

Photochemische Reaktionen von Übergangsmetall–Organyl-Komplexen mit Olefinen

IX *. Photoreaktionen von Tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-hydrido-wolfram und Tricarbonyl-hydrido- η^5 -indenyl-wolfram mit 1,3,5,7-Cyclooctatetraen **

Cornelius G. Kreiter, Hans-Peter Fröhlich, Walter Frank und Stefan Müller-Becker

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern (Deutschland)

(Eingegangen den 11. Oktober 1993)

Abstract

Tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-hydrido-tungsten (1) and tricarbonyl-hydrido- η^5 -indenyl-tungsten (2) react upon UV irradiation with 1,3,5,7-cyclooctatetraene to give dicarbonyl-(1-3- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl- η^5 -cyclopentadienyl-tungsten (3) and dicarbonyl-(3-5- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl- η^5 -cyclopentadienyl-tungsten (4), and dicarbonyl-(1-3- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl- η^5 -indenyl-tungsten (5) and dicarbonyl-(3-5- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl- η^5 -indenyl-tungsten (6), respectively. Separation of the isomers 3–6 by chromatography is not possible. Because of the unsaturated characters of the η^3 -cyclooctatrienyl ligands, 3–6 react with tricarbonyl-bis(η^2 -cis-cyclooctene)iron (7) or η^5 -cyclopentadienyl-bis(η^2 -ethylene)cobalt (8) to heterodinuclear complexes. With 7 the isomers 3–6 yield μ -(1-3- η :4-7- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl-(tricarbonyl-iron)-dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-tungsten (9) and μ -(1-3- η :4-7- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl-(tricarbonyl-iron)-dicarbonyl- η^5 -indenyl-tungsten (10), respectively. In contrast, with 8 μ -(3-5- η :1,2,6,7- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl-(η^5 -cyclopentadienyl-cobalt)-dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-tungsten (11) and dicarbonyl- μ -(3-5- η :1,2,6,7- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl-(η^5 -cyclopentadienyl-cobalt)-dicarbonyl- η^5 -indenyl-tungsten (12), respectively are obtained. The constitutions of the complexes were elucidated by NMR spectroscopy. The crystal and molecular structure of 5 was determined by X-ray structure analysis.

Zusammenfassung

Tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-hydrido-wolfram (1) und Tricarbonyl-hydrido- η^5 -indenyl-wolfram (2) reagieren bei UV-Bestrahlung mit 1,3,5,7-Cyclooctatetraen zu Dicarbonyl-(1-3- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl- η^5 -cyclopentadienyl-wolfram (3) und Dicarbonyl-(3-5- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl- η^5 -cyclopentadienyl-wolfram (4) bzw. zu Dicarbonyl-(1-3- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl- η^5 -indenyl-wolfram (5) und Dicarbonyl-(3-5- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl- η^5 -indenyl-wolfram (6). Chromatographisch ist eine Trennung der Isomeren 3, 4 bzw. 5, 6 nicht möglich. Aufgrund des ungesättigten Charakters der η^3 -Cyclooctatrienyl-Liganden ergeben 3–6 mit Tricarbonyl-bis(η^2 -cis-cycloocten)eisen (7) oder η^5 -Cyclopentadienyl-bis(η^2 -ethylen)cobalt (8) heterodinukleare Komplexe. Mit 7 liefern 3, 4 bzw. 5, 6 μ -(1-3- η :4-7- η)-2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl-(tricarbonyl-eisen)-dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-wolfram (9) bzw. μ -(1-3- η :4-7- η)-2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl-(tricarbonyl-eisen)-dicarbonyl- η^5 -indenyl-wolfram (10). Dagegen entstehen mit 8 μ -(3-5- η :1,2,6,7- η)-2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl-(η^5 -cyclopentadienyl-cobalt)-dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-wolfram (11) bzw. μ -(3-5- η :1,2,6,7- η)-2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl-(η^5 -cyclopentadienyl-cobalt)-dicarbonyl- η^5 -indenyl-wolfram (12). Die Konstitution der Komplexe wurde NMR-spektroskopisch ermittelt. Von 5 wurde die Kristall- und Molekülstruktur röntgenographisch bestimmt.

Key words: Tungsten; Iron; Cobalt; Heteronuclear

Correspondence to: Prof. Dr. C.G. Kreiter.

* VIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

** Herrn Professor Dr. Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet.

1. Einleitung

Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung [M(L)(CO)₃R] (M = Mo, W; L = η^5 -C₅H₅, η^5 -C₅(CH₃)₅;

R = CH₃; L, R = η^{5:1}-C₅H₄C₂H₄) reagieren bei UV-Bestrahlung mit cyclischen oder acyclischen konjugierten Dienen primär unter Substitution eines CO-Liganden zu den nur in Ausnahmefällen isolierbaren Intermediaten [M(L)(CO)₂R(η²-dien)] [2,3]. Meist erfolgt eine Stabilisierung durch CO-Insertion zu [M(L)(CO)(COR)(η⁴-dien)] oder durch Abspaltung eines zweiten CO-Liganden zu [M(L)(CO)R(η⁴-dien)]. Weiterhin insertiert das Dien in die M-R-σ-Bindung wobei [M(L)(CO)₂(η³-enyl)]-Komplexe resultieren [4,5]. Nach diesem Reaktionsprinzip können aus Dienen und den am Metall σ-gebundenen Resten η³-Enyl-Liganden aufgebaut werden. Bei Verwendung von Polyenen ist die Bildung von η³-Polyenyl-Komplexen zu erwarten.

Werden einfache Hydrido-Derivate wie [M(L)(CO)₃H] eingesetzt, so bleiben die Kohlenstoff-Gerüste der eingesetzten Diene oder Polyene in den entstehenden η³-Enyl- oder η³-Polyenyl-Liganden erhalten. Im folgenden soll über die Photoreaktion von [W(L)(CO)₃H] (L = η⁵-C₅H₅ (1), η⁵-C₉H₇ (2)) mit 1,3,5,7-Cyclooctatetraen (COT) zu η³-Cyclooctatrienyl-Komplexen und deren Reaktionen mit reaktiven Eisen- und Kobalt-Komplexen berichtet werden [6].

2. Präparative Ergebnisse

[W(η⁵-C₅H₅)(CO)₃H] (1) bzw. [W(η⁵-C₉H₇)(CO)₃H] (2) und COT wurden bei 233 K in n-Pen-

TABELLE 1. ¹H-NMR-Chemische Verschiebungen in δ ppm rel. TMS sowie vicinale und geminale ¹H-¹H-Kopplungskonstanten in Hz der Komplexe 3–6 und 9–12. Messungen in Methylenchlorid-d₂ bei 273 K

	3 (0.6) η ³ -C ₈ H ₉	4 (0.4)	5 (0.6)	6 (0.4)	9 η ^{3:4} -C ₈ H ₉	10	11 η ^{2:3:2} -C ₈ H ₉	12
1-H	4.13	5.57	3.29	5.32	3.76	2.77	3.05	2.83
2-H	2.86	6.44	1.42	6.11	3.43	-1.57	2.97	2.51
3-H	3.88	4.07	3.68	3.47	4.65	3.77	3.56	2.96
4-H	6.52	2.74	6.12	1.44	3.57	3.46	3.18	-1.62
5-H	5.49	4.07	5.12	3.47	5.40	5.01	3.56	2.96
6-H	5.94	6.44	5.63	6.11	5.15	5.21	2.97	2.51
7-H	6.19	5.57	5.96	5.32	3.13	2.96	3.05	2.83
8-H	2.57	2.53	1.90	2.34	3.03	3.02	2.38	1.71
8'-H	2.79	3.77	2.45	3.24	3.55	3.36	2.84	2.58
J ₁₂	7.7	10.0	8.5	10.0	9.0	9.0	8.1	7.5
J ₂₃	7.7	3.4	8.5	4.0	9.0	9.0	4.5	4.0
J ₃₄	4.5	8.5	4.5	8.5	9.8	9.0	8.0	7.5
J ₄₅	11.5	8.5	10.0	8.5	9.0	9.1	8.0	7.5
J ₅₆	4.0	3.4	4.0	4.0	6.0	5.5	4.5	4.0
J ₆₇	10.0	10.0	9.5	10.0	9.3	9.2	8.1	7.5
J ₇₈	8.5	7.7	8.0	7.5	4.5	4.5	7.5	7.5
J _{78'}	6.5	7.5	7.0	4.0	5.0	5.0	4.5	4.5
J _{88'}	12.0	12.0	14.0	12.0	20.0	20.0	14.0	12.5
J ₁₈	8.5	7.7	8.0	7.5	2.4	2.4	7.5	7.5
J ₁₈	6.5	7.5	7.0	4.0	6.1	6.0	4.5	4.5
<hr/>								
	η ⁵ -C ₅ -H ₅							
	4.58	4.58			5.31		4.78 4.80	4.63
<hr/>								
	η ⁵ -C ₉ H ₇							
1-H			6.14	6.24		5.97		6.25
2-H			5.63	5.62		5.46		5.80
3-H			6.27	6.24		6.14		6.25
4-H			7.06	7.26		6.82		7.00
5-H			7.14	7.07		7.16		7.11
6-H			7.21	7.07		7.11		7.11
7-H			7.00	7.26		6.95		7.00
J ₁₂			2.5	3.0		3.0		2.5
J ₂₃			2.5	3.0		3.0		2.5
J ₄₅			7.0	8.5		8.0		7.0
J ₅₆			6.0	6.5		7.0		6.0
J ₆₇			7.0	8.5		8.0		7.0

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^{4:3}\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ [12] zeigen **9** und **10** keine temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Unerwartet stark ändern sich die chemischen Verschiebungen der Enyl-Protonensignale bei dem Übergang von **9** nach **10**. Während 1-H und 3-H um *ca.* 1 ppm nach tieferen Feldern verschoben werden, wird 2-H um 5 ppm hochfeldverschoben. Offenbar ist der Indenyl-Ligand bevorzugt so orientiert, daß sich 2-H oberhalb der Sechsringsene befindet. Als Folge der Asymmetrie von **10** liefert der Indenyl-Ligand sieben Signale. Drei bilden ein ABC-, vier ein ABCD-Spinsystem, die ihrerseits durch schwache Spin-Spin-Wechselwirkungen verbunden sind. Die Zuordnung zu den Protonen des Fünf- und Sechsrings folgt zwangsläufig aus Zahl und Aufspaltungsmuster der Signale.

Deutlich einfacher sind die Spektren der Cobalt-Wolfram-Komplexe **11** und **12**. Für den 2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl-Liganden werden drei Signale einfacher und drei doppelter Intensität beobachtet. Anhand der alternierenden Kopplungskonstanten zwischen den sieben sp^2 -Methin-Protonen folgt unmittelbar die Zuordnung zu einem (3-5- η :1,2,6,7- η)-2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl-System mit lokaler C_s -Symmetrie. Durch die Koordination des η^5 -Cyclopentadienyl-cobalt-Fragments sind die Resonanzen der olefinischen Protonen 1-H, 7-H und 2-H, 6-H gegenüber **4** bzw. **6** um 2.5 und 3.5 ppm hochfeldverschoben. Gleichermäßen verringern sich die Kopplungskonstanten $J_{12} = J_{67}$ von 10 Hz auf 8.1 Hz und 7.5 Hz. Zwangsläufig liefert der Indenyl-Ligand nur vier Signale, die AA'B- und AA'BB'-Spinsysteme bilden. Wie bei **9** und **10** ändern sich die chemischen Verschiebungen beim Übergang von **11** nach **12**. 3-H und 5-H werden um 0.6 ppm entschirmt, für 4-H nimmt die Abschirmung um 4.8 ppm zu. Auch bei **11** und **12** sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nicht temperaturabhängig.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Isomerengemische **3-6** sind etwas komplizierter, da in Lösung nebeneinander asymmetrische Komplexe mit einer Population von 0.6 (**3,5**) und symmetrische Komplexe mit einer Population von 0.4 (**4, 6**) vorliegen. Da jedoch die Protonensignale weitgehend separiert sind, ist eine vollständige Analyse der Spektren möglich. Die Struktur der 2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl-Signale der überwiegenden, asymmetrischen Isomeren **3, 5** gleicht der der Eisen-Wolfram-Komplexe **9, 10** die der Isomeren **4, 6** mit C_s -Symmetrie der der Cobalt-Wolfram-Komplexe **11, 12**. 4-H bis 7-H (**3, 5**) bzw. 1-H, 2-H, 6-H, 7-H absorbieren zwischen 5.1 und 6.5 ppm im typischen Olefin-Bereich. Die Hochfeldverschiebung der Enylprotonen 2-H in **5** und 4-H in **6** der Indenylkomplexe ist mit *ca.* 1.4 ppm deutlich, jedoch bei weitem nicht so ausgeprägt wie in

den heterodinuklearen Komplexen **10** und **12**. Zwischen 203 K bis 313 K wird an den Signalen der Isomerengemische **3-6** keinerlei Temperaturabhängigkeit beobachtet.

4. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren

Von Isomerengemisch **3, 4** sowie von **10** und **11** wurden in Methylenchlorid- d_2 bei 273 K $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen und soweit bestimmbar die $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten sind im experimentellen Teil angegeben. Die hochfeldverschobenen Signale zwischen 45 und 60 ppm werden den Enyl-Kohlenstoffatomen zugeordnet. Die olefinischen Kohlenstoffatome finden sich im Bereich zwischen 127 bis 136 ppm. Mit $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ -Kopplungen von *ca.* 125 Hz treten die Methylen-Kohlenstoffatome zwischen 26 und 38 ppm in Resonanz. In den erwarteten Bereichen absorbieren die Indenyl-, Cyclopentadienyl- und Carbonyl-Liganden. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der heterodinuklearen Komplexe ergänzen die Resultate der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Die Koordination des Tricarbonyleisen- bzw. des η^5 -Cyclopentadienyl-cobalt-Fragments wird durch die starke Abschirmung der koordinierten Kohlenstoffatome im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bewiesen. Weiterhin ist aus der Zahl der Signale C_1 -Symmetrie für **10** und C_s -Symmetrie für **11** zu erkennen. Die Carbonyl-Signale treten im Bereich zwischen 212 bis 235 ppm auf. Wie zu erwarten, ergibt das Tricarbonyleisen-Fragment in **10** wegen dessen rascher Rotation bei 273 K wie η^4 -Butadien-tricarbonyl-eisen nur ein CO-Signal bei 212.9 ppm [13].

5. Kristall- und Molekülstruktur von $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_2\{\text{(1-3-}\eta\text{)-C}_8\text{H}_9\}]$ (**5**)

Dicarbonyl-(1-3- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl- η^5 -indenyl-wolfram (**5**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1$ mit den Zellkonstanten $a = 1028.9(7)$ pm, $b = 703.2(2)$ pm, $c = 1051.4(7)$ pm und $\beta = 98.89(2)^\circ$. Die Ortskoordinaten sind in Tabelle 2, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel in Tabelle 3, die röntgenographischen Daten in Tabelle 4 aufgelistet. Sämtliche Wasserstoffatome konnten lokalisiert werden. Abbildung 1 zeigt eine Projektion des Komplexes **5**. Die beiden CO-Liganden und die Schwerpunkte der koordinierten π -Systeme M(3) (C(21)-C(23)) und M(5) (C(11)-C(15)) sind verzerrt tetraedrisch um das Zentralmetall angeordnet. Der (1-3- η)-2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl-Ligand liegt in der Wannens-Konformation vor. Durch die Koordination von C(21)-C(23) an das

TABELLE 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) der Nichtwasserstoff-Atome von Dicarboxyl-(1-3- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl- η^5 -indenyl-wolfram (5)

Atom	x	y	z	U_{eq}
W(1)	0.2099(1)	0.0000(0)	0.1890(1)	37(1)
O(1)	0.0883(13)	-0.3993(10)	0.1765(14)	74(2)
O(2)	-0.0822(6)	0.0958(19)	0.1804(14)	72(2)
C(1)	0.1294(17)	-0.2603(11)	0.1820(17)	57(2)
C(2)	0.0181(5)	0.0579(21)	0.1822(15)	50(2)
C(11)	0.3436(15)	0.2348(19)	0.1002(15)	59(2)
C(12)	0.2251(16)	0.1935(22)	0.0161(15)	59(2)
C(13)	0.2179(14)	0.0077(24)	-0.0284(13)	55(2)
C(14)	0.3380(14)	-0.0564(19)	0.0282(15)	52(2)
C(15)	0.4156(13)	0.0643(17)	0.1138(14)	46(2)
C(16)	0.5397(14)	0.0556(22)	0.1847(15)	63(2)
C(17)	0.5841(16)	0.2178(20)	0.2520(18)	66(2)
C(18)	0.5135(15)	0.3900(22)	0.2475(18)	65(2)
C(19)	0.3901(15)	0.4016(21)	0.1708(16)	54(2)
C(21)	0.3305(16)	-0.1375(18)	0.3779(16)	51(2)
C(22)	0.3081(13)	0.0530(17)	0.3884(13)	35(2)
C(23)	0.1761(13)	0.1113(22)	0.3861(14)	44(2)
C(24)	0.0809(13)	0.0046(29)	0.4557(12)	55(2)
C(25)	0.1241(14)	0.0053(26)	0.5955(13)	63(2)
C(26)	0.1991(16)	-0.1468(21)	0.6371(16)	58(2)
C(27)	0.2393(16)	-0.3056(22)	0.5578(14)	52(2)
C(28)	0.2797(16)	-0.3060(22)	0.4439(14)	53(2)

Wolfram und die dadurch resultierende C_1 -Symmetrie wird die Wanne verzerrt. Der Ring ist entlang C(21)–C(23), C(24)–C(28) und C(24)–C(27) gefaltet, wobei die Faltungswinkel 145.9, 139.2 und 149.9° betragen. Während der Torsionswinkel C(24)–C(25)–C(26)–C(27) mit 0.0° typisch für eine Doppelbindung ist, kommt die Verzerrung des Achtrings an C26–C27–C28–C21 mit 17.6° deutlich zum Ausdruck. Der Bindungswinkel C(23)–C(24)–C(25) beträgt 111.4(26)° in Übereinstimmung mit dem sp^3 -Charakter von C(24). Die Abstände C(25)–C(26) mit 135.1(29) pm und C(27)–C(28) mit 132.7(21) entsprechen einer Doppelbindung.

TABELLE 3. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von Dicarboxyl-(1-3- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl- η^5 -indenyl-wolfram (5)

Bindungslängen (pm)			
W(1)–C(1)	200.6(12)	C(11)–C(19)	143.0(26)
W(1)–C(2)	200.5(07)	C(12)–C(13)	138.6(31)
W(1)–C(11)	242.6(18)	C(13)–C(14)	136.3(20)
W(1)–C(12)	229.5(18)	C(14)–C(15)	139.5(21)
W(1)–C(13)	230.1(13)	C(15)–C(16)	137.7(18)
W(1)–C(14)	233.3(16)	C(16)–C(17)	138.2(27)
W(1)–C(15)	241.4(14)	C(17)–C(18)	140.9(28)
W(1)–C(21)	237.9(15)	C(18)–C(19)	139.7(20)
W(1)–C(22)	221.4(12)	C(21)–C(22)	136.7(25)
W(1)–C(23)	229.1(16)	C(21)–C(28)	150.7(27)
W(1)–M(3)	205.2(14)	C(22)–C(23)	141.5(20)
W(1)–M(5)	203.4(16)	C(23)–C(24)	151.0(25)
C(1)–O(1)	106.3(16)	C(24)–C(25)	146.8(17)
C(2)–O(2)	106.3(11)	C(25)–C(26)	135.1(29)
C(11)–C(12)	142.1(21)	C(26)–C(27)	149.0(27)
C(11)–C(15)	140.5(24)	C(27)–C(28)	132.7(21)
Bindungswinkel (°)			
M(5)–W(1)–C(1)	120.1(11)	C(22)–C(23)–C(24)	122.7(25)
M(5)–W(1)–C(2)	120.6(11)	C(23)–C(24)–C(25)	111.4(26)
M(5)–W(1)–M(3)	128.1(11)	C(24)–C(25)–C(26)	113.0(28)
C(1)–W(1)–C(2)	77.6(10)	C(25)–C(26)–C(27)	127.3(28)
C(1)–W(1)–M(3)	97.3(11)	C(26)–C(27)–C(28)	131.3(29)
C(2)–W(1)–M(3)	100.4(10)	C(27)–C(28)–C(21)	126.4(28)
C(21)–C(22)–C(23)	117.1(24)	C(28)–C(21)–C(22)	131.2(26)

Die W–C-Abstände des η^5 -Enyl-Systems betragen W(1)–C(21) 237.9(15) pm, W(1)–C(22) 221.4(12) pm und W(1)–C(23) 229.1(16) pm und liegen im Bereich der Werte die auch für andere Wolfram-Enyl-Komplexe gefunden wurden. Wie z.B. für $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{NO})(\text{I})]$ (224.4(7), 232.9(8) und 241.1(7) pm [14]) und $\text{W}(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ (233(1), 221(1) und 233(1) pm [15]).

C(22) befindet sich etwa senkrecht oberhalb der Sechsringsmitte des η^5 -Indenyl-Liganden. Das Wol-

TABELLE 4. Daten zur Kristallstrukturbestimmung von Dicarboxyl-(1-3- η)-cycloocta-2,4,6-trien-1-yl- η^5 -indenyl-wolfram (5)

Summenformel	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{W}$	Strahlung	Mo–K α
$M(\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{W})$	460.19 g mol $^{-1}$	Wellenlänge (pm)	0.71073
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	7.689 mm $^{-1}$
Raumgruppe	$P2_1$	Scan-Methode	ω -2 θ -Scan
a	1028.9(3) pm	2 θ -Meßbereich	4.00–50.00°
b	703.2(3) pm	gemessene Reflexe	1522
c	1051.4(3) pm	unabhängige Reflexe	1334
β	98.89(2)°	beobachtete Reflexe	1231
V	0.7516(4) nm 3	Parameterzahl	202
Z	2	R	4.67
$\rho(\text{ber})$	2.033 g cm $^{-3}$	R_w	3.78
Kristallgröße (mm)	0.1 × 0.1 × 0.15	Wichtungsschema	1/ σ^2
Meßtemperatur (°C)	20	η	1.4(1)
Absorptionskorrektur	empirisch		

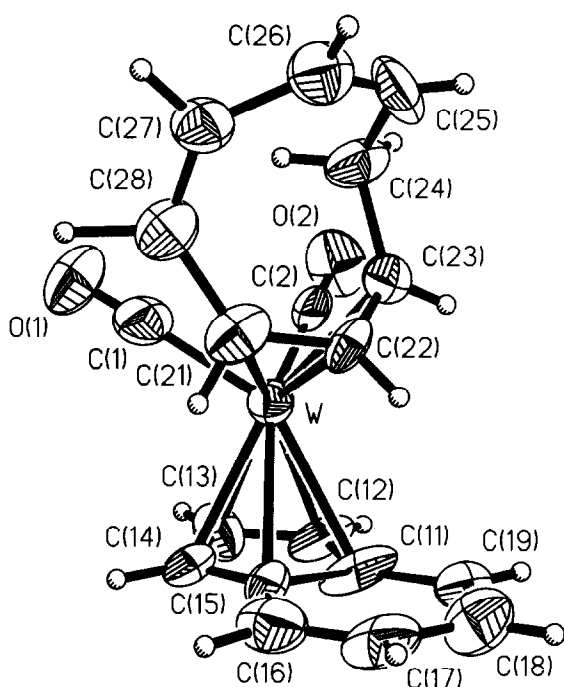


Abb. 1. Projektion der Molekülstruktur von Dicarbonyl-(1-3- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl- η^5 -indenyl-wolfram (5).

framaton zeigt, wie auch bei anderen η^5 -Indenyl-Komplexen beobachtet, unterschiedliche Bindungslängen zum Fünfring. So sind W(1)-C(12), W(1)-C(13) und W(1)-C(14) mit durchschnittlich 231 pm um 10 pm kürzer als W(1)-C(11) und W(1)-C(15). Der η^5 -Indenyl-Ligand-Ligand ist planar, die Verbindungslinie W(1)-M(5) schneidet die Ebene mit 3.8°. Die beiden Carbonyl-Liganden schließen am Wolframatom einen Winkel von 77.6(10)° ein.

6. Diskussion

Die Photoreaktion von Tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-hydrido-wolfram (1) sowie von Tricarbonyl-hydrido- η^5 -indenyl-wolfram (2) mit COT ermöglicht eine einfache Synthese von Cyclooctatrienyl-Wolfram-Komplexen. Primär erfolgt photochemisch aus 1 und 2 die Eliminierung von CO [16,17]. In die Koordinationslücke wird das COT über eine Doppelbindung gebunden, die nachfolgend in die W-H-Bindung inseriert wird. Als Intermediate sind reaktive 16-Elektronen-Spezies mit (1- η)-2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl-Ligand zu postulieren, die durch σ - π -Umlagerung die (1-3- η)-2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl-Komplexe 3 und 5 ergeben. Tatsächlich fallen diese jedoch zusammen mit den isomeren (3-5- η)-2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl-Komplexen 4

und 6 als chromatographisch nicht trennbare Gemische an. Offenbar erfolgt eine Isomerisierung, entweder durch eine 1,3-H-Verschiebung im Achtring, oder durch eine Wanderung des Komplex-Fragments. Die Aktivierungsbarriere ist größer als 80 kJ mol⁻¹, da zwischen 213 K bis 313 K NMR-spektroskopisch keine Moleküldynamik zu beobachten ist.

Die unkoordinierten Diensysteme in 3-6 erlauben weitere Komplexierungsreaktionen und damit den Aufbau heterodinuklearer Komplexe. Versuche, die Isomerengemische 3-6 wie Mo(η^5 -C₅H₅)(CO)₂(η^3 -C₇H₇) photochemisch mit Pentacarbonyl-eisen oder thermisch mit Enneacarbonyldieisen [12] zur Reaktion zu bringen, verliefen negativ. Erst die Umsetzungen mit dem reaktiven Tricarbonyl-bis-(η^2 -cis-cycloocten)-eisen (7) [18] führen zu den unsymmetrischen zweikerigen Komplexen 9 und 10 mit verbrückendem μ -(1-3 : 4-7- η)-2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl-Ligand. Da die Ausgangsverbindungen 3-6 als Isomerengemische von (1-3- η)-2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl- bzw. (3-5- η)-2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl-Komplexen vorliegen, könnten 9 und 10 ausschließlich nur aus den passenden Ausgangsverbindungen 3 bzw. 5 entstehen. Andererseits sind wie im Falle der Umsetzung von 7 mit 1,4-Cyclohexadien zum Tricarbonyl- $\eta^{2:2}$ -1,4-cyclohexadien-eisen und anschließender Isomerisierung zu Tricarbonyl- η^4 -1,3-cyclohexadien-eisen [18] Intermediate mit μ -(3-5- η : 1,2,6,7- η)-2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl-Ligand oder eine langsame Isomerisierung von 3 in 4 und von 5 in 6 vor der Reaktion mit 7 nicht auszuschließen.

Mit η^5 -Cyclopentadienyl-bis-(η^2 -ethylen)-cobalt (8) reagieren 3-6 zu den μ -(3-5- η : 1,2,6,7- η)-2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl-Komplexen 11 und 12 mit C_s-Symmetrie. Für ihre Entstehung gelten ähnliche Überlegungen wie bei 9 und 10. Dagegen konnten mit Bis(η^2 -ethylen)- η^5 -indenyl-cobalt keine heterodinuklearen Komplexe erhalten werden. Auch weitere photochemische Umsetzungen der Isomerengemische 3-6 mit den Ausgangsverbindungen 1 und 2 zu μ - $\eta^{3:3}$ -Cyclooctatrien-Komplexen werden nicht beobachtet.

2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl kann formal als Radikal und damit als 7-Elektronen-Donator oder als Homotropylium-Kation [19] und als 6-Elektronen-Donator angesehen werden. Je nach Art der Koordination an Übergangsmetalle eignet sich die eine oder andere Betrachtungsweise besser zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse. Komplexe mit η^7 -C₈H₉-Liganden werden meist als Homotropylium-Komplexe klassifiziert. Beispiele sind die paramagnetischen Verbindungen [V(η^5 -C₅H₅)(η^7 -C₈H₉)] [20,21] und [Cr(η^5 -C₅H₅)(η^7 -C₈H₉)]⁺ [22] oder die durch Protonierung von [Mo(CO)₃(η^6 -COT)] bzw. Hydridabstraktion von [M(CO)₃(η^6 -1,3,5-cyclooctatrien)] zugänglichen Kationen [M(η^7 -C₈H₉)(CO)₃]⁺ (M = Cr, Mo, W) [23,24].

In einkernigen Komplexen kann 2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl auch über fünf oder drei Kohlenstoffatome als 3- bzw. 5-Elektronen-Donator an das Metall gebunden sein. Soweit C_8H_9 als 5-Elektronen-Donator fungiert, werden zwei unterschiedliche Arten der Bindung beobachtet. Zum einen eine η^5 -Koordination über eine ununterbrochene Kette von sp^2 -C-Atomen, zum anderen eine $\eta^{3:2}$ -Koordination einer Enyl-Einheit und einer Doppelbindung, zwischen denen die Methylengruppe eingeschoben ist. Beispiele für η^5 - C_8H_9 -Komplexe sind $[Mn(CO)_3(\eta^5-C_8H_9)]$ [25] und $[Fe(CO)_3(\eta^5-C_8H_9)]^+$ [26], für $\eta^{3:2}$ - C_8H_9 -Komplexe $[M(CO)_3(\eta^{3:2}-C_8H_9)]^+$ (M = Ru, Os) [27] oder $[Co(\eta^4-C_8H_8)(\eta^{3:2}-C_8H_9)]$ [28,29].

Komplexe mit η^3 - C_8H_9 -Liganden wie $[Fe(CO)_3(\eta^3-C_8H_9)(aryl)]$ [30], $[Co(CO)_3(\eta^3-C_8H_9)]$ [28] wurden bereits beschrieben. Diesen sind die Produkte der Photoreaktion von $[Cr(CO)_3(\eta^6-COT)]$ mit in 6-Position substituierten Fulvenen an die Seite zu stellen, die $\eta^{5:3}$ -Cyclopentadienyliden-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl-methan-Chelatliganden enthalten [31].

Zusätzlich vermag 2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl als Brückenligand zu fungieren wie in $[Fe_2(CO)_6(\mu-\eta-C_8H_9)]^+$ [32] oder $[Rh_2(\eta^5-C_5H_5)_2(\mu-\eta-C_8H_9)]$ [33]. Die genauen Molekülstrukturen dieser Komplexe wurden allerdings bislang nicht bestimmt. Dagegen ist $Rh_2(\mu-(3-5-\eta : 1,2,6,7-\eta)-C_8H_9)(\eta^{2:2}-C_8H_{12})(\eta^3-C_8H_9)$ strukturell gut charakterisiert [34]. Der Komplex besitzt idealisiert C_s -Symmetrie. Zum einen überbrückt ein C_8H_9 -Ligand zwei zusätzlich durch eine

Metall–Metall-Bindung verknüpfte Metallzentren, zum anderen liegt ein 3–5- η - C_8H_9 -Ligand vor wie er auch in einkernigen Komplexen nachgewiesen wurde [28,30].

In den Komplexen 3–6 ist in Lösung der 2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl-Ligand über 1-C–3-C (C_1) oder über 3-C–5-C an Wolfram koordiniert (C_3). Beide Formen liegen in vergleichbaren Populationen (0.6, 0.4) vor. Im festen Zustand wird zumindest bei 5 die unsymmetrische Form bevorzugt. Eine leichte Umisomerisierung durch metallotrope Wanderung, die bei den mit 3–6 vergleichbar Cycloheptatrienyl-Komplexen $Mo(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)(\eta^3-C_7H_7)$ [35], $Fe(CO)(\eta^5-C_5H_5)(\eta^3-C_7H_7)$ [36] und $Co(CO)_3(\eta^3-C_7H_7)$ [37] nachgewiesen wurde, wird bei 3–6 nicht beobachtet.

Die Koordination der 16-Elektronen-Komplexfragmente $Fe(CO)_3$ und $Co(\eta^5-C_5H_5)$ an die beiden freien Doppelbindungen des 2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl-Liganden in 3–6 erfolgt selektiv in Abhängigkeit vom Zentralmetall. Während die $Fe(CO)_3$ -Gruppe in 9, 10 an 4-C–7-C gebunden wird, erfolgt die Koordination der $Co(\eta^5-C_5H_5)$ -Gruppe in 11, 12 an 1-C, 2-C, 6-C, 7-C. Beispiele für die Bevorzugung konjugierter Diene als Liganden in $Fe(CO)_3(\eta^4\text{-dien})$ -Komplexen und von Dienen mit isolierten Doppelbindungen als Liganden in $Co(\eta^5-C_5H_5)(\eta^{2:2}\text{-dien})$ -Komplexen sind wohl bekannt.

Vergleichbar mit 9, 10 sind wiederum Cycloheptatrienyl-Komplexe wie $[Mo(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)(\mu-\eta^{3:4}-C_7H_7)]Fe(CO)_3$ [12] oder $[Fe(CO)_3(\mu-\eta^{3:4}-C_7H_7)]Mn(CO)_3$ bzw. $[Fe(CO)_3(\mu-\eta^{3:4}-C_7H_7)]Rh(CO)_2$

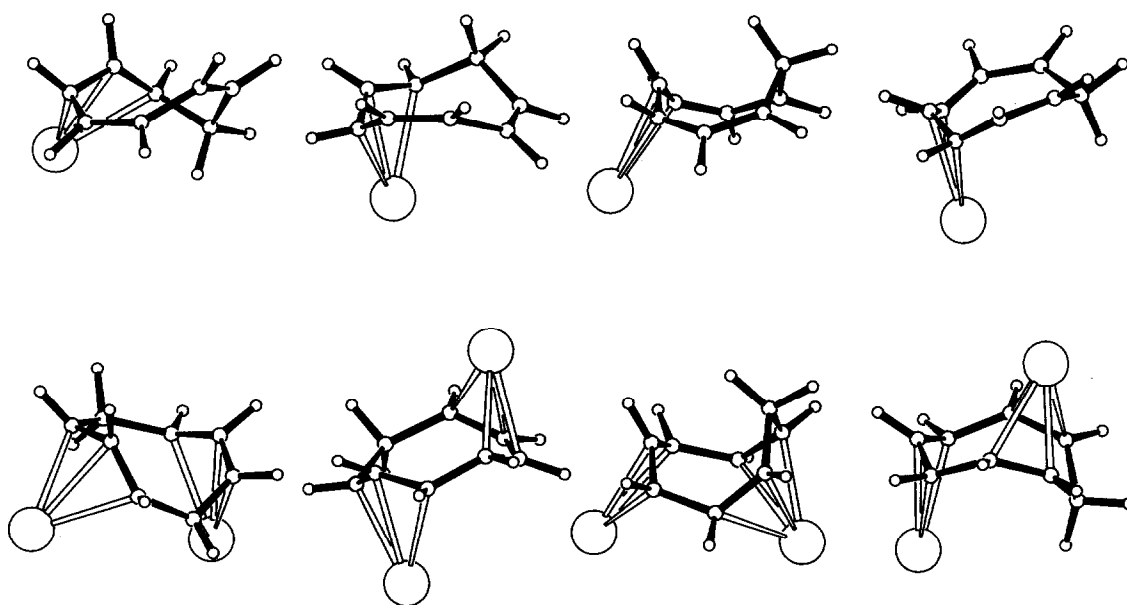


Abb. 2. Berechnete Ringkonformationen von (1–3- η)-2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl-, (3–5- η)-2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl-, μ -(1–3- η :4–7- η)-2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl- und μ -(3–5- η :1,2,6,7- η)-2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl-Liganden.

[38]. In allen diesen Komplexen wird allerdings im Gegensatz zu **9**, **10** D-NMR-spektroskopisch eine leichte metallotrope Wanderung beobachtet. Die Unterbrechung der Kette von sieben sp^2 -C-Atomen durch ein sp^3 -C-Atom blockiert offenbar im Fall von **9–12** die metallotrope Wanderung.

In diesem Zusammenhang sei auf die Komplexe $Rh(\eta^3-C_8H_9)(\eta-dien)$ (dien = Norbornadien, 1,5-Cyclooctadien) mit temperaturabhängigen ^{13}C -NMR-Spektren verwiesen. Die Signaländerungen wurden mit einem Wechsel zwischen η^3 -Koordination des C_8H_9 -Liganden bei tiefen und η^5 -Koordination bei hohen Temperaturen gedeutet [33]. Eine metallotrope Wanderung würde mit den spektroskopischen Befunden ebenfalls in Einklang stehen.

Für $\eta^3-C_8H_9$ -Liganden sind vier energetisch günstige Formen denkbar. Zum einen kann die Koordination an ein Metallzentrum von 3-C–5-C, zum anderen von 1-C–3-C aus erfolgen. Weiterhin sind je eine Wannen- und eine Sessel-Wannen-Konformation möglich. Diese vier Formen sind bei der Diskussion der Stereochemie der heterodinuklearen Komplexe **9–12** zu berücksichtigen.

Bei der Wannen-Form sind beide Metallzentren zwangsläufig an eine Seite des Achtrings koordiniert, bei der Sessel-Wannen-Form an entgegengesetzte Seiten. An Molekülmodellen [38] läßt sich abschätzen, daß im ersten Fall der Metall–Metall-Abstand *ca.* 400 pm, im zweiten Fall *ca.* 500 pm beträgt. Welche der möglichen Formen vorliegt, kann NMR-spektroskopisch nicht sicher entschieden werden.

7. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter katalytisch von Sauerstoff befreitem und mit Molsieb getrocknetem Stickstoff ausgeführt. Die benutzten Lösungsmittel waren mit Phosphorpentoxid oder Natrium/Benzophenon absolutiert. Die Photoreaktionen wurden in einer kühlbaren Bestrahlungsapparatur von 200 ml Fassungsvermögen mit einer 150 W Hg-Tauchlampe (TQ 150, Heraeus Quarzlampen GmbH, Hanau) durchgeführt. Während der Umsetzung wurde ein leichter Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet.

IR-Spektren: Modell 881 (Perkin-Elmer); Elementaranalysen: Microanalyzer 240 (Perkin-Elmer); NMR-Spektren (1H 400.13 MHz; ^{13}C 100.63 MHz): Puls-FT-NMR-Spektrometer AMX 400 (Bruker, Karlsruhe); Massenspektren: Varian MAT 90.

Die Ausgangsverbindungen Tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-hydrido-wolfram (**1**) [39], Tricarbonyl-hydrido- η^5 -indenyl-wolfram (**2**) [40], Tricarbonyl-bis(η^2 -*cis*-cycloocten)eisen (**7**) [7] und η^5 -Cyclopentadienyl-bis(η^2 -ethylen)cobalt (**8**) [8] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Alle anderen Reagenzien waren handelsübliche Präparate.

enyl-bis(η^2 -ethylen)cobalt (**8**) [8] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Alle anderen Reagenzien waren handelsübliche Präparate.

7.1 Photoreaktion von Tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-hydrido-wolfram (**1**) mit 1,3,5,7-Cyclooctatetraen

238 mg (0.71 mmol) $[W(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3(H)]$ (**1**) und 3 ml 1,3,5,7-Cyclooctatetraen werden in 200 ml n-Pentan/Ether 2:1 bei 233 K 100 min mit UV-Licht photolytisiert. Das Fortschreiten der Reaktion wird in regelmäßigen Abständen IR-spektroskopisch kontrolliert. Die Lösung wird über Filterflocken filtriert, das Lösungsmittel bei 253 K entfernt und der Rückstand bei gleicher Temperatur an Al_2O_3 chromatographiert. Die 1. Fraktion, n-Pentan/Ether 5:1, enthält geringe Mengen der Ausgangsverbindung **1**. Die 2. Fraktion, n-Pentan/Ether 1:1, ergibt nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. ein 3:2-Isomeregemisch aus Dicarbonyl-(1–3- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl- η^5 -cyclopentadienyl-wolfram (**3**) und Dicarbonyl-(3–5- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl- η^5 -cyclopentadienyl-wolfram (**4**) als gelbes Kristallpulver. Selbst durch HPL-Chromatographie ist eine Auftrennung der Isomeren nicht möglich. Ausbeute 81 mg (28% bez. auf **1**). Gef. C, 41.4; H, 3.3. $C_{15}H_{14}O_2W$ (410.13) ber.: C, 43.93; H, 3.44%. Massenspektrum: $m/z = 410$ (M^+ , 73%); 382 ($M^+ - CO$, 31%); 354 ($M^+ - 2 CO$, 100%); 277 ($M^+ - CO - C_8H_9$, 70%). IR: 1950, 1876 cm^{-1} . ^{13}C -NMR, 273 K, CD_2Cl_2 : **3** (0.6): $\eta^3-C_8H_9$: 1-C 59.2(155), 2-C 56.2(–), 3-C 48.9(154), 4-C, 5-C, 6-C, 7-C 142.3 (157), 136.4(156), 129.5(152), 121.6(154), 8-C 35.4(132); $\eta^5-C_5H_5$: 92.9(167), CO 226.5, 229.3 ppm. **4** (0.4): $\eta^3-C_8H_9$: 3-C, 5-C 48.9(148), 4-C 57.3(–), 1-C, 2-C, 6-C, 7-C 134.5(158), 130.2(158), 8-C 35.4(132); $\eta^5-C_5H_5$: 93.2(172), CO 228.6 ppm.

7.2 Photoreaktion von Tricarbonyl-hydrido- η^5 -indenyl-wolfram (**2**) mit 1,3,5,7-Cyclooctatetraen

274 mg (0.71 mmol) $[W(\eta^5-C_9H_7)(CO)_3(H)]$ (**2**) und 3 ml 1,3,5,7-Cyclooctatetraen werden in 200 ml n-Pentan/Ether 2:1 bei 233 K mit UV-Licht bestrahlt. Nach 95 min ist **2** nahezu verbraucht. Die Lösung wird über Filterflocken filtriert, das Lösungsmittel bei 253 K entfernt und der Rückstand bei gleicher Temperatur an Al_2O_3 chromatographiert. Die 1. Fraktion, n-Pentan/Ether 5:1 enthält geringe Mengen der Ausgangsverbindung **2**. Aus der 2. Fraktion, n-Pentan/Ether 3:2 wird nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ein 1:1-Isomeregemisch aus Dicarbonyl-(1–3- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl- η^5 -indenyl-wolfram (**5**) und Dicarbonyl-(3–5- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl- η^5 -indenyl-wolfram (**6**) als gelbes Kristallpulver isoliert. Selbst durch HPL-Chromatographie ist eine Trennung von **5** und **6** nicht möglich. Ausbeute 84 mg (26% bez. auf **2**). Gef.:

C, 49.2; H, 3.3. $C_{19}H_{16}O_2W$ (460.19) ber.: C, 49.59; H 3.51%. Massenspektrum: $m/z = 460$ (M^+ , 15%); 432 ($M^+ - CO$, 29%); 404 ($M^+ - 2 CO$, 100%). IR (n-Pentan): 1950, 1877 cm^{-1} .

7.3. Umsetzung von Dicarboxyl-(1-3- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl- η^5 -cyclopentadienyl-wolfram (3) und Dicarboxyl-(3-5- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl- η^5 -cyclopentadienyl-wolfram (4) mit Tricarboxyl-bis(η^2 -cis-cycloocten)eisen (7)

150 mg (0.36 mmol) des Isomerengemisches 3, 4 werden bei 298 K in 100 ml n-Pentan/Ether 1:1 gelöst. Hierzu wird eine auf 253 K gekühlte Lösung von 389 mg (1.08 mmol) Tricarboxyl-bis(η^2 -cis-cycloocten)eisen (7) in 75 ml n-Pentan getropft. Der Fortgang der Reaktion wird anhand der νCO -Schwingungsbanden der Ausgangsverbindungen verfolgt. Nach 150 min ist die Reaktion beendet, das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Reaktionsrückstand an Kieselgel chromatographiert. Die 1. Fraktion, n-Pentan/Ether 5:3, enthält die nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen 3, 4. Aus der 2. Fraktion, n-Pentan/Ether 1:1, wird nach Umkristallisation aus n-Pentan/Ether 2:1 μ -(1-3- η :4-7- η)-2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl-(tricarboxyl-eisen)-dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl-wolfram (9) als gelbes Pulver erhalten. Ausbeute 33 mg (17% bez. auf 3, 4). Gef.: C, 39.9, H, 2.8. $C_{18}H_{14}FeO_5W$ (550.00), ber.: C, 39.31; H, 2.57%. IR: 2041, 1977, 1970, 1946, 1870 cm^{-1} .

7.4. Umsetzung von Dicarboxyl-(1-3- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl- η^5 -indenyl-wolfram (5) und Dicarboxyl-(3-5- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl- η^5 -indenyl-wolfram (6) mit Tricarboxyl-bis(η^2 -cis-cycloocten)eisen (7)

125 mg (0.27 mmol) des Isomerengemisches 5, 6 werden bei 298 K in 100 ml n-Pentan/Ether 1:1 gelöst. Hierzu wird eine auf 253 K gekühlte Lösung von 290 mg (0.81 mmol) Tricarboxyl-bis(η^2 -cis-cycloocten)eisen (7) in 75 ml n-Pentan getropft. Nach 120 min ist die Reaktion beendet, das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Reaktionsrückstand an Kieselgel bei 263 K chromatographiert. Die 1. Fraktion, n-Pentan/Ether 5:4, enthält geringe Mengen der nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen 5, 6. Die 2. Fraktion, n-Pentan/Ether 1:2, liefert nach Umkristallisation aus n-Pentan/Ether 1:1 gelbe Kristalle von μ -(1-3- η :4-7- η)-2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl-(tricarboxyl-eisen)-dicarboxyl- η^5 -indenyl-wolfram (10) Ausbeute 21 mg (13% bez. auf 5, 6). Gef.: C, 45.8, H, 3.2. $C_{22}H_{16}FeO_5W$ (600.06) ber.: C, 44.04; H, 2.69%. Massenspektrum: $m/z = 598$ (M^+ , 25%); 570 ($M^+ - CO$, < 1%); 460 ($M^+ - Fe(CO)_3$, 18%); 432 ($M^+ - Fe(CO)_4$, 34%); 404 ($M^+ - Fe(CO)_5$, 100%); 326 ($M^+ - Fe(CO)_4 - C_8H_9$, 29%); 115 ($C_9H_8^+$, 33%). IR: 2040, 1977, 1969,

1946, 1870 cm^{-1} . ^{13}C -NMR, 273 K, CD_2Cl_2 , μ - $\eta^{3:4}$ - C_8H_9 : 1-C, 3-C 62.4(164), 71.7(162), 2-C 67.9(153), 4-C, 7-C 60.1(164), 65.5(160), 5-C, 6-C 90.3(165), 93.1(169), 8-C 32.4(127); η^5 - C_9H_7 : 1-C, 3-C 77.8(171), 87.4(178), 2-C 79.6(178), 4-C, 5-C, 6-C, 7-C 124.4(171), 126.9(171), 129.8(169), 125.2(174), W-CO 232.9, 226.1, Fe-CO 212.9 ppm.

7.5. Umsetzung von Dicarboxyl-(1-3- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl- η^5 -cyclopentadienyl-wolfram (3) und Dicarboxyl-(3-5- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl- η^5 -cyclopentadienyl-wolfram (4) mit η^5 -Cyclopentadienyl-bis(η^2 -ethylen)-cobalt (8)

203 mg (0.49 mmol) des Isomerengemisches 3, 4 werden in 100 ml n-Pentan/Ether bei Raumtemperatur gelöst. Eine auf 263 K gekühlte n-Pentan-Lösung von 178 mg (0.99 mmol) η^5 -Cyclopentadienyl-bis(η^2 -ethylen)-cobalt (8) in 75 ml n-Pentan wird langsam zugetropft. Nach 140 min ist die Reaktion beendet, das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Die 1. Fraktion, n-Pentan/Ether 5:3, enthält geringe Mengen an nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen 3, 4. Die 2. Fraktion, n-Pentan/Ether 1:3, liefert nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. μ -(3-5- η :1,2,6,7- η)-2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl-(η^5 -cyclopentadienyl-cobalt)-dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl-wolfram (11) als bräunliches Pulver. Ausbeute 35 mg (13% bez. auf 3, 4). Gef.: C, 44.0; H, 3.7. $C_{20}H_{19}CoO_2W$ (534.15), ber.: C, 44.97; H, 3.59%. Massenspektrum: $m/z = 411$ ($M^+ - \eta^5 - C_5H_5Co$, 43%); 382 ($M^+ - \eta^5 - C_5H_5Co - CO$, 22%); 354 ($M^+ - \eta^5 - C_5H_5Co - 2 CO$, 100%); 317 ($\eta^3 - C_8H_9WCO$, 26%); 277 ($\eta^5 - C_5H_5WCO$, 23%). IR: 1935, 1860 cm^{-1} . ^{13}C -NMR, 273 K, CD_2Cl_2 , μ - $\eta^{3:2:2}$ - C_8H_9 : 1-C, 3-C 55.3(174), 2-C 57.9(167), 4-C, 8-C 22.0(166), 5-C, 7-C 53.9(172), 6-C 30.1(130); $\eta^5 - C_5H_5$: 90.1(174), 95.4(178); W-CO 234.0 ppm.

7.6. Umsetzung von Dicarboxyl-(1-3- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl- η^5 -indenyl-wolfram (5) und Dicarboxyl-(3-5- η)-2,4,6-cyclooctatrien-1-yl- η^5 -indenyl-wolfram (6) mit η^5 -Cyclopentadienyl-bis(η^2 -ethylen)-cobalt (8)

130 mg (0.28 mmol) des Isomerengemisches 5, 6 werden bei 298 K in 100 ml n-Pentan/Ether 1:1 gelöst. Hierzu wird eine auf 263 K gekühlte Lösung von 100 mg (0.56 mmol) η^5 -Cyclopentadienyl-bis(η^2 -ethylen)cobalt (8) in 50 ml n-Pentan getropft. Nach 100 min ist die Reaktion beendet, das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Reaktionsrückstand an Kieselgel chromatographiert. Die 1. Fraktion, n-Pentan/Ether 5:4, enthält die nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen 5, 6. Aus der 2. Fraktion, n-Pentan/Ether 1:3, wird nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. μ -(3-5- η :1,2,6,7- η)-2,4,6-Cyclooctatrien-1-yl-(η^5 -cyclopenta-

dienyl-cobalt)-dicarbonyl- η^5 -indenyl-wolfram (**12**), noch etwas mit **5**, **6** verunreinigt, als bräunliches Pulver erhalten. Nochmalige Säulenchromatographie an Kieselgel liefert **12** in reiner Form. Ausbeute 15 mg (9% bez. auf **5**, **6**). Gef.: C, 50.9; H, 3.4. $C_{24}H_{21}CoO_2W$ (584.21), ber.: C, 49.34; H, 3.62%. IR: 1935, 1861 cm^{-1} .

7.7. Röntgenstrukturanalyse von Dicarbonyl-(1-3- η)-cycloocta-2,4,6-trien-1-yl- η^5 -indenyl-wolfram (**5**)

Die Datensammlung von **5** erfolgte an einem CAD4-Diffraktometer (Enraf-Nonius). Das W,C,O-Gerüst des Moleküls wurde mittels Patterson- und einer anschließenden Differenz-Fourier-Synthese entwickelt. Verfeinerungsversuche nach der Methode kleinster Fehlerquadrate führten aufgrund hoher Parameterkorrelationen, die auf die ausgeprägte Pseudosymmetrie (Punktgruppe annähernd $C_s(m)$) zurückzuführen sind, zu keinem sinnvollen Ergebnis. Weiterhin konnten die H-Atompositionen nicht ermittelt werden. Deshalb wurde zunächst ein idealisiertes Modell mit starrem Indenyl-Fragment und fixierten W-C- und C-O-Abständen unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren verfeinert. Eine Differenz-Fourier-Synthese lieferte danach die ungefähre Lage aller H-Atome. Nach entsprechender Ergänzung in fixierten Lagen erwies sich die Endverfeinerung als stabil, wenn die Abstände W(1)-C(1) und W(1)-C(2) bzw. C(1)-O(1) und C(2)-O(2) gleichgehalten wurden. Die Wahl des korrekten enantiomorphen Modells wurde überprüft. Tabelle 4 enthält die röntgenographischen Daten. Verwendete Programme: Siemens SHELXTL PLUS (VMS), SCHAKAL, XANADU.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57850, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Dank

Für die Unterstützung unserer Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur

- C.G. Kreiter and U. Kern, *J. Organomet. Chem.*, in Druck.
- C.G. Kreiter, W. Michels und M. Wenz, *Chem. Ber.*, **119** (1986) 1994.
- C.G. Kreiter, M. Wenz und P. Bell, *J. Organomet. Chem.*, **387** (1990) 175.
- C.G. Kreiter, K. Nist und J. Kögler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 599.
- C.G. Kreiter, G. Wendt und W.S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.*, **333** (1987) 47.
- H.-P. Fröhlich, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, 1992.
- H. Fleckner, F.-W. Grevels und D. Hess, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 2027.
- K. Jonas, E. Deffense und D. Habermann, *Angew. Chem.*, **95** (1983) 729; K. Jonas, E. Deffense und D. Habermann, *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1005.
- J.L. Calderon, A. Shaver und F.A. Cotton, *J. Organomet. Chem.*, **57** (1973) 121.
- S. Zobl-Ruh und W. Von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta*, **63** (1980) 773.
- A.J. Pearson, *Acc. Chem. Res.*, **13** (1980) 463.
- F.A. Cotton und C.R. Reich, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 847.
- C.G. Kreiter, S. Stüber und L. Wackerle, *J. Organomet. Chem.*, **66** (1974) C49.
- J.W. Faller, D.F. Chodosh und D. Katahira, *J. Organomet. Chem.*, **187** (1980) 227.
- H.G. Alt, H.E. Engelhardt, B. Wrackmeyer und R.D. Rogers, *J. Organomet. Chem.*, **379** (1989) 289.
- H.G. Alt und M.E. Eichner, *Angew. Chem.*, **94** (1982) 77.
- R.L. Sweany, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 6986.
- R.F. Childs, *Acc. Chem. Res.*, **17** (1984) 347.
- J. Müller und W. Goll, *J. Organomet. Chem.*, **71** (1974) 257.
- B. Bachmann und J. Heck, *Organometallics*, **10** (1991) 1373.
- J. Müller und H. Menig, *J. Organomet. Chem.*, **96** (1973) 83.
- S. Winstein, H.D. Kaesz, C.G. Kreiter und E.C. Friedrich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87** (1965) 3267.
- R. Aumann und S. Winstein, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 903.
- R.B. King und M.N. Ackermann, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 637.
- M. Brookhart und E.R. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970) 7622.
- M. Cooke, P.T. Dragett, M. Green, B.F.G. Johnson, J. Lewis und D.J. Yarrow, *J. Chem. Soc., D*; (1971) 621.
- A. Greco, M. Green und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., A*, (1971) 285.
- P.V. Rinze, *J. Organomet. Chem.*, **90** (1975) 343.
- J. Chen, G. Lei, W. Xu, Z. Pan, S. Zhang, X. Jin, M. Shao und Y. Tang, *Organometallics*, **6** (1987) 2461.
- C.G. Kreiter und H. Kurz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 841.
- R.B. King, *Inorg. Chem.*, **2** (1963) 807.
- I.C. Quarmby und W.E. Geiger, *Organometallics*, **11** (1992) 436.
- J. Müller, H.-O. Stühler, G. Huttner und K. Scherzer, *Chem. Ber.*, **109** (1976) 1211.
- J.W. Faller, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 767.
- D. Ciappenelli und M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 6876.
- R.B. King und M.B. Bisnette, *Tetrahedron Lett.*, **3** (1964) 785.
- M.J. Bennett, J.L. Pratt, K.A. Simpson, L.K.K. Li Shing Man und J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 4810.
- ALCHEMY III, *3D Molecular Modelling Software*, Tripos Associates Inc., St. Louis, Missouri, 1992.
- J.J. Eisch und R.B. King, *Organomet. Synth.*, **1** (1965).
- A.N. Nesmeyanov, N.A. Ustynuk, L.N. Novikova, T.N. Rybina, Yu.A. Ustynuk, Yu.F. Oprunenko und O.I. Trifonova, *J. Organomet. Chem.*, **184** (1980) 63.