20(2) Å und ist deutlich kürzer als der Mo-CH<sub>3</sub>-Abstand in der Ausgangsverbindung (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CMe<sub>2</sub>C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>)Mo(CO)<sub>3</sub>Me (2.31(1) Å) [8] bzw. der Mo-Indenyl-Abstand (2.332(7) bzw. 2.375(8) Å) im π-Komplex (η<sup>5</sup>:η<sup>2</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CMe<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)Mo(CO)<sub>2</sub>Me [8]. Die C-C-Abstände im Indenyl-Fünfring zeigen, daß

TABELLE 3. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) für (η<sup>5</sup>:η<sup>1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CMe<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>)Mo(CO)<sub>3</sub> (**2a**) (Cent = Zentrum des Cyclopentadienylrings)

Mo-C(1)	1.98(2)	Mo-C(2)	2.00(2)
Mo-C(3)	2.00(2)	Mo-C(4)	2.31(2)
Mo-C(5)	2.32(2)	Mo-C(6)	2.32(2)
Mo-C(7)	2.30(2)	Mo-C(8)	2.35(2)
Mo-C(13)	2.20(2)	O(1)-C(1)	1.15(3)
O(2)-C(2)	1.14(3)	O(3)-C(3)	1.11(3)
C(4)-C(5)	1.49(3)	C(4)-C(8)	1.43(4)
C(5)-C(6)	1.32(5)	C(6)-C(7)	1.36(3)
C(7)-C(8)	1.44(3)	C(8)-C(9)	1.50(2)
C(9)-C(10)	1.49(3)	C(9)-C(11)	1.57(3)
C(9)-C(12)	1.53(2)	C(12)-C(13)	1.37(3)
C(12)-C(20)	1.50(2)	C(13)-C(14)	1.49(2)
C(14)-C(15)	1.47(3)	C(15)-C(16)	1.36(3)
C(15)-C(20)	1.41(3)	C(16)-C(17)	1.37(3)
C(17)-C(18)	1.37(3)	C(18)-C(19)	1.41(3)
C(19)-C(20)	1.37(3)	Cent-Mo	1.99
C(1)-Mo-C(2)	81.1(9)	C(1)-Mo-C(3)	78.6(9)
C(2)-Mo-C(3)	103.2(9)	C(1)-Mo-C(13)	138.7(7)
C(2)-Mo-C(13)	72.0(9)	C(3)-Mo-C(13)	77.8(7)
Mo-C(1)-O(1)	177(2)	Mo-C(2)-O(2)	175(2)
Mo-C(3)-O(3)	179(2)	C(5)-C(4)-C(8)	107(2)
C(4)-C(5)-C(6)	107(2)	C(5)-C(6)-C(7)	111(2)
C(6)-C(7)-C(8)	110(2)	C(4)-C(8)-C(7)	104(2)
C(4)-C(8)-C(9)	127(2)	C(7)-C(8)-C(9)	129(2)
C(8)-C(9)-C(10)	112(2)	C(8)-C(9)-C(11)	109(1)
C(10)-C(9)-C(11)	110(2)	C(8)-C(9)-C(12)	106(1)
C(10)-C(9)-C(12)	110(1)	C(11)-C(9)-C(12)	110(2)
C(9)-C(12)-C(13)	122(2)	C(9)-C(12)-C(20)	127(2)
C(13)-C(12)-C(20)	111(1)	Mo-C(13)-C(12)	119(1)
Mo-C(13)-C(14)	133(1)	C(12)-C(13)-C(14)	107(1)
C(13)-C(14)-C(15)	107(1)	C(14)-C(15)-C(16)	133(2)
C(14)-C(15)-C(20)	109(2)	C(16)-C(15)-C(20)	118(2)
C(15)-C(16)-C(17)	124(2)	C(16)-C(17)-C(18)	117(2)
C(17)-C(18)-C(19)	122(2)	C(18)-C(19)-C(20)	119(2)
C(12)-C(20)-C(15)	106(2)	C(12)-C(20)-C(19)	134(2)
C(15)-C(20)-C(19)	120(2)	Cent-Mo-C(1)	116.7
Cent-Mo-C(2)	130.6	Cent-Mo-C(3)	124.8
Cent-Mo-C(13)	104.6		

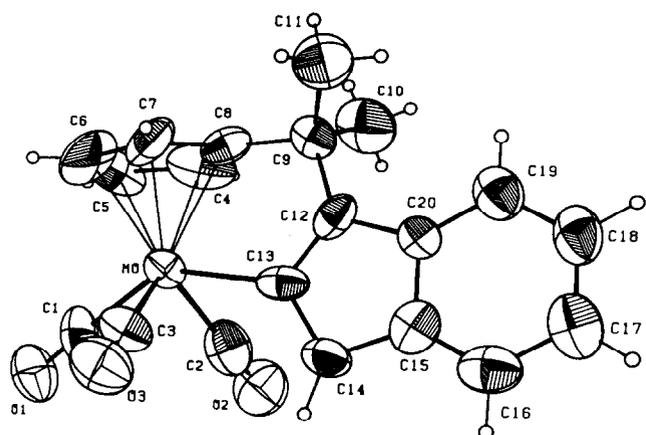


Abb. 1. ORTEP-Darstellung eines Moleküls von  $(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{-C}_9\text{H}_6)\text{Mo}(\text{CO})_3$  (**2a**).

die Doppelbindung eindeutig zwischen C(12) und C(13) lokalisiert ist (1.37(3) Å).

Der Winkel am Brückenkopf-C-Atom ( $\angle\text{C}(8)\text{-C}(9)\text{-C}(12) = 106(1)^\circ$ ) ist etwas kleiner als der entsprechende Winkel in der Ausgangsverbindung  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Me}$  ( $108.5(4)^\circ$ ).

Die Struktur des Komplexes  $(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{W}(\text{CO})_3$  ist in Abb. 2 abgebildet. Die Bindungsabstände und -winkel sind aus Tabelle 4 ersichtlich. Der W-C(14)-Abstand von 2.29(1) Å ist hier deutlich größer als der entsprechende Metall-C-Abstand von **2a** (2.20(2) Å) und erreicht fast die Länge der W-CH<sub>3</sub>-Bindung in  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$  (2.31(2) Å) [8]. Der Winkel am Brücken-C-Atom C(12)-C(9)-

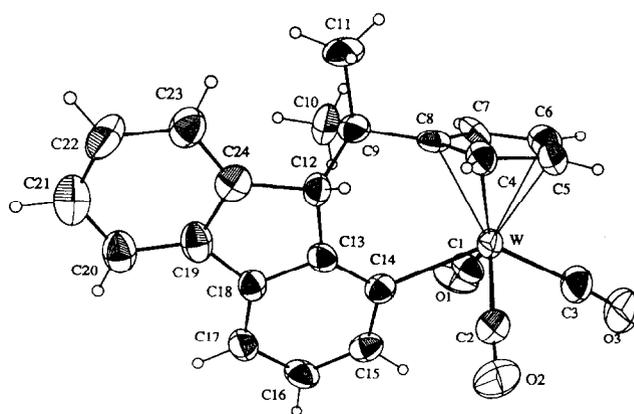


Abb. 2. ORTEP-Darstellung eines Moleküls von  $(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{-C}_{13}\text{H}_8)\text{W}(\text{CO})_3$  (**4b**).

C(8) beträgt  $108.1(8)^\circ$  und ist etwas größer als der analoge Winkel im Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$  ( $107.6(4)^\circ$ ). Offenbar ist die Länge der W-C(14)-Bindung mitbestimmend für die Größe dieses Winkels.

Der Zweikernkomplex **6** besitzt eine "langgestreckte" Struktur (Abb. 3), die dadurch mitverursacht wird, daß die  $(\text{CH}_2)_3$ -Kette die C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Ringe und die C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>-Substituenten auf maximalem Abstand hält. Die Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 5 aufgeführt. Der W-W-Abstand beträgt 3.2257(6) Å und ist nur geringfügig größer als der W-W-Abstand der Stammverbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]_2$  (3.222(1) Å) [9]. Alle anderen Bindungslängen und -winkel liegen im erwarteten Bereich.

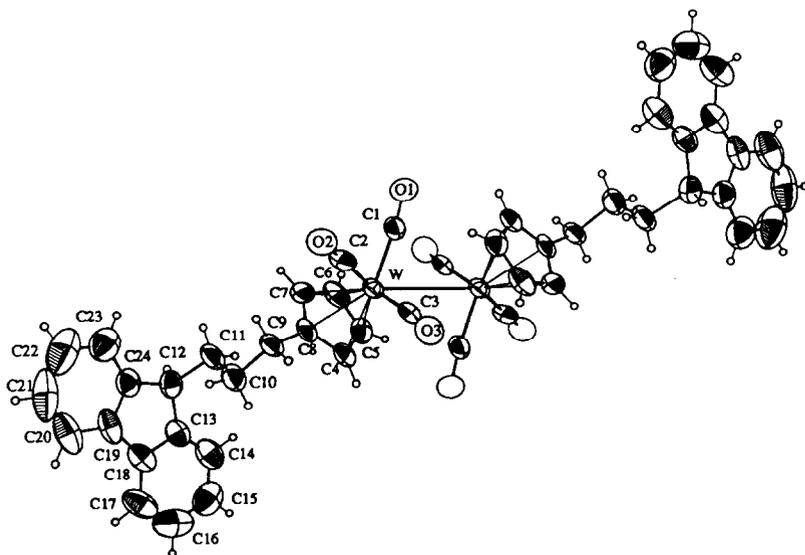


Abb. 3. ORTEP-Darstellung eines Moleküls von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})_3]_2$  (**6**).

#### 4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden routinemäßig unter Schutzgasatmosphäre und mit wasserfreien und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt.

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CMe<sub>2</sub>R)M(CO)<sub>3</sub>Me (R = C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>; M = Mo, W) und ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>)W(CO)<sub>3</sub>Me und des Komplexes ( $\eta^5$ : $\eta^1$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CMe<sub>2</sub>C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)W(CO)<sub>3</sub> wurde erst kürzlich beschrieben [8].

4.1. Darstellung der monomeren Komplexe ( $\eta^5$ : $\eta^1$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CMe<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)Mo(CO)<sub>3</sub> (**2a**) und ( $\eta^5$ : $\eta^1$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CMe<sub>2</sub>C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)W(CO)<sub>3</sub> (**2b**)

Allgemeine Vorschrift: 1 mmol des jeweiligen Isomereingemisches der Komplexe ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-CMe<sub>2</sub>C<sub>9</sub>-H<sub>7</sub>)M(CO)<sub>3</sub>Me (M = Mo, W) wird in 200 ml Toluol gelöst. Die gelbe Lösung wird bei 15°C 1 h lang bestrahlt (Hanovia L450W). Die orangebraune Reaktionslösung wird dann zur Trockne gebracht und der Rückstand mit einer Mischung aus Pentan/Toluol

TABELLE 4. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) für ( $\eta^5$ : $\eta^1$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CMe<sub>2</sub>C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>W(CO)<sub>3</sub> (**4b**) (Cent = Zentrum des Cyclopentadienylrings)

W-C(1)	1.96(1)	W-C(2)	1.97(1)
W-C(3)	1.99(1)	W-C(4)	2.32(1)
W-C(5)	2.30(1)	W-C(6)	2.32(1)
W-C(7)	2.34(1)	W-C(8)	2.362(9)
W-C(14)	2.29(1)	O(1)-C(1)	1.16(1)
O(2)-C(2)	1.17(1)	O(3)-C(3)	1.14(1)
C(4)-C(5)	1.42(2)	C(4)-C(8)	1.44(1)
C(5)-C(6)	1.41(2)	C(6)-C(7)	1.41(2)
C(7)-C(8)	1.40(1)	C(8)-C(9)	1.51(1)
C(9)-C(10)	1.52(1)	C(9)-C(11)	1.57(1)
C(9)-C(12)	1.57(1)	C(12)-C(13)	1.53(1)
C(12)-C(24)	1.52(2)	C(13)-C(14)	1.39(2)
C(13)-C(18)	1.42(1)	C(14)-C(15)	1.39(2)
C(15)-C(16)	1.38(2)	C(16)-C(17)	1.38(2)
C(17)-C(18)	1.40(2)	C(18)-C(19)	1.46(2)
C(19)-C(20)	1.37(1)	C(19)-C(24)	1.40(2)
C(20)-C(21)	1.39(2)	C(21)-C(22)	1.39(2)
C(22)-C(23)	1.40(2)	C(23)-C(24)	1.41(2)
Cent-W	1.99		
C(1)-W-C(2)	110.9(5)	C(1)-W-C(3)	78.1(5)
C(2)-W-C(3)	80.4(5)	C(1)-W-C(14)	73.9(4)
C(2)-W-C(14)	71.8(5)	C(3)-W-C(14)	129.4(5)
W-C(1)-O(1)	176(1)	W-C(2)-O(2)	178(1)
W-C(3)-O(3)	176(1)	C(5)-C(4)-C(8)	108(1)
C(4)-C(5)-C(6)	107(1)	C(5)-C(6)-C(7)	109(1)
C(6)-C(7)-C(8)	108(1)	C(4)-C(8)-C(7)	107.4(9)
C(4)-C(8)-C(9)	125.6(9)	C(7)-C(8)-C(9)	126.7(9)
C(8)-C(9)-C(10)	110.9(8)	C(8)-C(9)-C(11)	105.3(8)
C(10)-C(9)-C(11)	109(1)	C(8)-C(9)-C(12)	108.1(8)
C(10)-C(9)-C(12)	111.4(8)	C(11)-C(9)-C(12)	111.5(8)
C(9)-C(12)-C(13)	113.1(8)	C(9)-C(12)-C(24)	116.8(9)
C(13)-C(12)-C(24)	102.6(8)	C(12)-C(13)-C(14)	130.4(9)
C(12)-C(13)-C(18)	108.5(8)	C(14)-C(13)-C(18)	121(1)
W-C(14)-C(13)	122.0(8)	W-C(14)-C(15)	122.1(9)
C(13)-C(14)-C(15)	116(1)	C(14)-C(15)-C(16)	124(1)
C(15)-C(16)-C(17)	120(1)	C(16)-C(17)-C(18)	118(1)
C(13)-C(18)-C(17)	121.1(9)	C(13)-C(18)-C(19)	110.0(9)
C(17)-C(18)-C(19)	128.9(9)	C(18)-C(19)-C(20)	129(1)
C(18)-C(19)-C(24)	107.9(9)	C(20)-C(19)-C(24)	123(1)
C(19)-C(20)-C(21)	118(1)	C(20)-C(21)-C(22)	120(1)
C(21)-C(22)-C(23)	121(1)	C(22)-C(23)-C(24)	119(1)
C(12)-C(24)-C(19)	111(1)	C(12)-C(24)-C(23)	131(1)
C(19)-C(24)-C(23)	118(1)	Cent-W-C(1)	121.7
Cent-W-C(2)	127.0	Cent-W-C(3)	115.4
Cent-W-C(14)	115.2		

(30/1) gelöst. Bei der anschließenden Säulenchromatographie über Kieselgel bei  $-20^{\circ}\text{C}$  kann mit einer Mischung aus Pentan/Toluol (5/1) eine rote Fraktion eluiert werden, die den gewünschten Komplex **2a** bzw. **2b** enthält. Zum Kristallisieren der Produkte eignet sich eine Mischung aus Methylenchlorid und Hexan.

#### 4.2. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})_3]_2$ (**6**)

0.60 g (1.09 mmol)  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})_3\text{-Me}$  werden in 200 ml Toluol gelöst. Die gelbe Lösung verfärbt sich bei der Bestrahlung mit UV-Licht im Verlauf von 2 h nach rot. Die Reaktionslösung wird

auf eine mit Kieselgel/Pentan präparierte Chromatographiersäule gegeben. Das Produkt **6** kann mit Toluol als rote Fraktion eluiert werden. Zur Feinreinigung wird das Produkt aus einem Hexan/Methylenchlorid-Gemisch (5/1) kristallisiert.

#### 4.3. Röntgenkristallographie

In Tab. 6 sind für die Komplexe **2a**, **4b** und **6** die Kristalldaten, die Intensitätsmessungen und die Daten zur Strukturverfeinerung zusammengefaßt.

Die Röntgenmessungen erfolgten mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  0.71073 Å) bei  $18^{\circ}\text{C}$  auf einem Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer mit Graphitmonochro-

TABELLE 5. Bindungsabstände (Å) und -winkel ( $^{\circ}$ ) für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})_3]_2$  (**6**) (Cent = Zentrum des Cyclopentadienylrings)

W-Wa	3.2257(6)	W-C(1)	1.939(9)
W-C(2)	1.943(9)	W-C(3)	1.966(9)
W-C(4)	2.365(8)	W-C(5)	2.367(8)
W-C(6)	2.353(8)	W-C(7)	2.315(8)
W-C(8)	2.329(7)	O(1)-C(1)	1.182(9)
O(2)-C(2)	1.163(9)	O(3)-C(3)	1.167(9)
C(4)-C(5)	1.41(1)	C(4)-C(8)	1.43(1)
C(5)-C(6)	1.38(1)	C(6)-C(7)	1.42(1)
C(7)-C(8)	1.43(1)	C(8)-C(9)	1.51(1)
C(9)-C(10)	1.54(1)	C(10)-C(11)	1.54(1)
C(11)-C(12)	1.54(1)	C(12)-C(13)	1.51(1)
C(12)-C(24)	1.51(1)	C(13)-C(14)	1.35(1)
C(13)-C(18)	1.39(1)	C(14)-C(15)	1.38(1)
C(15)-C(16)	1.38(2)	C(16)-C(17)	1.36(2)
C(17)-C(18)	1.38(1)	C(18)-C(19)	1.47(1)
C(19)-C(20)	1.39(1)	C(19)-C(24)	1.40(1)
C(20)-C(21)	1.35(2)	C(21)-C(22)	1.35(2)
C(22)-C(23)	1.37(2)	C(23)-C(24)	1.39(1)
Cent-W	2.01		
Wa-W-C(1)	71.2(3)	Wa-W-C(2)	129.3(2)
C(1)-W-C(2)	78.4(3)	Wa-W-C(3)	72.1(2)
C(1)-W-C(3)	105.6(3)	C(2)-W-C(3)	78.6(4)
W-C(1)-O(1)	174.0(7)	W-C(2)-O(2)	177.0(8)
W-C(3)-O(3)	174.6(6)	C(5)-C(4)-C(8)	108.1(9)
C(4)-C(5)-C(6)	109.3(8)	C(5)-C(6)-C(7)	108.4(8)
C(6)-C(7)-C(8)	107.7(8)	C(4)-C(8)-C(7)	106.5(8)
C(4)-C(8)-C(9)	128.2(9)	C(7)-C(8)-C(9)	124.6(8)
C(8)-C(9)-C(10)	112.5(7)	C(9)-C(10)-C(11)	112.1(7)
C(10)-C(11)-C(12)	112.5(7)	C(11)-C(12)-C(13)	116.2(8)
C(11)-C(12)-C(24)	115.2(7)	C(13)-C(12)-C(24)	102.3(7)
C(12)-C(13)-C(14)	129.3(9)	C(12)-C(13)-C(18)	109.5(9)
C(14)-C(13)-C(18)	121(1)	C(13)-C(14)-C(15)	120(1)
C(14)-C(15)-C(16)	119(1)	C(15)-C(16)-C(17)	122(1)
C(16)-C(17)-C(18)	119(1)	C(13)-C(18)-C(17)	120(1)
C(13)-C(18)-C(19)	110.1(9)	C(17)-C(18)-C(19)	130(1)
C(18)-C(19)-C(20)	133(1)	C(18)-C(19)-C(24)	106.7(9)
C(20)-C(19)-C(24)	120(1)	C(19)-C(20)-C(21)	118(1)
C(20)-C(21)-C(22)	123(2)	C(21)-C(22)-C(23)	121(2)
C(22)-C(23)-C(24)	118(1)	C(12)-C(24)-C(19)	111.2(9)
C(12)-C(24)-C(23)	129(1)	C(19)-C(24)-C(23)	120(1)
Cent-W-Wa	116.8	Cent-W-C(1)	127.8
Cent-W-C(2)	113.9	Cent-W-C(3)	126.4

TABELLE 6. Kristalldaten und Zusammenfassung der Intensitätsmessungen und der Strukturverfeinerung

	$C_{20}H_{15}O_3Mo \cdot 0.5C_7H_8$ (2a)	$C_{24}H_{18}O_3W$ (4b)	$C_{48}H_{38}O_6W_2$ (6)
Farbe und Gestalt des Kristalls	orange, parallele Röhren	gelb, keilförmig	violett, parallele Röhren
Molmasse	445,35	538,26	1078,53
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$Cc$	$C2/c$
Zellkonstanten			
$a$ (Å)	9,923(8)	17,010(9)	18,934(9)
$b$ (Å)	10,307(4)	11,094(5)	8,432(2)
$c$ (Å)	10,577(4)	14,350(4)	25,901(9)
$\alpha$ (°)	85,46(3)		
$\beta$ (°)	73,65(5)	134,25(5)	107,05(7)
$\gamma$ (°)	76,14(5)		
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	1008	1939,7	3953
Moleküle pro Elementarzelle	2	4	4
$D_{\text{ber.}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,47	1,84	1,81
$\mu_{\text{ber.}}$ (cm <sup>-1</sup> )	6,63	63,2	62,1
Max. Kristallabmessungen (mm)	0,15 × 0,23 × 0,55	0,05 × 0,25 × 0,28	0,23 × 0,25 × 0,28
Scan Weite	0,80 + 0,35 tan $\theta$	0,80 + 0,35 tan $\theta$	0,80 + 0,35 tan $\theta$
Standard Reflexe	$14\bar{2}, 1\bar{3}3, 303, 3\bar{3}2, 204, 1\bar{2}3$	800, 060, 006	600, 060, 0, 0, 18
Standard-Abweichung	± 2%	+ 3,5%	± 1,5%
Gemessene Reflexe	3537	1849	3829
Bereich von $h, k, l$	+11, +12, +12	+20, +13, ±17 (außer $h + k = 2a + 1$ )	+22, +10, ±30 (außer $h + k = 2a + 1$ )
Beobachtete Reflexe [ $F_o \geq 5\sigma(F_o)$ ]	1409	1565	2202
Anzahl der variierten Parameter	239	257	253
Gewichte	$[\sigma(F_o)^2 + 0,0004(F_o)^2]^{-1}$	$[\sigma(F_o)^2 + 0,0004(F_o)^2]^{-1}$	$[\sigma(F_o)^2 + 0,0004(F_o)^2]^{-1}$
GOF	0,88	0,82	0,50
$R = \Sigma   F_o  -  F_c   / \Sigma  F_o $	0,077	0,024	0,030
$R_w$	0,084	0,030 (0,028, 0,036 für inverse Konfig.)	0,033
Maximum der Restelektronendichte (e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> )	0,8	4	1,0 (in der Nähe von W)

mator. Intensitätsdaten:  $\theta/2\theta$  Meßbetrieb;  $2 < 2\theta < 50^\circ$ . Benütztes Computerprogramm: SHELX [10]. Lösung der Struktur: SHELXS [11]. Die Position der Wasserstoffatome wurden in berechneten Lagen, 0,95 Å vom gebundenen C-Atom angenommen ( $B$  5,5 Å<sup>2</sup>). Die Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren lieferte die endgültigen Werte für  $R$  und  $R_w$  (siehe Tab. 6). Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56791, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## 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

- H.G. Alt, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 752; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 766.
- D.B. Pourreau und G.L. Geoffroy, *Adv. Organomet. Chem.*, 24 (1985) 249.
- K.A. Mahmoud, A.J. Rest, H.G. Alt, M.E. Eichner und B.M. Jansen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 175.
- R.J. Kazlauskas und M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1727 und 104 (1982) 6005.
- H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 124 (1977) 167.
- M.D. Rausch, T.E. Gismondi, H.G. Alt und J.A. Schwärzle, *Z. Naturforsch. Teil B*, 32 (1977) 998.
- H.G. Alt, H.E. Maisel, J.S. Han und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 131.
- H.G. Alt, J.S. Han und R.D. Rogers, *J. Organomet. Chem.*, 445 (1993) 115.
- R.D. Adams, D.M. Collins und F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1086.
- G.M. Sheldrick, SHELX76, a system of computer programs for X-ray structure determinations as locally modified, University of Cambridge, England (1976).
- G.M. Sheldrick, SHELXS, in G.M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard (Hrsg.), *Crystallographic Computing 3*, Oxford University Press, 1985, S. 175–189.