

Gehinderte Ligandbewegungen in Übergangsmetallkomplexen XLV [☆]. Struktur und dynamisches Verhalten von *cis*-Dicarbonyl-bis(η^4 -1,3-dien)chrom(0)-, -molybdän(0)- und -wolfram(0)-Komplexen

Saim Özkar ^a, Cornelius G. Kreiter ^{b,*}, Michael Kotzian ^b

^a Department of Chemistry, Middle East Technical University, 06531 Ankara, Turkey

^b Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße, D 67663 Kaiserslautern, Deutschland

Eingegangen am 11. Oktober 1994; in revidierter Form am 25. November 1994

Abstract

The static and dynamic stereochemistry of *cis*-bis(η^4 -1,3-butadiene)dicarbonyl-molybdenum(0) (**1**) and -tungsten(0) (**2**), as well as of *cis*-dicarbonyl-bis(η^4 -1,3-cyclohexadiene)chromium(0) (**3**), -molybdenum(0) (**4**) and -tungsten(0) (**5**) was studied by IR and NMR spectroscopy. The complexes **1–5** show temperature-dependent NMR spectra, according to hindered ligand movements. In the case of **1**, the crystal and molecular structure were determined by an X-ray diffraction analysis.

Zusammenfassung

Die statische und dynamische Stereochemie von *cis*-Bis(η^4 -1,3-butadien)dicarbonyl-molybdän(0) (**1**) und -wolfram(0) (**2**), sowie von *cis*-Dicarbonyl-bis(η^4 -1,3-cyclohexadien)chrom(0) (**3**), -molybdän(0) (**4**) und -wolfram(0) (**5**) wurde IR- und NMR-spektroskopisch untersucht. Die Komplexe **1–5** liefern temperaturabhängige NMR-Spektren als Folge gehinderter Ligandbewegungen. Im Falle von **1** wurde die Kristall- und Molekülstruktur durch eine Röntgen-Beugungsanalyse bestimmt.

Keywords: Chromium; Molybdenum; Tungsten; Carbonyl; Diene

1. Einleitung

Übergangsmetallkomplexe konjugierter Diene sind seit langem bekannt und spielen unter anderem bei der katalytischen Hydrierung [2] oder Hydrosilylierung [3] von Diolefinen eine wichtige Rolle. Zahlreiche Dien-Komplexe der Elemente der 6. Gruppe sind auf photochemischem oder thermischem Weg zugänglich [4]. Von Chrom, Molybdän und Wolfram sind drei Komplex-typen bekannt, mit einem [5–8], zwei [9–16] oder drei Dienliganden [17,18]. Wie Tricarbonyl- η^4 -1,3-dien-eisen(0) [19–21], zeigen auch diese Komplexe gehinderte Ligandbewegungen. Durch NMR-Messungen bei variablen Temperaturen wurde das dynamische Verhalten von Tetracarbonyl- η^4 -1,3-dien-chrom(0) [6,8], *cis*-Di-

carbonyl-bis(η^4 -2-methyl-1,3-butadien)metall(0) (M = Mo, W) [15,16], *cis*-Dicarbonyl-bis(η^4 -tricyclo-[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien)metall(0) (M = Mo, W) [8] und Tris(η^4 -1,3-butadien)metall(0) (M = Mo, W) [22] studiert. Der Einfluß von einem oder zwei Donorliganden auf die dynamische Stereochemie der oktaedrischen Komplexe konjugierter Diene wurde an Tricarbonyl- η^4 -1,3-dien-donorligand-chrom(0) [23] und -wolfram(0) [24,25], sowie an Dicarbonyl-(η^4 -1,3-dien)-bis(donorligand)chrom(0) [26,27], -molybdän(0) und -wolfram(0) [28,29] untersucht. Stereochemisch sind *cis*-Dicarbonyl-bis(η^4 -1,3-dien)-metall(0)-Komplexe aufgrund ihrer stark verzerrten Koordinationssphäre und ihrer gehinderten Ligandbewegungen interessant. Komplexe dieser Zusammensetzung werden bevorzugt von Molybdän sowie Wolfram gebildet und sind auf verschiedenen Wegen zugänglich [9–16]. An dieser Stelle möchten wir über die statische und dynamische Stereochemie von *cis*-Dicarbonyl-bis(η^4 -dien)metall(0)-Komplexen

[☆] XLIV. Mitteilung siehe Lit. [1].

* Corresponding author.

Tabelle 1

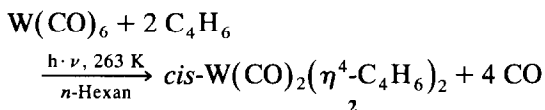
$\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungen (cm^{-1}) und CO-Kraftkonstanten (Nm^{-1}) der Komplexe 1–5 in *n*-Hexan-Lösung. k = CO-Kraftkonstante, k_c = Wechselwirkungskonstante

	1	2	3	4	5
$\nu(\text{CO})$	1996 1950	2004 1956	1968 1924	1991 1944	1994 1946
k	1572	1583	1529	1564	1567
k_c	37	38	35	37	38

der Elemente der 6. Gruppe (dien = 1,3-Butadien, 1,3-Cyclohexadien) sowie über die Darstellung von *cis*-Bis(η^4 -1,3-butadien)dicarbonyl-wolfram(0) (2) und von *cis*-Dicarbonyl-bis(η^4 -1,3-cyclohexadien)-chrom(0) (3) berichten. Die Synthesen der ebenfalls spektroskopisch untersuchten Komplexe *cis*-Bis(η^4 -1,3-butadien)dicarbonyl-molybdän (1) [10,30], *cis*-Dicarbonyl-bis(η^4 -1,3-cyclohexadien)molybdän (4) [12] und -wolfram (5) [13] wurden bereits anderweitig beschrieben.

2. Präparative Ergebnisse

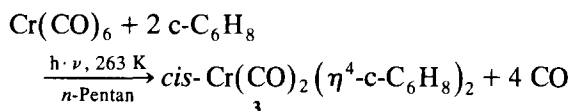
cis-Bis(η^4 -1,3-butadien)dicarbonyl-wolfram(0) (2) wird photochemisch aus Hexacarbonylwolfram(0) und überschüssigem 1,3-Butadien in *n*-Hexan bei 263 K gewonnen.



Die photochemische Substitution von CO an Hexacarbonylwolfram(0) verläuft stufenweise, wobei η^2 -1,3-Butadien-pentacarbonyl-wolfram(0) [31] und η^4 -1,3-Butadien-tetracarbonyl-wolfram(0) [32] als Intermediate nach kurzer Bestrahlungszeit entstehen und aus der Lösung isoliert werden können. Lange Bestrahlung

der Lösung ergibt ausschließlich das kristalline Endprodukt 2.

Um *cis*-Dicarbonyl-bis(η^4 -1,3-cyclohexadien)chrom(0) (3) darzustellen, bietet sich ebenfalls die photochemische Reaktion von Hexacarbonylchrom(0) mit 1,3-Cyclohexadien an, da thermisch durch Dehydrierung des 1,3-Cyclohexadiens η^6 -Benzol-tricarbonylchrom(0) entsteht [13]. Die UV-Bestrahlung von Hexacarbonylchrom(0) und überschüssigem Cyclohexadien in *n*-Pentan bei 263 K liefert bei kurzer Bestrahlung ein nicht trennbares Gemisch aus Tetracarbonyl- η^4 -1,3-cyclohexadien-chrom(0) und 3 [2,6]. Längere Bestrahlungsdauer ergibt dagegen ausschließlich 3.



Nach Chromatographie an Kieselgel mit *n*-Pentan fällt beim Abkühlen des eingeeengten Eluats 3 analysenrein in Form gelber Kristalle an.

3. IR Spektren

Die in *n*-Hexan aufgenommenen IR-Spektren der Komplexe 1–5 zeigen im CO-Streckschwingungsbereich jeweils zwei starke Banden. Aus deren Intensitäten folgt unzweideutig die *cis*-Anordnung der CO-Liganden [33]. Die CO-Frequenzen und CO-Kraftkonstanten [34] von 1–5 sind in Tabelle 1 aufgelistet.

4. NMR Spektren

Die ^1H -NMR-chemischen Verschiebungen und ^1H - ^1H -Kopplungskonstanten von 1–5 sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die ^1H -NMR Spektren von 1 und 2 zeigen im Tieftemperaturbereich jeweils sechs gleichin-

Tabelle 2

^1H -NMR chemische Verschiebungen in δ ppm rel. TMS und Kopplungskonstanten in Hz der Komplexe 1–5 in CS_2

	T (K)	1Z	1E	2	5	$^2J_{1E1Z}$	$^3J_{1E2}$	$^3J_{1Z2}$	$^4J_{1E3}$	$^4J_{1Z3}$	$^3J_{23}$
		4Z	4E	3	6	$^2J_{4E4Z}$	$^3J_{4E3}$	$^3J_{4Z3}$	$^4J_{4E2}$	$^4J_{4Z2}$	
1	183	0.59	2.06	5.18		2.7	6.6	6.7	1.5	-0.7	5.2
		0.20	1.56	4.25		0.7	7.4	8.8	1.2	-0.7	
2	283	0.42	1.86	4.78		2.4	7.5	8.0	1.5	-1.5	6.0
	180	0.45	1.74	5.02		2.7	7.2	6.9	1.5	-0.8	6.0
		-0.13	1.36	3.97		0.7	7.8	9.6	1.1	-0.8	
	273	0.22	1.59	4.47		1.8	6.5	7.5	1.5	-1.5	6.0
3	213		3.08	4.45	1.72		7.4		1.3		4.4
4	163		3.15	5.17	1.78						
			2.74	4.26							
	273		2.98	4.69	1.81		7.0		2.5		2.8
5	167		2.90	5.08	1.81						
			2.57	4.12							
	273		2.81	4.62	1.91		7.0		2.5		3.0

Tabelle 3

¹³C-NMR chemische Verschiebungen der Komplexe 1–5 in δ (ppm) rel. TMS und Aktivierungsparameter

	T (K)	1-C 4-C	2-C 3-C	5-C 6-C	CO	ΔH [#] (kJ mol ⁻¹)	ΔS [#] (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG ₂₅₀ [#] (kJ mol ⁻¹)	Solvens
1	188	43.37 44.99	69.37 92.89		223.64	31.3	-76.0	50.3	[D ₈]Toluol/CS ₂ (1/1)
	290	44.45	81.13		223.64				
2	205	36.56 38.30	65.05 87.28		209.94	43.9	-4.1	44.9	[D ₈]Toluol
	288	37.32	76.27						
3	147	71.10 (breit)	81.56 (breit)	24.38					[D ₆]Dimethylether/ [D ₈]Toluol (1/1)
	233	70.67	81.13	24.06	235.72				
4	184	60.31 66.24	70.45 90.51	26.22 25.14	223.95	23.8	-77.1	43.1	[D ₈]Toluol
	272	63.64	80.79	25.77					
5	193	53.61 59.01	66.88 85.65	26.86 25.89	211.34	35.9	-18.2	40.4	[D ₈]-Toluol/CS ₂ (1/1)
	303	56.75	76.81	26.54	210.80				

tensive Signale, die ein zusammenhängendes Spinsystem bilden. Durch Homo-Entkopplungsexperimente und Spektrensimulation ist eine vollständige Analyse möglich. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind typisch für einen 1,3-Butadien-Liganden in asymmetrischer Umgebung. Die Spektren spiegeln somit die C₂-Symmetrie der Komplexe wider, die **2** im festen Zustand besitzt. Bei Temperaturerhöhung koaleszieren die Signale paarweise und es resultiert ein AA'MM'XX'-Spinsystem.

Die ¹H-NMR Spektren von **4** und **5** zeigen ein ähnliches Verhalten. Bei 163 K bzw. 176 K werden vier Signale einfacher Intensität mit angenäherter Triplett- bzw. Dublettstruktur sowie ein Multiplett vierfacher Intensität beobachtet, die den olefinischen Protonen 1-H–4-H und den Methylenprotonen in 5- und 6-Stellung zuzuordnen sind. Bei Temperaturerhöhung koaleszieren die Signale von 1-H, 4-H und 2-H, 3-H und bilden bei 273 K ein durch die Kopplung mit den Methylenprotonen etwas gestörtes AA'XX'-Spinsystem.

Dagegen zeigt der Chromkomplex **3** über einen weiten Temperaturbereich nur drei Signale mit den Intensitäten 2 : 2 : 4. Erst ab 163 K wird eine beginnende Signalverbreiterung erkennbar, so daß das Tieftemperaturgrenzspektrum nicht erreicht werden kann.

Die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren der Komplexe **1–5** sind wie die ¹H-NMR-Spektren temperaturabhängig. Die chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. **1** und **2** ergeben im Tieftemperaturbereich für die 1,3-Butadien-Liganden vier Signale und ein Carbonyl-Signal. Für **4** und **5** werden zwei weitere Signale für die Methylen-C-Atome erhalten. Die Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale basiert auf selektiven ¹H-Entkopplungsexperimenten.

Temperaturerhöhung führt ebenfalls zum paarweisen Zusammenfallen der Dien-Signale. Wiederum kann für **3** das Tieftemperaturgrenzspektrum nicht erreicht wer-

den. Bei 147 K zeigt lediglich das Signal von 3-C, 4-C eine deutliche Verbreiterung.

Anhand der temperaturabhängigen ¹³C{¹H}-NMR-Signale wurden die Aktivierungsparameter der zugrundeliegenden Ligandbewegung durch visuellen Vergleich von experimentellen und berechneten Spektren [35] bestimmt. Für **3** kann lediglich die Freie Aktivierungsenthalpie mit ΔG₁₅₀[#] ≈ 26 kJ mol⁻¹ abgeschätzt werden.

5. Molekül- und Kristallstruktur von *cis*-[W(CO)₂(η⁴-C₄H₆)₂] (**2**)

cis-Bis(η⁴-1,3-butadien)dicarbonyl-wolfram(0) (**2**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C₂/c mit den Zellkonstanten *a* = 1421.0(5) pm, *b* = 660.0(3) pm, *c* = 1201.8(7) pm, β = 115.6(2)°. Die Lageparameter der Nichtwasserstoff-Atome sind in Tabelle 4, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 5 und die röntgenographischen Daten in Tabelle 6 angegeben. Abb. 1 zeigt eine Projektion der Molekülstruktur von **2**.

Kristallographisch bedingt besitzt **2** C₂-Symmetrie. Die Molekülhälfte, bestehend aus W(1), C(1)–C(4), C(5') und O(5') ist in guter Näherung spiegelsymmetrisch, der Dienligand ist relativ zum Carbonyl o-

Tabelle 4

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm² · 10⁻¹) der Nichtwasserstoffatome von **2**

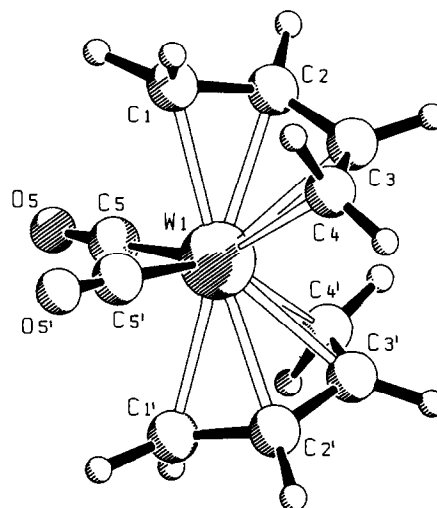
Atom	x	y	z	B _{eq}
W(1)	0.0000(0)	0.1005(1)	0.2500(0)	26(1)
O(5)	0.0910(15)	0.4085(15)	0.4704(14)	50(5)
C(1)	-0.1544(11)	0.1853(26)	0.2560(16)	61(6)
C(2)	-0.1163(11)	-0.0077(31)	0.3186(14)	61(6)
C(3)	-0.1096(12)	-0.1570(23)	0.2405(15)	58(6)
C(4)	-0.1351(15)	-0.1121(19)	0.1133(17)	60(7)
C(5)	0.0587(10)	0.2940(19)	0.3894(12)	50(5)

Tabelle 5

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von 2

Bindungslängen (pm)			
W(1)–C(1)	229.6(14)	C(2)–C(3)	139.2(31)
W(1)–C(2)	225.8(17)	C(3)–C(4)	144.1(23)
W(1)–C(3)	227.5(19)	C(5)–O(5)	115.9(20)
W(1)–C(4)	237.2(15)	W(1)–M(1)	215.7(14)
W(1)–C(5)	198.1(15)	W(1)–M(3)	221.0(17)
C(1)–C(2)	145.9(36)	W(1)–M(4)	193.0(16)
Bindungswinkel (°)			
M(1)–W(1)–M(3)	55.8(11)	M(3)–W(1)–C(5')	98.3(10)
M(1)–W(1)–M(1')	175.9(12)	M(1')–W(1)–C(5)	96.4(11)
M(1)–W(1)–M(3')	120.8(11)	C(5)–W(1)–C(5')	99.7(10)
M(1)–W(1)–C(5)	86.3(11)	W(1)–C(5)–O(5)	178.6(23)
M(1)–W(1)–C(5')	96.4(11)	C(1)–C(2)–C(3)	112.9(28)
M(3)–W(1)–M(3')	90.8(11)	C(2)–C(3)–C(4)	120.7(27)
M(3)–W(1)–C(5)	139.5(10)		

M(1) = Mitte C(1)–C(2), M(3) = Mitte C(3)–C(4), M(4)–Mitte C(1)–C(4), M(1') = Mitte C(1')–C(2'), M(3') = Mitte C(3')–C(4').

Abb. 1. Projektion der Molekülstruktur von *cis*-Bis(η^4 -1,3-butadien)-dicarbonyl-wolfram(0) (2).

orientiert. Wie andere oktaedrische *cis*-Bis(chelat)-Komplexe ist 2 chiral. Die Chiralität des abgebildeten Enantiomeren kann nach IUPAC-Regeln [36,37] mit *Aoo* charakterisiert werden.

Die Koordinationssphäre läßt sich als stark verzerrt oktaedrisch in Richtung eines zweispitzigen Tetraeders beschreiben, wenn den CO-Liganden zwei und den beiden η^4 -1,3-Butadien-Liganden formal vier Positionen im Koordinationspolyeder zugewiesen werden. Die Winkel der Koordinationsfigur am Wolfram, die von den Mittelpunkten der koordinierten CC-Doppelbindungen M(1), M(3), M(1'), M(3') und von C(5), C(5') definiert ist, weichen soweit M(3), M(3') beteiligt sind, beträchtlich von den idealen Werten 90° und 180° ab. Die Verzerrung wird am Diederwinkel zwischen den Ebenen W(1), C(5), C(5') und W(1), M(3), M(3') mit 55.6° besonders deutlich. Für eine oktaedrische Anordnung würde dieser Diederwinkel 0° , für ein zweispitziges Tetraeder 90° betragen. Die durch M(1), M(1') definierte

Linie schneidet die genannten Ebenen mit Winkeln von 93.4° bzw. 49.0° . Nahezu gleiche Koordinationsfiguren liegen auch in Dicarbonyl-bis(η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}] undeca-3,5-dien)molybdän [38] und in Dicarbonyl-bis(η^4 -1,1,3,4-tetramethylsilol)molybdän [39] vor. Die entsprechenden Diederwinkel und Winkel betragen 56.8° , 83.1° , 40.0° bzw. 53.5° , 75.2° , 51.3° .

C(1)–C(4) liegen in guter Näherung in einer Ebene, die mittlere Standardabweichung der Abstände von dieser Ebene beträgt 0.8 pm, W(1) ist 188.7 pm hiervon entfernt. Die W(1)–C-Abstände des Dienliganden liegen im Normalbereich, deutlich ist die Aufweitung von W(1)–C(3) und W(1)–C(4), offenbar bedingt durch den transoid stehenden CO-Liganden. Die C–C-Bindungslängen alternieren bei Berücksichtigung der Standardabweichungen andeutungsweise lang-kurz-lang. Der

Tabelle 6

Kristall- und Verfeinerungsdaten von *cis*-Bis(η^4 -1,3-butadien)dicarbonyl-wolfram (2)

Summenformel	$C_{10}H_{12}O_2W$	Absorptionskorrektur	empirisch
M($C_{10}H_{12}O_2W$)	348.06 g mol ⁻¹	Maximale Transmission	19.96%
Kristallsystem	monoklin	Minimale Transmission	11.09%
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	Scan-Methode	ω -Scan
<i>a</i>	1421.0(5) pm	2 θ -Meßbereich	3.00–50.00°
<i>b</i>	660.0(3) pm	Meßgeschwindigkeit	2–5° min ⁻¹
<i>c</i>	1201.8(7) pm	Reflexbreite	0.80 + 0.35 tan(θ)
β	115.6(2)°	gemebene Reflexe	886
<i>V</i>	1.0165(1) nm ³	beobachtete Reflexe	844
<i>Z</i>	4	Ablehnungskriterium	$I_{obs} < 2.00 \sigma(I_{obs})$
ρ (ber)	2.28 g cm ⁻³	Parameterzahl	60
Kristallgröße (mm)	0.32 × 0.32 × 0.30	<i>R</i>	0.045
Meßtemperatur (°C)	20	<i>R</i> _w	0.044
Strahlung	Mo–K α	Letzter Shift/esd	0.00
Wellenlänge	0.71073	Restelektronendichte	0.909 e nm ⁻³

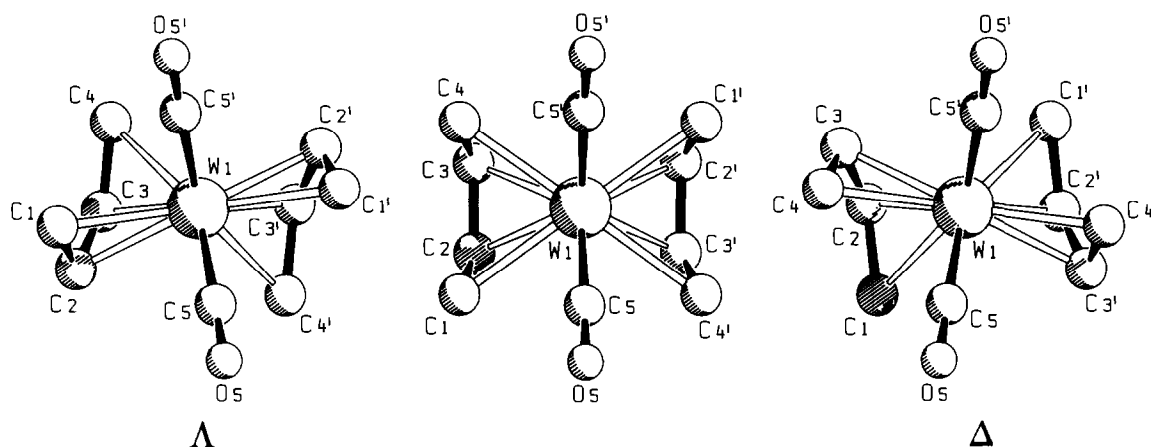


Abb. 2. Enantiomere *cis*-Bis(η^4 -1,3-butadien)dicarbonyl-wolfram(0) (**2**), trigonalprismatischer Übergangszustand bei der $\Lambda \rightleftharpoons \Delta$ -Enantiomerisierung.

Winkel C(5)–W(1)–C(5') ist mit $99.7(10)^\circ$ merklich aufgeweitet, W(1)–C(5)–O(5) ist nahezu linear.

6. Diskussion

Konjugierte Diene bilden mit den Hexacarbonylen der Elemente der 6. Gruppe bevorzugt Tetracarbonyl- η^4 -dien-chrom(0), *cis*-Dicarbonyl-bis(η^4 -dien)molybdän(0) und -wolfram(0)-Komplexe. Anstelle der Hexacarbonyle können auch reaktive Derivate wie die Tris(acetonitril)triacarbonyl-metall(0)-Komplexe oder Triacarbonyl- η^6 -mesitylen-molybdän(0) bei der Synthese eingesetzt werden. So ergibt die Photoreaktion von Hexacarbonylchrom(0) mit überschüssigem 1,3-Butadien lediglich das stabile η^4 -1,3-Butadien-tetracarbonylchrom(0) [6], dagegen führt die Photoreaktion von Hexacarbonylmolybdän(0) mit überschüssigem 1,3-Butadien stufenweise zum stabilen *trans*-Bis(η^2 -1,3-butadien)tetracarbonyl-molybdän(0) [31,32]. *cis*-Bis(η^4 -1,3-butadien)dicarbonyl-molybdän(0) (**1**) ist photochemisch aus Triacarbonyl- η^6 -mesitylen-molybdän(0) und 1,3-Butadien in *n*-Hexan zugänglich [10]. Den homologen Wolfram-Komplex **2** konnten wir durch längere Bestrahlung von Hexacarbonylwolfram(0) und 1,3-Butadien erhalten.

Gleichermaßen führt längere Bestrahlung von Hexacarbonylchrom(0) in Gegenwart von überschüssigem 1,3-Cyclohexadien zu *cis*-Dicarbonyl-bis(η^4 -1,3-cyclohexadien)chrom(0) (**3**). *cis*-Dicarbonyl-bis(η^4 -1,3-cyclohexadien)molybdän(0) (**4**) und -wolfram(0) (**5**) sind photochemisch oder thermisch aus Tris(acetonitril)triacarbonyl-molybdän(0) bzw. -wolfram(0) erhältlich [12,13].

Die NMR-Spektren der Komplexe **1–5** können unter Berücksichtigung der Molekülstrukturen von *cis*- $m(\text{CO})_2(\eta^4\text{-dien})_2$ -Komplexen gedeutet werden. Bei tiefen Temperaturen sind in **1**, **2**, **4** und **5** die beiden

Dienliganden chemisch äquivalent, befinden sich aber in asymmetrischen Umgebungen (lokale C_1 -Symmetrie), wie auch bei **2** im festen Zustand beobachtet wird. Aus Abb. 1 ist zu ersehen, daß C(1), C(2), C(3) und C(4) und symmetrieäquivalent C(1'), C(2'), C(3') und C(4') chemisch unterschiedlich sind. Entsprechend werden für die Butadien-Liganden in **1** und **2** jeweils sechs ^1H - und vier ^{13}C -NMR-Signale erhalten. Für **4** und **5** kommen die Signale der Methylgruppen hinzu.

Bei höheren Temperaturen fallen infolge einer schnellen Ligandbewegung die Signale paarweise zusammen und zeigen scheinbar lokale C_s -Symmetrie, d.h. C_{2v} -Symmetrie für den Übergangszustand an. Diese Beobachtung ist mit raschen, thermisch induzierten Umwandlungen der Enantiomeren zu erklären. Von den möglichen Koordinationsfiguren des Übergangszustandes—trigonales Prisma oder zweispitziges Tetraeder—kann nur das trigonale Prisma mit je einem CO-Liganden und C(1), C(2), C(3'), C(4') bzw. C(3), C(4), C(1'), C(2') in den Dreiecksflächen (Abb. 2) mit den experimentellen Befunde an $\text{W}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-2-methyl-1,3-butadien})_2$ [15,16] vereinbart werden. Dieser Übergangszustand wird durch eine Art Pendelbewegung mit gleichsinniger Drehung der CO-Liganden um die C_2 -Achse um 10° und der Dienliganden um die Verbindungslinie Schwerpunkt Dien-Metall um 50° erreicht.

Eine vollständige Dien-Rotation muß ebenfalls in Erwägung gezogen werden, um die Befunde an Dicarbonyl-bis(η^4 -1,1,3,4,-tetramethylsilol)molybdän [39] zu erklären. Für diesen Komplex wurde im festen Zustand offenbar sterisch bedingt eine *uu*-Anordnung der Silol-Liganden nachgewiesen. Die vier νCO -Banden im IR-Spektrum deuten auf *uu*- und *oo*-Isomere in Lösung hin.

Die aus den temperaturabhängigen ^{13}C -NMR-Signalen von **1**, **2**, **4** und **5** ermittelten Aktivierungsbarrieren liegen zwischen 40 kJ mol^{-1} und 50 kJ mol^{-1} . Für **3** kann lediglich die Freie Aktivierungsenthalpie mit

ca. 26 kJ mol⁻¹ grob abgeschätzt werden, da bei den tiefsten experimentell erreichten Temperaturen die Ligandbewegung noch recht rasch ist.

7. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden bei Luft- und Feuchtigkeitausschluß unter trockenem Stickstoff ausgeführt. Die benutzten Lösungsmittel waren mit Natrium/Benzophenon oder Phosphorpentoxid absolutiert und mit Stickstoff gesättigt. Das zur Säulenchromatographie benutzte Kieselgel (Merck, Darmstadt; Korngröße 0.06–0.2 mm) wurde 8 h bei 130°C ausgeheizt. Die Photoreaktionen wurden in einem kühlbaren Drei-Kammer-Reaktor aus Duran mit einer UV-Lampe TQ 150 (Original Hanau-Heraeus Quarzlampen GmbH) durchgeführt. NMR: WP-200, 200.13 MHz (¹H); 50.288 MHz (¹³C) (Bruker); HFX-90, 22.63 MHz (¹³C) (Bruker); C 60 HL, 60 MHz (¹H) (Jeol); IR: Model 297 (Perkin-Elmer); CH-Elementaranalyse: Microanalyzer 240 (Perkin-Elmer); Massenspektren: Atlas-CH4, Ionenquelle TO 4.

cis-Bis(η^4 -1,3-butadien)dicarbonyl-molybdän(0) (1) [10,30], *cis*-Dicarbonyl-bis(η^4 -1,3-cyclohexadien)molybdän(0) (4) [12] und -wolfram(0) (5) [13] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

7.1. *cis*-Bis(η^4 -1,3-butadien)dicarbonyl-wolfram(0) (2)

520 mg (1.48 mmol) Hexacarbonylwolfram(0) und 15 ml 1,3-Butadien werden 3 h in *n*-Hexan bei 253 K bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen 1,3-Butadiens wird der gelbe Rückstand in Methylenchlorid gelöst und an Kieselgel mit *n*-Pentan bei 253 K chromatographiert. Aus dem eingengten gelben Eluat kristallisieren beim Abkühlen wohlgeformte, gelbe Kristalle von *cis*-Bis(η^4 -1,3-butadien)dicarbonyl-wolfram(0) (2). Ausbeute 24% bez. auf W(CO)₆. Gef.: C, 34.60; H, 3.50; Molmasse 348. WC₁₀H₁₂O₂ (348.07) ber.: C, 34,51; H, 3.48%.

7.2. Dicarbonyl-bis(η^4 -1,3-cyclohexadien)chrom(0) (3)

600 mg (2.72 mmol) Hexacarbonylchrom(0) und 3 ml 1,3-Cyclohexadien werden in 300 ml *n*-Pentan 4 h bei 263 K bestrahlt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen 1,3-Cyclohexadiens wird der Rückstand in *n*-Hexan gelöst, und an Kieselgel bei 263 K wird mit *n*-Pentan chromatographiert. Das auf 5 ml eingengte gelbe Eluat wird auf 203 K abgekühlt. Nach kurzer Zeit scheiden sich kleine, gelbe Kristalle von Dicarbonyl-bis(η^4 -1,3-cyclohexadien)chrom(0) (3) ab. Ausbeute 36% bez. auf Cr(CO)₆. Gef.: C, 62.41; H, 6.06; Cr, 18.79; Molmasse 268. CrC₁₄H₁₆O₂ (268.12) ber.: C, 62.68; H, 6.01; Cr, 19.38%.

7.3. Röntgenstrukturanalyse von 2

Die Röntgendaten von *cis*-[W(CO)₂(η^4 -C₄H₆)₂] (2) wurden auf einem CAD4-Vierkreis-Diffraktometer (Enraf-Nonius) unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) gesammelt. Die Struktur wurde durch Patterson- und Differenz-Fourier-Synthese gelöst und die Lageparameter der Nichtwasserstoffatome frei verfeinert. Die H-Atome sind anhand der geometrischen Umgebung der C-Atome berechnet. Die röntgenographischen Daten sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. Verwendete Programme: Siemens SHELX-76, XANADU, SCHAKAL.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58693, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Dank

Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie zu sehr großem Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] C.G. Kreiter und W. Conrad, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.
- [2] I. Fischler, M. Budzwait und E.A. Koerner von Gustorf, *J. Organomet. Chem.*, 105 (1976) 325.
- [3] W. Adbelqader, S. Özkar und N.B. Peynircioğlu, *Z. Naturforsch., Teil B* 48 (1993) 539.
- [4] C.G. Kreiter, *Adv. Organomet. Chem.*, 26 (1986) 297.
- [5] E.A. Koerner von Gustorf, O. Jenicke und O. Wolfbeis, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 300.
- [6] M. Kotzian, C.G. Kreiter und S. Özkar, *J. Organomet. Chem.*, 229 (1982) 29.
- [7] S. Özkar und N.B. Peynircioğlu, *Inorg. Chim. Acta*, 119 (1986) 127.
- [8] S. Özkar, N.K. Tunali und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 428 (1992) 345.
- [9] E.O. Fischer und W. Fröhlich, *Z. Naturforsch., Teil B* 15 (1960) 266.
- [10] E.O. Fischer, H.P. Kögler und P. Kuzel, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 3006.
- [11] H.P. Fritz, H. Keller und E.O. Fischer, *Naturwissenschaften*, 48 (1961) 518.
- [12] R.B. King, *J. Organomet. Chem.*, 8 (1967) 139.
- [13] R.B. King und A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1837.
- [14] F.A. Cotton und G. Deganello, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 396.
- [15] C.G. Kreiter und S. Özkar, *J. Organomet. Chem.*, 152 (1978) C 13.
- [16] C.G. Kreiter und S. Özkar, *Z. Naturforsch., Teil B* 38 (1983) 1424.

- [17] P.S. Skell und M.J. McGlichey, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 215; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 14 (1975) 195.
- [18] W. Gausing und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 201; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 20 (1981) 186.
- [19] C.G. Kreiter, S. Stüber und L. Wackerle, *J. Organomet. Chem.*, 66 (1974) C 49.
- [20] L. Kruczynski und J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 932; *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 3140.
- [21] P. Bischofberger und H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta*, 65 (1982) 721.
- [22] R. Benn und G. Schroth, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) 71.
- [23] M. Kotzian, C.G. Kreiter, G. Michael und S. Özkar, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 3637.
- [24] S. Özkar und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 367.
- [25] S. Özkar, *Doga Turk. Kim. D.*, 13 (1989) 166.
- [26] C.G. Kreiter, M. Kotzian, U. Schubert, R. Bau und M.A. Bruck, *Z. Naturforsch., Teil B* 39 (1984) 1553.
- [27] M. Kotzian und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 295.
- [28] S. Özkar und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 256 (1983) 57.
- [29] C.G. Kreiter, M. Kotzian, S. Özkar und I.A. Mour, *J. Organomet. Chem.*, 431 (1992) 159.
- [30] M. Herberhold, *Diplomarbeit*, Univ. München, 1961.
- [31] I.W. Stolz, G.R. Dobson und R.K. Sheline, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1264.
- [32] F.-W. Grevels und S. Özkar, unveröffentlicht.
- [33] P.S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, London, 1975.
- [34] F.A. Cotton und C.J. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- [35] G. Binsch und D.A. Kleier, *The Computation of Complex Exchange Broadened NMR Spectra*, Program 140, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, 1969; D.A. Kleier und G. Binsch, *J. Mag. Res.*, 3 (1970) 146.
- [36] Nomenclature of Inorganic Chemistry, *Pure Appl. Chem.*, 28 (1971) 1.
- [37] B.P. Block, W.H. Powell und W.C. Fernelius, *Inorganic Chemical Nomenclature*, ACS, Washington, DC, 1990.
- [38] F.A. Cotton und B.A. Frenz, *Acta Cryst., Teil B* 30 (1974) 1772.
- [39] F. Carré, E. Colomer, R.J.P. Corriu, M. Lheureux und A. Cavé, *J. Organomet. Chem.*, 331 (1987) 29.