

# Sigma- versus Pi-Koordination in Bis-indenyl- und Bis-2-methallyl-Imidokomplexen des sechswertigen Molybdäns und Wolframs: DF-Rechnungen und Kristallstrukturanalyse

Udo Radius<sup>a</sup>, Jörg Sundermeyer<sup>b\*</sup>, Karl Peters<sup>c</sup> und Hans Georg von Schnering<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

<sup>b</sup> Marburg, Fachbereich Chemie der Universität

<sup>c</sup> Stuttgart, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Februar 2002.

*Professor Joachim Strähle zum 65. Geburtstag gewidmet*

**Inhaltsübersicht.** Bis-indenyl- und Bis-2-methallyl-Imidokomplexe [(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>M(NR)<sub>2</sub>] (M = Mo, W; R = *tert*-Butyl, Mesityl) **1** – **4** und [(H<sub>3</sub>C-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>M(N*t*Bu)<sub>2</sub>] (M = Mo, W) **6**, **7** sind in guten Ausbeuten ausgehend von [Mo(N*t*Bu)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] bzw. [M(NR)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] (M = W, R = *t*Bu, L = py; M = Mo, W, R = Mes, L<sub>2</sub> = dme) und Indenyllithium bzw. 2-Methallyl-Magnesiumbromid darstellbar. Spektroskopische Daten sowie die Molekülstruktur von **4** sprechen für das Vorliegen zweier unterschiedlich koordinierter Indenylliganden [(η<sup>3</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)M(NR)<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)] sowohl im Festkörper als auch

in Lösung. Diese Verbindungen weisen in Lösung moleküldynamisches Verhalten, den σ,π-Austausch der beiden η<sup>1</sup>- und η<sup>3</sup>-koordinierenden Liganden, auf. Ähnliches Verhalten kann für die 2-Methallylkomplexe **6** und **7** in Lösung beobachtet werden. Wie DF-Rechnungen an Modellen von **6** zeigen, ist die Bindung des (η<sup>3</sup>-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)-Liganden zum Metallatom in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen am besten durch eine (σ+π)-artige Koordinationsform zu beschreiben.

## Sigma- versus Pi-Coordination in Bis-indenyl- and Bis-2-methallyl Imido Complexes of Hexavalent Molybdenum and Tungsten: DF-Calculations and Crystal Structure Analysis

**Abstract.** Bis-indenyl and bis-2-methallyl imido complexes [(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>M(NR)<sub>2</sub>] (M = Mo, W; R = *tert*-butyl, mesityl) **1** – **4** and [(H<sub>3</sub>C-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>M(N*t*Bu)<sub>2</sub>] (M = Mo, W) **6**, **7** have been prepared starting from [Mo(N*t*Bu)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] or [M(NR)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] (M = W, R = *t*Bu, L = py; M = Mo, W, R = Mes, L<sub>2</sub> = dme) and indenyl lithium or 2-methallyl magnesium bromide, respectively. According to spectroscopic data and the crystal structure of **4** there are two different coordination modes of the indenyl ligands, [(η<sup>3</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)M(NR)<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)], in solution as well as in the solid state.

These compounds show fluxional rearrangements in solution, namely σ, π-exchange of η<sup>1</sup>- and η<sup>3</sup>-coordinated ligands. Similar behavior has been observed for the 2-methallyl complexes **6** and **7** in solution. In agreement with experimental observations, DF calculations on models of **6** strongly suggest a (σ+π)-coordination mode of the η<sup>3</sup>-coordinated ligand

**Keywords:** Molybdenum, Tungsten; Crystal structure; Dynamic NMR Experiments; DF Calculations.

### 1 Einleitung

Das Interesse an Indenylkomplexen von Übergangsmetallen begründet sich vor allem in dem, verglichen mit η<sup>5</sup>-Cyclopentadienylkomplexen, viel einfacheren η<sup>5</sup>/η<sup>3</sup>-Haptizitätswechsel des Liganden und der damit erhöhten Reaktivität („Indenyleffekt“) [1]. Obwohl die Existenz von η<sup>3</sup>-Cyclopentadienylliganden früher als fraglich angesehen wurde [2], belegte die Kristallstrukturanalyse von [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(η<sup>3</sup>-

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)W(CO)<sub>2</sub>] [3] die Möglichkeit einer solchen Koordinationsform. Wesentliches Strukturmerkmal ist hierbei die Abwinkelung des nicht koordinierten [C=C]-Fragmentes um ca. 20° aus der Ebene des Allylsystems des η<sup>3</sup>-koordinierenden Cyclopentadienylliganden. Ist der Fünfring weniger stark abgewinkelt, so ist eine eindeutige Unterscheidung zwischen einer η<sup>5</sup>- und einer η<sup>3</sup>-Koordination des Liganden nur noch schwer möglich. Geringe Abweichungen von einer idealen fünffachen Symmetrie werden meist durch elektronische Effekte anderer Liganden am Metallzentrum erklärt [4]. Eine Allyl-En-artige Struktur, die solchen Verbindungen häufig zugrunde liegt, weisen oft Indenylkomplexe auf [1]. Die Abweichung von der Planarität wird bei diesem Ligandensystem häufiger beobachtet als in Cyclopentadienylkomplexen, da die En-Einheit in das aromatische π-System des anellierten Ringes involviert ist.

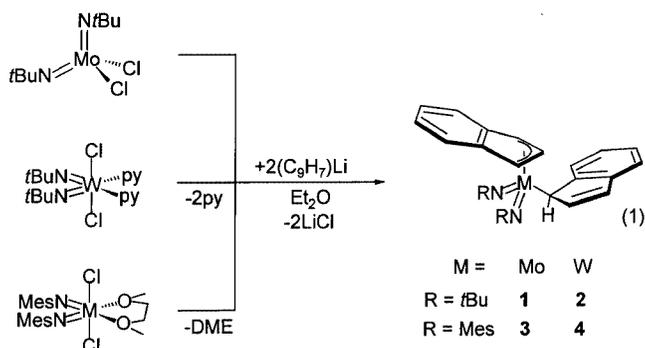
\* Prof. Dr. J. Sundermeyer  
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Straße  
D-35032 Marburg, Germany  
Fax: (+49)6421-28-28917  
E-mail: jsu@chemie.uni-marburg.de

Seit mehreren Jahren befassen wir uns mit der Synthese, Struktur und Reaktivität von Diimidokomplexen vom Typ  $[(C_5H_5)M(NR)_2L]$  und  $[(C_5Me_5)M(NR)_2L]$  ( $M = Mo, W$ ;  $R = tBu, Mes$ ;  $L = Cl, Alkyl, Aryl$ ) [5]. Diese Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, dass das Zentralatom trotz der formal hohen Oxidationsstufe aufgrund der Koordination von drei guten  $\sigma$ ,  $2\pi$ -Donorliganden hervorragend elektronisch abgesättigt ist. Vor kurzem konnten wir zeigen, dass Bis-cyclopentadienyl-Komplexe des Typs  $[(C_5H_5)_2M(NR)_2]$  ( $M = Mo, W, R = tBu, Mes$ ) in Lösung moleküldynamisches Verhalten zeigen, während die Festkörperstruktur einen  $\sigma$ - und einen  $\pi$ -gebundenen  $C_5H_5$ -Liganden aufweist [6]. Uns erschien es nun interessant, in analogen Indenylkomplexen den Einfluss des am Liganden anellierten Sechsrings auf den  $\pi$ -koordinierenden Liganden zu untersuchen sowie zu überprüfen, inwiefern eine  $\eta^3$ -Koordination in Indenyl- oder Allylkomplexen realisierbar ist.

## 2 Diskussion der Ergebnisse

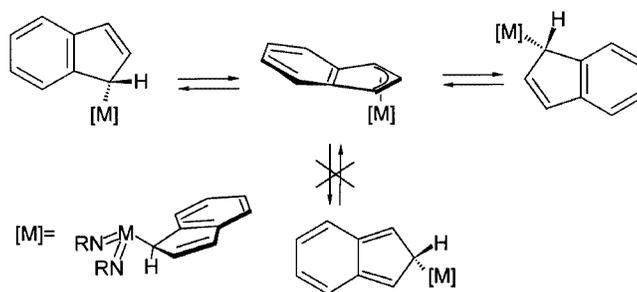
### 2.1 Bis-indenyl-Komplexe

Die Bis-indenyl-Komplexe **1–4** sind durch die Umsetzung von  $[Mo(NtBu)_2Cl_2]$ ,  $[W(NtBu)_2Cl_2(py)_2]$  oder  $[M(NMes)_2Cl_2(dme)]$  ( $M = Mo, W$ ) mit  $(C_9H_7)Li$  in hohen Ausbeuten gemäß Gleichung (1) darstellbar.



Während die *N-tert*-Butylderivate **1** und **2** als viskose flüchtige Öle anfallen, lassen sich die *N*-Mesitylderivate **3** und **4** in Form roter bzw. orangefarbener Kristalle isolieren. Die Verbindungen **1–4** sind elementaranalytisch, IR- und NMR-spektroskopisch charakterisiert, die Zusammensetzung von **3** und **4** wird zusätzlich durch Massenspektren gestützt.

Die  $^1H$ -NMR-Spektren von **1–4** ergeben, abhängig von der Messtemperatur und Messfrequenz, ein unterschiedliches Bild. Während die vier Protonen des Sechsrings über den ganzen Temperaturbereich als Multiplett (unaufgelöstes AA'BB'-Spinsystem) erscheinen, verbreitern sich das Dublett und Triplet der Fünfring-Protonen H(1/3) und H(2) im Tieftemperatur-Grenzspektrum. Lediglich für  $[(\eta^3-C_9H_7)W(NMes)_2(\eta^1-C_9H_7)]$  (**4**) konnten bei 185 K separierte Signale bei 4.83, 5.42, 5.47 und 5.61 ppm beobachtet werden. Eine völlig starre Spezies  $[(\eta^3-C_9H_7)W(NMes)_2(\eta^1-$



**Schema 1** Der  $\sigma/\pi$ -Austausch des  $\eta^3$ -gebundenen Indenylliganden.

$C_9H_7$ ) sollte in dem für die Indenylprotonen typischen Bereich zwischen 4.00 und 6.50 ppm jedoch fünf verschiedene Signale im Verhältnis 1:1:1:1:2 aufweisen. Eine exakte Zuordnung der Resonanzen war in diesem Fall nicht möglich. Weiterhin wurde beobachtet, dass im Bereich um 200 K die *ortho*-Methylprotonen sowie die *meta*-Protonen der Mesitylimidogruppen inäquivalent werden, die *para*-Methylprotonen jedoch äquivalent bleiben. Dieses Phänomen lässt sich mit einer Einschränkung der Rotation um die N- $C_{ipso}$ -Bindungsachse des Mesitylimidoliganden erklären. Sie tritt ein, wenn der  $\sigma/\pi$ -Austausch des Moleküls nicht mehr beobachtbar ist und das Molekül in der  $\eta^3/\eta^1$ -Form "einrastet". Dieses Verhalten erinnert an die dynamischen Prozesse, die in Lösungen anderer sterisch anspruchsvoller Komplexe, etwa  $[(\eta^5-C_5H_5)M(\eta^1-C_5H_5)(NR)_2]$  ( $M = Mo, W$ ) [6] oder  $[(\eta^5-C_5H_5)Pd(\eta^1-C_5H_5)(PR_3)]$  [7], nachgewiesen wurden. Während in letzteren die Koaleszenztemperatur des  $\sigma/\pi$ -Austausches vom Tolman-Kegelwinkel [8] der Phosphane abhängt, ist in ersteren der sterische Anspruch der N-Substituenten hierfür maßgeblich. Der  $\sigma/\pi$ -Austausch des  $\eta^3$ -gebundenen Indenylliganden ist in Schema 1 skizziert.

In den  $^{13}C$ -NMR-Spektren der Komplexe **1–4** wird wegen der auf der NMR-Zeitskala raschen  $\sigma/\pi$ -Umlagerung der Indenyleinheiten bei Raumtemperatur lediglich ein gemittelttes Spektrum für die beiden Indenylliganden der Moleküle beobachtet, wobei je ein Signalsatz für die Imido- sowie für die Indenylliganden registriert wird. Im Spektrum von **2** werden bei 230 K keine Signale für C(1-3) und C(8/9) beobachtet. In diesem Temperaturbereich scheint die Koaleszenztemperatur des  $\sigma/\pi$ -Austausches zu liegen.

Eine Möglichkeit der spektroskopischen Unterscheidung der Koordinationsform von Indenylliganden geht auf Köhler zurück [9]. Danach sind im Vergleich zu freiem Inden die allylischen Kohlenstoffatome C(1-3) der  $\eta^3$ -koordinierten Form stark zu hohem Feld hin verschoben, während die Brückenkohlenstoffatome C(8/9) des En-Systems nur sehr schwach beeinflusst werden. Beim Vorliegen einer Einheit  $[(\eta^5-C_9H_7)M]$  sind jedoch die Brückenkopf-atome in die Bindung zum Metall involviert und unterliegen somit einer wesentlich größeren Verschiebung. Tabelle 1 gibt einen Überblick über literaturbekannte Indenylverbindungen und charakteristische  $^{13}C$ -NMR-spektroskopische Verschiebungen.

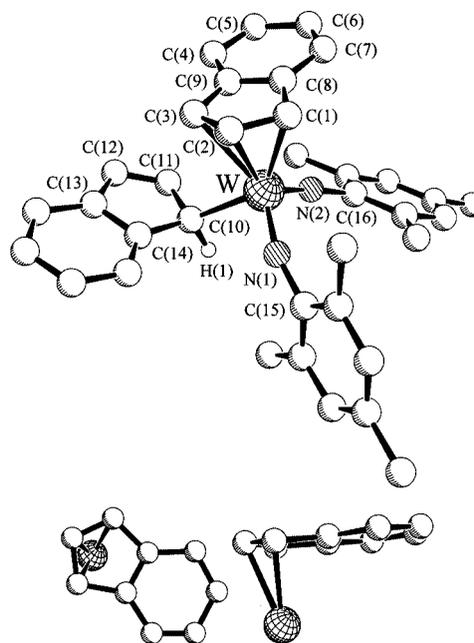
**Tabelle 1** Vergleich ausgewählter  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischer Daten von **1–4** mit literaturbekanntem Verbindungen ( $\Delta\delta = \delta\{\text{C}(8/9)_{\text{Inden}}\} - \delta\{\text{C}(8/9)_{\text{Komplex}}\}$ ; gemittelte Werte;  $\text{Cp}' = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})$ ).

Verbindung	$\delta(\text{C}(1/3))$	$\delta(\text{C}(2))$	$\delta(\text{C}(8/9))$	$\Delta\delta$
$\text{C}_9\text{H}_8$ <sup>[9]</sup>	38.7/133.6	131.8	143.3/144.6	–
$[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Fe}]$ <sup>[9]</sup>	61.9	69.8	87.0	57.0
$[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{CO})]$ <sup>[10]</sup>	96.8	90.2	89.1	54.9
$[(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Ni}]$ <sup>[9]</sup>	67.6	109.6	134.3	9.75
$\{[(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{PdCl}_2]\}_2$ <sup>[11]</sup>	85.4	114.0	136.9	7.15
$[\text{Cp}'(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})]$ <sup>[12]</sup>	65.6	109.6	135.8	8.15
$[\text{Cp}(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ta}(\text{CH}t\text{Bu})\text{Cl}]$ <sup>[13]</sup>	82.9/98.7	118.0	129.8	14.15
$\{[(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{W}(\text{NMe}_2)_2]\}_2$ <sup>[14]</sup>	92.4/92.1	113.2	138.5/136.3	6.55
$[(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]$ <sup>[15]</sup>	37.8	69.4	156.7	–12.8
$(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)\text{SiMe}_3$ <sup>[16]</sup>	47.7/130.4	136.9	144.5/146.7	–1.65
$(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)\text{SnMe}_3$ <sup>[16]</sup>	45.8/126.7	135.3	143.8/147.5	–1.70
$[(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)]$ <b>1</b>	90.0	129.6	138.4	5.55
$[(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)]$ <b>2</b>	88.9	130.2	138.8	5.15
$[(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Mo}(\text{NMe}_2)_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)]$ <b>3</b>	92.8	129.5	137.5	6.45
$[(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)\text{W}(\text{NMe}_2)_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)]$ <b>4</b>	91.6	129.6	137.8	6.15

Der Vergleich der Indenylresonanzen sowie der Koordinationsverschiebungen  $\Delta\delta = \delta\{\text{C}(8/9)_{\text{Inden}}\} - \delta\{\text{C}(8/9)_{\text{Komplex}}\}$  von literaturbekanntem Verbindungen mit **1–4** spricht eindeutig für eine  $\eta^3$ -Koordinationsweise des Liganden in Lösung. Während für Komplexe mit der Einheit  $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{M}]$   $\Delta\delta$ -Werte von 50 ppm bis 60 ppm für die Brückenkopf-Kohlenstoffatome gefunden wurden, reihen sich **1–4** mit Werten von 5.15 ppm bis 6.45 ppm nahtlos in diejenigen von  $[(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)\text{M}]$ -Komplexen ein. Weiterhin fällt auf, dass die Signallagen für C(2) nahezu denen des freien Indens entsprechen. In keinem der  $\eta^3$ - oder  $\eta^5$ -Indenylkomplexe konnte bisher eine solch tieffeldverschobene Resonanz für C(2) beobachtet werden, sehr wohl jedoch für  $\eta^1$ -koordinierte Systeme. Begründet werden können die Werte zwischen  $\delta = 129.5$  und  $\delta = 130.2$  wiederum mit der Struktur- und Dynamik der Moleküle in Lösung. In der Allyleinheit des  $\sigma$ -gebundenen Indenylliganden sind die Positionen des Komplexfragments  $[\text{M}(\text{NR})_2(\text{C}_7\text{H}_8)]$  an C(1) und C(3) gegenüber der an C(2) bevorzugt, da letztere unter Verlust der aromatischen Resonanzenergie zur Bindung herangezogen werden müsste (vgl. Schema 1). Dadurch erhält C(2) im zeitlichen Mittel einen wesentlich höheren Doppelbindungsanteil als C(1) und C(3), was sich durch eine Resonanz im typischen Bereich aromatischer Olefine äußert. Die C(2) Signallagen typischer  $\sigma$ -Indenylkomplexe (vgl. Tab. 1) liegen ebenfalls in diesem Bereich.

## 2.2 Die Molekülstruktur von $[(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)\text{W}(\text{NMe}_2)_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)]$ (**4**) im Kristall

Da schon für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{NMe}_2)_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$  eine signifikante Abweichung des  $\pi$ -gebundenen Cyclopentadienylringes von einer idealen  $\eta^5$ -Koordinationsweise im Festkörper festgestellt werden konnte [6] und die NMR-Spektren der Bisindenyl-Komplexe **1** bis **4** für eine  $\eta^3$ -Koordinationsweise der Indenylliganden sprechen, wurde zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse in diesen Verbindungen von  $[(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)\text{W}(\text{NMe}_2)_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)]$  (**4**) eine Kristallstrukturanalyse angefertigt.



**Abb. 1** Molekülstruktur von  $[(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)\text{W}(\text{NMe}_2)_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)]$  **4** im Kristall. Gesamtansicht des Moleküls sowie zwei Detailansichten des  $\eta^3$ -Indenylliganden. Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/°: W-N(1) 177.1(4), W-N(2) 176.3(3), W-C(1) 231.6(5), W-C(2) 238.4(5), W-C(3) 250.0(5), W-C(8) 260.3(4), W-C(9) 267.7(9), W-C(10) 219.3(5), C(1)-C(2) 139.7(7), C(1)-C(8) 143.5(7), C(2)-C(3) 138.4(9), C(3)-C(9) 141.4(7), C(8)-C(9) 141.9(7), C(10)-C(11) 148.9(7), C(11)-C(12) 134.9(8), C(12)-C(13) 144.5(8), C(13)-C(14) 140.4(7), C(10)-C(14) 150.2(6), N(1)-C(15) 138.0(6), N(2)-C(16) 138.6(5), W-N(1)-C(15) 160.1(3), W-N(2)-C(16) 168.7(3), N(1)-W-N(2) 108.1(2), N(1)-W-C(10) 98.0(2), N(2)-W-C(10) 99.5(2).

Gut ausgebildete Einkristalle erhält man durch langsames Abkühlen heiß gesättigter Hexanlösungen von **4** auf Raumtemperatur. **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ .

Die enge Verwandtschaft der Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{NMe}_2)_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$  [6] und  $[(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)\text{W}(\text{NMe}_2)_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)]$  (**4**) wird aus der Molekülstruktur von **4** (Abb. 1) deutlich. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Legende zu Abbildung 1 aufgelistet. Die Bindungswinkel N(1)-W-N(2)  $108.1^\circ$ , N(2)-W-C(10)  $99.5^\circ$  und N(1)-W-C(10)  $98.0^\circ$  und damit einhergehend die Basis des pseudotetraedrischen Komplexes stimmen mit denjenigen des Cyclopentadienyl-Analogons überein [6]. Auch die strukturellen Parameter der nur wenig abgewinkelten Imidoeinheiten sind nahezu identisch: W-N(1) 177.1 pm, W-N(2) 176.3 pm; W-N(1)-C(15)  $160.1^\circ$ , W-N(2)-C(16)  $168.7^\circ$ .

Der Bindungsabstand W-C(10) zum  $\sigma$ -gebundenen Indenylliganden liegt mit 219.3 pm im Erwartungsbereich für  $\text{W}^{\text{VI}}\text{-C}(\text{sp}^3)$ -Bindungen [17]. Das Molekül nimmt die Vorzugskonformation ein, in der die sterische Wechselwirkung zwischen den Mesitylimidoliganden und der  $\sigma$ -Indenyleinheit auf ein Minimum reduziert ist. Die Bindungslängen

C(10)-C(11) 148.9 pm und C(14)-C(10) 150.2 pm der Einfachbindungen, sowie C(11)-C(12) 134.9 pm für die allylständige Doppelbindung und C(13)-C(14) 140.4 pm für die in das aromatische  $\pi$ -System des anellierten Sechsrings integrierte Doppelbindung zeigen die für Inden typische Alternanz von Einfach- und Doppelbindungen.

Auch im  $\pi$ -koordinierten Liganden lassen sich stark unterschiedliche C-C-Bindungslängen feststellen. Die Abstände C(1)-C(8), C(3)-C(9) und C(8)-C(9) liegen mit 143.5, 141.7 bzw. 141.9 pm zwischen denen einer typischen Einfachbindung C(10)-C(11) 148.9 pm und einer typischen Doppelbindung C(11)-C(12) 134.9 pm. Hingegen haben C(1)-C(2) 139.7 pm und C(2)-C(3) 138.4 pm einen höheren Doppelbindungscharakter. Der Diederwinkel zwischen der planaren Allyleinheit C(1)/C(2)/C(3) und dem aromatischen Sechsring (Ebene C(4)/C(5)/C(6)/C(7)) beträgt ca.  $171^\circ$ , was für einen Allyl-En-artigen Koordinationsmodus des  $\eta^3$ -Indenylrings spricht.

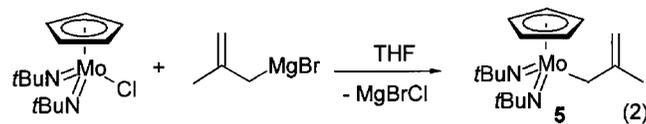
Ähnlich wie in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{NMes})_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$  zeigt das zum Haftatom des  $\sigma$ -gebundenen Indenylliganden *trans*-ständige Kohlenstoffatom des  $\pi$ -Indenylliganden aufgrund des starken *trans*-Einflusses der Imidoliganden den kürzesten Abstand zum Zentralatom: W-C(1) 231.6 pm ist geringer W-C(2) 238.4 bzw. W-C(3) 250.0 pm. Das Kohlenstoffatom C(9) ist nicht an das Metallatom koordiniert: W-C(9) = 267.7 pm und auch W-C(8) ist mit 260.3 pm gerade noch im Grenzbereich einer sehr schwachen  $\pi$ -bindenden Wechselwirkung zu sehen. Dieser Abstand lässt sich ebenso gut mit der zwangsläufigen, durch die Struktur vorgegebenen Nähe von C(8) und C(9) zum Zentralatom erklären.

Zur Quantifizierung der Verschiebung von  $\pi$ -gebundenen Indenylliganden haben sich in der Literatur die "slip-fold"-Parameter  $\Delta_{\text{MC}}$  und FA etabliert [18,19]. Während  $\Delta_{\text{MC}}$  durch die Differenz der Bindungslängen W-C(8) und W-C(1) (28.7 pm) bzw. W-C(9) und W-C(3) (17.7 pm) definiert wird, gibt der "fold angle" FA die Abwinkelung der Allyleinheit C(1)/C(2)/C(3) gegenüber der Ebene C(4)/C(5)/C(6)/C(7) durch den anellierten Sechsring (8.9°) an. Diese Werte sind kleiner als sie für die  $\eta^3$ -koordinierten Indenylliganden in  $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)\text{W}(\text{CO})_2]$  [20] ( $\Delta_{\text{MC}} = 72$  pm, FA =  $26^\circ$ ) oder in  $[(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ir}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  [15] (FA =  $28^\circ$ ) beobachtet wurden, liegen aber ähnlich wie in den Komplexen des Typs  $[(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Rh}(\mu\text{-PR}_2)_2\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  [19b] (M = Zr, Hf;  $\Delta_{\text{MC}} = 23.0$  pm, FA =  $8.5^\circ$ ) am unteren Ende des Erwartungsbereiches für einen  $\eta^3$ -koordinierten Indenylliganden.

### 2.3 Cyclopentadienyl-2-methallyl- und Bis-2-methallyl-Komplexe

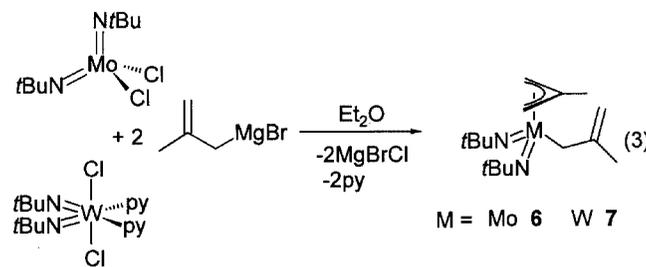
Nachdem gezeigt werden konnte, dass die fünfgliedrigen Carbocyclen in den Bis-indenyl-Komplexen 1–4 in einer  $\eta^3/\eta^1$ -Koordinationsform vorliegen, schien es interessant, entsprechende Bis-allyl-Komplexe auf ihr Koordinationsverhalten hin zu untersuchen. Um das Problem nicht durch das zusätzliche Auftreten von *syn-lanti*-Isomeren zu erschweren, setzten wir den 2-Methallylliganden ein [21]. Zu-

nächst sollte eine Verbindung des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})_2(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)]$  auf ihr moleküldynamisches Verhalten in Lösung hin untersucht werden. Setzt man  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}]$  mit überschüssigem 2-Methallyl-Grignardreagenz in THF um, so erhält man nach 24 h bei Raumtemperatur ein rotbraunes flüchtiges Öl, das durch Kurzwegkondensation im Hochvakuum gereinigt werden kann. Die Zusammensetzung und Konstitution dieser isolierten Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})_2(\eta^1\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)]$  (5) ist elementaranalytisch, NMR- und massenspektroskopisch abgesichert.



Die Äquivalenz der  $[\text{C}_5\text{H}_5]$ -Protonen- und Kohlenstoffresonanzen sowie das Aufspaltungsmuster des Methallylliganden bestätigen ein nicht-dynamisches Molekül mit einem  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ - und  $\eta^1\text{-2-MeC}_3\text{H}_4$ -Liganden. Gestützt wird diese Formulierung weiterhin durch die Absorption der C=C-Valenzschwingung bei  $1616\text{ cm}^{-1}$  im Infrarotspektrum von 5. Der im Temperaturbereich von  $-40^\circ\text{C}$  bis  $+60^\circ\text{C}$  nicht nachweisbare Haptizitätswechsel in 5 steht im Gegensatz zu Palladiumkomplexen des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Pd}(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)(\text{PR}_3)]$ , in denen eine synchrone  $\pi/\sigma$ -Umlagerung des Fünfrings und eine  $\sigma/\pi$ -Umlagerung des Methallylliganden nachgewiesen wurde [22].

Bis-methallyl-Komplexe 6 und 7 sind durch die Umsetzung von  $[\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2]$  bzw.  $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2(\text{py})_2]$  mit zwei Äquivalenten 2-Methallyl-MgBr in Diethylether nach Gleichung (2) und (3) als pentanlösliche Öle analysenrein zugänglich.



Ein zu 6 und 7 isolobales Metallocenderivat  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)(\eta^1\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)]$  konnte durch die Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2]$  mit 2-Methallyl-Grignardreagenz dargestellt werden [23], während  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2]$  mit Allyl-Grignardreagenzien unter Reduktion reagiert [24]. Die meisten Bis- und Tris-allyl-Komplexe weisen fluktuierendes Verhalten der Liganden in Lösung auf. Hierbei sind zwei Grundtypen, das  $\pi$ - und das  $\sigma$ -Allylsystem [25] zu unterscheiden, die sich anhand ihrer IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren weiter untergliedern, so dass sechs unterschiedliche Kategorien resultieren:  $\pi$ -,  $\sigma$ -, sowie  $\pi$ - und  $\sigma$ -dynamische oder -statische Typen [26].

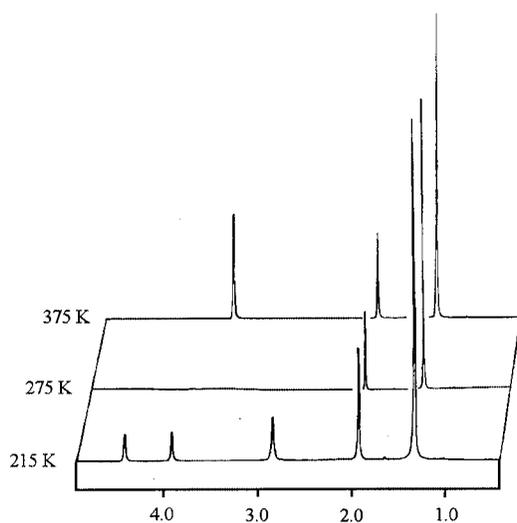


Abb. 2  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{W}(\text{NtBu})_2(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)_2]$  (7) bei verschiedenen Temperaturen.

Zur IR-spektroskopischen Unterscheidung von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Allylstruktur haben sich die Banden im Bereich der C=C-Valenzschwingung ( $1500$  bis  $1650\text{ cm}^{-1}$ ) als besonders geeignet erwiesen. So haben Untersuchungen an Allylverbindungen des Nickels, Palladiums, Rhodiums und Iridiums ergeben, dass sich die Spektren von Komplexen mit verschiedenartig gebundenen Allylgruppen additiv aus den Banden der einzelnen Schwingungen aller Allylgruppen zusammensetzen [27]. Die als Filme vermessenen Spektren der Verbindungen **6** und **7** weisen je zwei Valenzschwingungen in diesem Bereich auf. Dabei sind Absorptionen bei  $1616\text{ cm}^{-1}$  (**6**) und  $1620\text{ cm}^{-1}$  (**7**) einem  $\eta^1$ -koordinierten, diejenigen bei  $1524\text{ cm}^{-1}$  (**6**) und  $1540\text{ cm}^{-1}$  (**7**) einem  $\eta^3$ -koordinierten Methallylliganden zuzuordnen. Die Bande für die nicht am Metallatom koordinierte C=C-Bindung des Komplexes **6** erscheint bei exakt dergleichen Wellenzahl wie die der Cyclopentadienyl-Methallylverbindung **5**. Im Öl scheint somit eine Formulierung von **6** und **7**, ähnlich wie im oben erwähnten Zirkonocenkomplex als  $[(\eta^3\text{-}2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{M}(\text{NtBu})_2(\eta^1\text{-}2\text{-MeC}_3\text{H}_4)]$  gerechtfertigt.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **6** und **7** sind temperaturabhängig und zeigen auf der NMR-Zeitskala den raschen Wechsel zwischen der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Form der Allylliganden an, so dass bei hohen Temperaturen ein gemittelttes Spektrum zu erkennen ist (Abb. 2 und 3).

Bei  $375\text{ K}$  sind im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **7** zwei Signale bei  $2.08$  und  $3.61\text{ ppm}$  im Verhältnis  $6:8$  für den Methallylliganden zu erkennen. Diese Resonanzen werden den Methylgruppen ( $2.08\text{ ppm}$ ) und den durch raschen  $\sigma/\pi$ -Austausch äquivalent erscheinenden Methylengruppen zugeordnet. Bei Temperaturerniedrigung verbreitert sich das Signal bei  $3.61\text{ ppm}$  und es bilden sich daraus drei neue Signale bei  $3.03$ ,  $4.11$  und  $4.60\text{ ppm}$  (bei  $215\text{ K}$ ) im Verhältnis  $2:1:1$ . Die Resonanzen sind bei dieser Temperatur noch verbreitert. Die zu erwartende Feinaufspaltung durch Protonenkopplung konnte selbst im  $400\text{ MHz}$ -Protonenspektrum

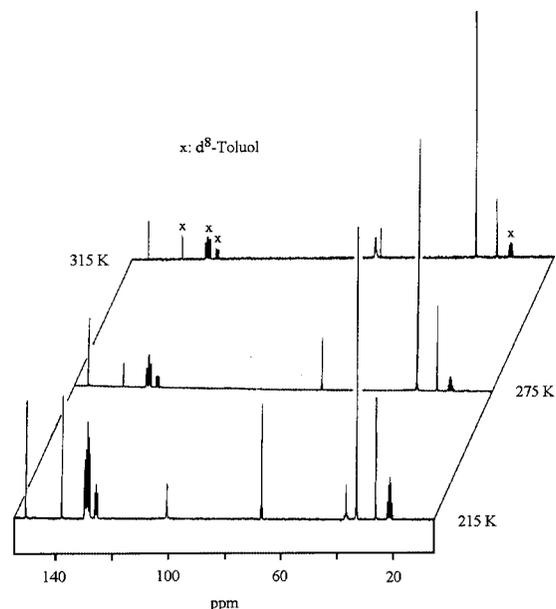
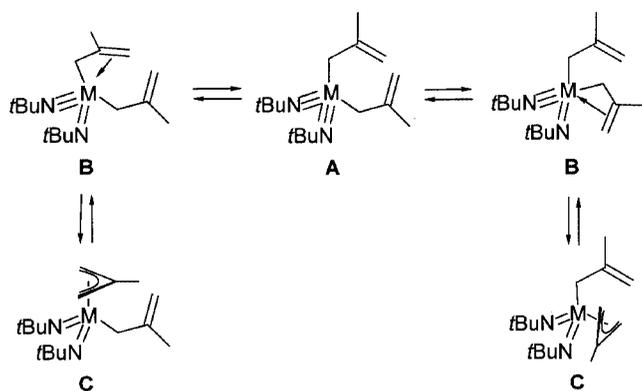


Abb. 3  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $[\text{W}(\text{NtBu})_2(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)_2]$  (7) bei verschiedenen Temperaturen.

bei  $190\text{ K}$  nicht aufgelöst werden, die Aktivierungsbarrieren der  $\sigma,\pi$ -Umlagerung sind folglich sehr niedrig. Die Koaleszenztemperatur dieses über einen großen Temperaturbereich ( $375$  bis  $215\text{ K}$ ) beobachtbaren Prozesses beträgt ungefähr  $285\text{ K}$ .

Ähnliches Verhalten kann in den temperaturabhängigen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren beobachtet werden. Hier findet man im Hochtemperatur-Grenzspektrum für den 2-Methallylliganden drei Resonanzen, bei  $24.9\text{ ppm}$  für das Kohlenstoffatom der Methylgruppe, bei  $149.3\text{ ppm}$  für das quartäre Kohlenstoffatom und ein breites Signal bei  $68.2\text{ ppm}$  für die beiden äquivalent erscheinenden Methylen-Kohlenstoffatome. Während die Signale bei  $24.9$  und  $149.3\text{ ppm}$  nahezu temperaturinvariant sind, verbreitert sich die Resonanz für die Methylengruppe beim Abkühlen und ist bei  $215\text{ K}$  in zwei Signale bei  $36.1\text{ ppm}$  und  $100.0\text{ ppm}$  aufgespalten, wobei die Resonanz bei hohem Feld Satelliten des Isotopes  $^{183}\text{W}$  ( $^2J_{\text{WC}} = 62.2\text{ Hz}$ ) zeigt. Ähnliche Spektren bei variabler Temperatur konnten für die analoge Molybdänverbindung **6** ( $T_c = \text{ca. } 315\text{ K}$ ) erhalten werden.

Werte für die Aktivierungsenthalpie lassen sich nur dann zu vernünftigen Vergleichen heranziehen, wenn der in ihnen enthaltene Entropieanteil verschwindet oder für die Verbindungsklasse konstant bleibt. Auch wenn letzteres zu erwarten ist, ist in den temperaturabhängigen Spektren von **6** und **7** eine recht hohe Ungenauigkeit in der Festlegung der Koaleszenztemperatur gegeben. Für große Unterschiede in der chemischen Verschiebung geht das Koaleszenzsignal nahezu vollständig im Signalrauschen unter, da bei  $T_c$  die Halbwertsbreite des Signals in der Größenordnung  $\Delta\nu$  der Differenz der chemischen Verschiebung liegt [28]. Deshalb sind die abgeschätzten Werte  $\Delta G^\ddagger(T_c)$  von ca.  $11.9\text{ kcal/mol}$  (**6**)



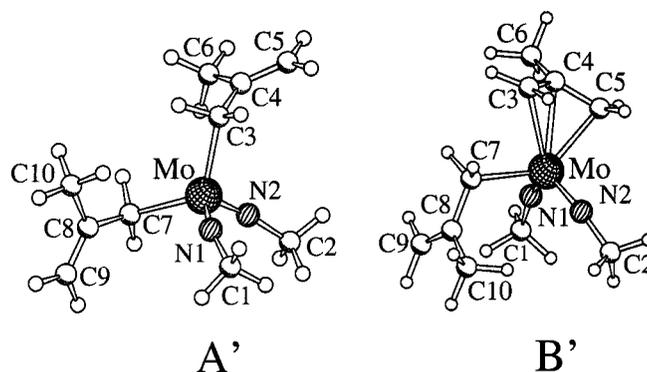
**Schema 2** Vorschlag zur  $\sigma/\pi$ -Umlagerung der Bis(methallyl)komplexe **6** und **7**.

bzw. 11.3 kcal/mol (**7**) lediglich als eine grobe Näherung zu betrachten.

Eine Temperaturerniedrigung bei der Aufnahme der NMR-Spektren lässt den  $\sigma/\pi$ -Austausch der Methallyl-liganden zu einem auf der NMR-Zeitskala langsamen Prozess werden und der den Verbindungen **6** und **7** zugrunde liegende Koordinationstyp kann spektroskopisch charakterisiert werden. Eine dimere, Imido-verbrückte Struktur, wie sie von *Nugent et al.* [29] für  $\{[Mo(NtBu)(\mu-NtBu)Me_2]_2\}$  im Kristall und in Lösung gefunden wurde, lässt sich aufgrund der Äquivalenz der Imidogruppen in den  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren ausschließen. In Lösung scheint die 16-VE-Spezies  $[M(NtBu)_2(\eta^1-2-MeC_3H_4)_2]$  (**A**) (Schema 2) offensichtlich die stabilere Form zu sein. Im Gegensatz dazu lassen sich die Film-IR-Spektren von **6** und **7** mit dem Strukturvorschlag  $[(\eta^3-2-MeC_3H_4)M(NtBu)_2(\eta^1-2-MeC_3H_4)]$  (**C**) vereinbaren; ein Strukturtyp, wie er auch für das isolobale, sterisch sogar noch stärker belastete Zirkonocenderivat postuliert wird [23]. Ein Intermediat beider Koordinationsformen (**A**) und (**C**) wäre der Typ (**B**), in dem die Bindung eines der Organylliganden durch eine  $\sigma$ ,  $\pi$ -artige Koordinationsform zu beschreiben ist, ähnlich wie sie von *Erker* und Mitarbeitern [30] im Allylkomplex  $[(\eta^5-C_5H_5)Zr(C_3H_5)_3]$  gefunden wurde. Diese Autoren beobachteten im IR-Spektrum je eine Bande für einen  $\eta^1$ - und einen  $\eta^3$ -koordinierten Liganden. Im Protonenresonanz-Spektrum äquilibrieren die Allylliganden rasch auf der NMR-Zeitskala bis zu Temperaturen von 183 K (in  $d^8$ -Toluol) bzw. 143 K ( $d^{10}$ -Et<sub>2</sub>O), so dass bisher keine exakte Charakterisierung von  $[(\eta^5-C_5H_5)Zr(C_3H_5)_3]$  aufgrund der NMR-Grenzspektren bei tiefer Temperatur erfolgen konnte. Die Kristallstruktur dieser Zirkonium-Verbindung zeigt einen  $\eta^1$ - und zwei  $\eta^3$ -koordinierte Allylliganden. Letztere unterscheiden sich jedoch im Grad der Abweichung aus der idealen  $\pi$ -Koordination [30].

## 2.4 DFT-Berechnungen an Modellen von **6**

Zur Beurteilung der Frage, welche der Formen **A**, **B** oder **C** (Schema 2) in **6** und **7** vorliegen, wurden Dichtefunktional-



**Abb. 4** Energieminimum-Strukturen (BP86/SV(P)) von  $[(2-MeC_3H_4)_2Mo(NMe)_2]$ . Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/ $^\circ$ :  $[Mo(NMe)_2(\eta^1-MeC_3H_4)_2]$  (**A'**), die beiden Allyl- und die beiden Imidoliganden sind symmetrieäquivalent) Mo-N(1) 176.33, Mo-C(3) 217.15, C(3)-C(4) 149.69, C(4)-C(5) 135.61, N(2)-C(1) 142.64, Mo-N(2)-C(1) 158.08, N(1)-Mo-N(2) 111.85, N(2)-Mo-C(7) 108.16, C(3)-Mo-C(7) 117.70, Mo-C(7)-C(8) 117.84, C(7)-C(8)-C(9) 122.16, C(7)-C(8)-C(10) 116.63;  $[(\eta^3-MeC_3H_4)Mo(NMe)_2(\eta^1-MeC_3H_4)]$  (**B'**): Mo-N(1) 176.55, Mo-N(2) 177.08, Mo-C(3) 252.24, Mo-C(4) 245.31, Mo-C(5) 227.42, Mo-C(7) 224.39, C(4)-C(5) 144.18, C(3)-C(4) 139.54, C(4)-C(6) 151.60, C(7)-C(8) 149.66, C(8)-C(9) 136.01, C(8)-C(10) 151.44, N(1)-C(1) 142.06, N(2)-C(2) 142.55, Mo-N(1)-C(1) 161.40, Mo-N(2)-C(2) 161.90, Mo-C(5)-C(4) 79.16, Mo-C(7)-C(8) 111.77, N(1)-Mo-C(5) 106.59, N(1)-Mo-C(7) 96.47, N(1)-Mo-N(2) 113.28, N(2)-Mo-C(4) 127.75, N(2)-Mo-C(5) 102.18, N(2)-Mo-C(6) 148.92, N(2)-Mo-C(7) 102.08, N(2)-Mo-C(8) 102.08, C(5)-Mo-C(7) 136.11, C(5)-C(4)-C(6) 119.78, C(5)-C(4)-C(3) 118.30, C(7)-C(8)-C(9) 122.58, C(7)-C(8)-C(10) 116.85.

Rechnungen an Modellen von **6** durchgeführt. Als Vereinfachung wurde dabei lediglich die *tert*-Butylgruppen der Imidoeinheiten durch Methylgruppen ersetzt. Für  $[(2-MeC_3H_4)_2Mo(NMe)_2]$  (**6'**) konnten sowohl ein  $C_2$ -symmetrischer Bis- $\eta^1$ -methallyl-komplex vom Typ **A** als auch ein Komplex vom Typ **B** als lokale Minimum-Struktur optimiert werden. Die BP86/SV(P)-optimierten Geometrien der Moleküle sind in Abbildung 4 wiedergegeben.

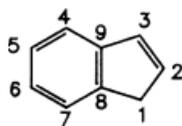
Während das  $C_2$ -symmetrische Molekül **A'** zwei  $\eta^1$ -koordinierende Methallylliganden aufweist, ist an das Metallatom in **B'** ein  $\eta^1$ -gebundener sowie ein  $\eta^3$ -gebundener Methallylligand koordiniert. Die Abstände Mo-C(7) von 217.15 pm (**A'**) und 224.39 pm (**B'**), C(7)-C(8) von 149.69 pm (**A'**) und 149.66 pm (**B'**) sowie C(8)-C(9) von 135.61 pm (**A'**) und 136.01 pm (**B'**) liegen im Erwartungsbereich für den  $\eta^1$ -koordinierten Allylliganden. Innerhalb der  $\eta^3$ -koordinierenden Alleleinheit betragen die Bindungslängen C(3)-C(4) 139.54 pm und C(4)-C(5) 144.18 pm. Eine deutliche Verzerrung von einer idealen  $\pi$ -Koordination belegen auch die Mo-C-Abstände von 252.24 pm (Mo-C(3)), 245.31 pm (Mo-C(4)) und 227.42 pm (Mo-C(5)), d.h. der Ligand ist zu einer  $\eta^1$ -artigen Koordination zum Haftatom C(5) hin verzerrt. Die Berechnungen zeigen, dass die Gesamtenergie des Moleküls **B'** um 32.6 kJ/mol geringer ist als die Energie von **A'**. Moleküle mit symmetrisch koordin-

nierenden Methallylliganden **C'** konnten als Übergangszustände erster bzw. zweiter Ordnung optimiert werden und liegen im Vergleich zu **B'** bei um ca. 250 kJ/mol höherer Energie. Für den Übergang **B'** nach **A'** berechnet sich bei  $T = 315 \text{ K}$  ein  $\Delta G$ -Wert von 28.9 kJ/mol, was im Bereich der Aktivierungsenergie des  $\sigma$ - $\pi$ -Austausches liegen sollte. Die Frequenzanalyse ergibt für **A'** eine (C=C)-Valenzschwingung bei  $1652 \text{ cm}^{-1}$ , während sich für **B'** zwei starke Absorptionsbanden bei  $1540 \text{ cm}^{-1}$  und  $1635 \text{ cm}^{-1}$  berechnen lassen, die im Rahmen der Genauigkeit der Methode sehr ähnlich ist mit den experimentell beobachteten Werten von  $1524 \text{ cm}^{-1}$  und  $1616 \text{ cm}^{-1}$ .

In den beiden Methallylverbindungen **6** und **7** ist also den Rechnungen zufolge die Bindung eines der Organylliganden durch eine  $\sigma$ , $\pi$ -artige Koordinationsform des Typs **B** zu beschreiben. Dies erklärt die zunächst widersprüchlich erscheinenden IR- und NMR-spektroskopischen Daten. Der Typ, der dem Allylsystem zugrunde liegt, lässt sich ähnlich wie im Falle von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$  spektroskopisch nicht bestimmen, da die Aktivierungsenergie des Prozesses **B**  $\rightarrow$  **A**  $\rightarrow$  **B** (Schema 2) zu gering ist. Als weiteres Indiz für eine Molekülstruktur des Typs **B** sind auch die Kristallstrukturen von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{NMe}_2)_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$  und  $[(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)\text{W}(\text{NMe}_2)_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)]$  (**4**) zu werten. Die  $\pi$ -koordinierten Liganden dieser beiden Moleküle zeigen im Kristall eine signifikante Verzerrung der  $\eta^5$ - bzw.  $\eta^3$ -koordinierten Einheit auf, wobei jeweils das zum  $\eta^1$ -koordinierenden Liganden *trans*-ständige C-Atom des Fünfrings aufgrund des starken *trans*-Einflusses der Imidoliganden einen besonders kurzen Bindungsabstand zum Metallatom aufweist.

### 3 Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter einer Schutzgas-Atmosphäre von trockenem Argon ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) durchgeführt. Die Standard-Schlenk-Gefäße wurden im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) ausgeheizt und Lösungsmittel nach üblichen Methoden getrocknet und frisch destilliert. – Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in verschlossenen Kapillaren (Büchi-SMP 20) oder durch Differential-Thermoanalyse (DuPont 9000) bestimmt. – IR Spektren (Nujol-Verreibungen bei Feststoffen, sonst Film zwischen KBr-Fenstern, KBr gegenkompensiert): Perkin-Elmer 283, Bruker IFS 25. –  $^1\text{H}$ -NMR Spektren: Bruker AC200 und Bruker AMX 400. –  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren: Bruker AC200 und Bruker AMX 400. – EI-MS (70 eV): Finnigan MAT 90; die  $m/z$  Werte beziehen sich immer auf Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit; das Isotopenmuster der angegebenen charakteristischen Signale steht jeweils im Einklang mit deren natürlicher Isotopenverteilung. – Elementaranalysen: Analytisches Laboratorium des Institutes für Anorganische Chemie der Universität Würzburg. Die Ausgangssubstanzen  $[\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2(\text{py})_2]$  und  $[\text{M}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) wurden nach literaturbekanntem Methoden dargestellt [5]. Zur Zuordnung der Signale für den Indenylliganden wird folgendes Nummerierungsschema verwendet:



#### Darstellung von Bis-indenyl-bis-tert-butylimido-molybdän(VI) (**1**)

Zu einer Lösung von 238 mg (1.95 mmol)  $\text{C}_9\text{H}_7\text{Li}$  in 30 ml Diethylether werden bei  $-78^\circ\text{C}$  300 mg (0.97 mmol)  $[\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2]$  gegeben. Die orangefarbene Lösung wird innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich diese gelb färbt und sich langsam ein farbloser Niederschlag abscheidet. Nach 4 h bei Raumtemperatur wird die Lösung im Vakuum vollständig eingengt und der Rückstand in 50 ml Hexan suspendiert. Ungelöste Bestandteile werden über eine Schicht von ausgeheiztem Celite abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Das orangefarbene, ölige Rohprodukt kann zur weiteren Reinigung bei  $100^\circ\text{C}/2 \cdot 10^{-6}$  mbar an einen auf  $15^\circ\text{C}$  gekühlten Finger kondensiert werden. – Ausbeute: 409 mg (90 %) orangefarbenes, hochviskoses Öl. –

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{MoN}_2$ (468.5): gef.: C: 66.20 (ber.: 66.66), H: 6.50 (6.89) N: 5.68 (5.98) %.

$^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.16$  (s, 18H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 5.67 (d, 4H, *Ind-H*(1/3),  $^3J_{\text{HH}} = 3.4$  Hz), 6.26 (t, 2H, *Ind-H*(2)),  $^3J_{\text{HH}} = 3.4$  Hz), 7.10-7.20 (m, 8H, *Ind-H*(4-7)). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 31.92$  ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 69.24 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 89.96 (*Ind-C*(1/3)), 122.93, 123.83 (*Ind-C*(4-7)), 129.61 (br, *Ind-C*(2)), 138.42 (*Ind-C*(8/9)). – IR (Nujol): 3060 w  $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$ , 1356 m, 1248 vs und 1212 vs  $\nu(\text{Mo}=\text{N-C})$ , 1116 w, 1020 w, 904 w, 872 m, 852 m, 800 s und 776 m und 744 s  $\delta(\text{C-H}_{\text{ar}})_{\text{oop}}$ , 716 m, 460 w, 424 w  $\text{cm}^{-1}$ . –

#### Darstellung von Bis-indenyl-bis-tert-butylimido-wolfram(VI) (**2**)

Zu einer Lösung von 240 mg (1.97 mmol)  $\text{C}_9\text{H}_7\text{Li}$  in 30 ml Diethylether werden bei  $-78^\circ\text{C}$  533 mg (0.96 mmol)  $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2(\text{py})_2]$  gegeben. Die gelbe Lösung wird innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich diese entfärbt und sich allmählich ein farbloser Niederschlag abscheidet. Nach 4 h bei Raumtemperatur wird die Lösung im Vakuum vollständig eingengt und der Rückstand in 50 ml Hexan suspendiert. Ungelöste Bestandteile werden über eine Schicht von ausgeheiztem Celite abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Das orangefarbene, ölige Rohprodukt kann zur weiteren Reinigung bei  $100^\circ\text{C}/2 \cdot 10^{-6}$  mbar an einen auf  $15^\circ\text{C}$  gekühlten Finger kondensiert werden. – Ausbeute: 450 mg (86 %) gelbes, hochviskoses Öl. –

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{W}$  (556.4): gef.: C: 55.73 (ber. 56.13) H: 5.52 (5.80) N: 4.78 (5.03) %.

$^1\text{H}$ -NMR (200.1 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 230 K):  $\delta = 1.40$  (s, 18H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 5.70 (br, 4H, *Ind-H*(1/3)), 6.43 (br, 2H, *Ind-H*(2)), 7.37 (br, 8H, *Ind-H*(4-7)). –  $^1\text{H}$ -NMR (200.1 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 300 K):  $\delta = 1.39$  (s, 18H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 5.76 (d, 4H, *Ind-H*(1/3),  $^3J_{\text{HH}} = 3.3$  Hz), 6.41 (t, 2H, *Ind-H*(2)),  $^3J_{\text{HH}} = 3.3$  Hz), 7.30 (s, 8H, *Ind-H*(4-7)).  $^1\text{H}$ -NMR (200.1 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 375 K):  $\delta = 1.39$  (s, 18 H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 5.73 (d, 4H, *Ind-H*(1/3),  $^3J_{\text{HH}} = 3.5$  Hz), 6.38 (t, 2H, *Ind-H*(2),  $^3J_{\text{HH}} = 3.5$  Hz), 7.19-7.33 (m, 8H, *Ind-H*(4-7)). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 300 K):  $\delta = 32.88$  ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 67.03 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ),  $^2J_{\text{WC}} = 32.1$  Hz), 88.87 (br, *Ind-C*(1/3)), 122.93, 124.18 (*Ind-C*(4-7)), 130.16 (br, *Ind-C*(2)), 138.84 (*Ind-C*(8/9)). – IR (Nujol): 3060 w  $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$ , 1284 vs und 1240 vs  $\nu(\text{W}=\text{N-C})$ , 1216 m, 1140 w, 1020 w, 936 w, 920 w, 872 w, 860 w, 812 s und 776 m und 748 s  $\delta(\text{C-H}_{\text{ar}})_{\text{oop}}$ , 588 w, 568 w, 524 w, 492 w, 460 w, 428 w  $\text{cm}^{-1}$ . –

#### Darstellung von Bis-indenyl-bis-mesitylimido-molybdän(VI) (**3**)

Zu einer Lösung von 200 mg (1.64 mmol)  $\text{C}_9\text{H}_7\text{Li}$  in 30 ml Diethylether werden bei  $-78^\circ\text{C}$  418 mg (0.80 mmol)  $[\text{Mo}(\text{N-Mes})_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$  gegeben. Die dunkelrote Lösung wird innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich diese aufhellte

und allmählich eintrübt. Nach 4 h bei Raumtemperatur wird die Lösung im Vakuum vollständig eingengt und der Rückstand in 50 ml Hexan suspendiert. Ungelöste Bestandteile werden über eine Schicht von ausgeheiztem Celite abfiltriert und das Filtrat auf 5 ml eingengt. Dabei fällt ein Teil des roten Produktes aus, der durch Erhitzen auf 65 °C wieder in Lösung gebracht wird. Innerhalb von 3 d bei Raumtemperatur bilden sich hellrote Kristalle aus. Die Mutterlauge wird abpipettiert, das Produkt mit 2 ml kaltem Pentan (ca. –70 °C) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus der Mutterlauge lässt sich bei –30 °C eine Nachfraktion von 105 mg gewinnen. – Ausbeute: 326 mg (87 %) rote Kristalle. – Zersetzungspunkt: 125 °C. –

$C_{36}H_{36}MoN_2$  (592.6): gef.: C: 73.48 (ber. 72.96) H: 6.32 (6.12) N: 4.83 (4.73) %.

$^1H$ -NMR (200.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 2.08 (6H, Mes-( $CH_3$ )<sub>p</sub>), 2.18 (s, 12H, Mes-( $CH_3$ )<sub>o</sub>), 5.67 (d, 4H, Ind- $H(1/3)$ ),  $^3J_{HH}$  = 3.4 Hz), 6.26 (t, 2H, Ind- $H(2)$ ),  $^3J_{HH}$  = 3.4 Hz), 6.63 (s, 4H, Mes- $H$ ), 6.95–7.01, 7.35–7.40 (m, 8H, Ind- $H(4-7)$ ). –  $^{13}C$ -NMR (50.3 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 19.28 (Mes-( $CH_3$ )<sub>o</sub>), 21.05 (Mes-( $CH_3$ )<sub>p</sub>), 92.83 (Ind- $C(1/3)$ ), 122.75, 124.93 (Ind- $C(4-7)$ ), 129.54 (Ind- $C(2)$ ), 131.56 (Mes- $C(2)$ ), 133.93 (Mes- $C(4)$ ), 137.54 (Ind- $C(8/9)$ ), 154.30 (Mes- $C(1)$ ). – IR (Nujol): 3084 w, 3064 w, 3056 w  $\nu(C-H_{ar})$ , 1604 w und 1560 w und 1520 w  $\nu(C=C)$ , 1304 m und 1276 vs  $\nu(Mo=N-C)$ , 1216 w, 1196 w, 1164 w, 1140 w, 1104 w, 1068 w, 1032 w, 1016 w, 976 w, 936 w, 912 w, 872 w, 852 m, 800 m und 776 m und 748 s  $\delta(C-H_{ar})_{oop}$ , 716 w, 596 w, 460 w, 432  $cm^{-1}$ . – EI-MS:  $m/z$  (70 eV) = 594 ( $M^+$ , 20 %), 479 ( $M^+-C_9H_7$ , 97 %), 360 ( $M^+-C_9H_7-C_9H_{12}$ , 27 %), 115 ( $C_9H_7^+$ , 100 %). –

#### Darstellung von Darstellung von Bis-indenyl-bis-mesitylimido-wolfram(VI) (4)

Zu einer Lösung von 200 mg (1.64 mmol)  $C_9H_7Li$  in 30 ml Diethylether werden bei –78 °C 500 mg (0.82 mmol)  $[W(NMes)_2Cl_2(dme)]$  gegeben. Die orangefarbene Lösung wird innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich diese aufhellt und allmählich eintrübt. Nach 5 h bei Raumtemperatur wird die Lösung im Vakuum vollständig eingengt und der Rückstand in 40 ml Hexan suspendiert. Ungelöste Bestandteile werden über eine Schicht von ausgeheiztem Celite abfiltriert und das Filtrat auf 5 ml eingengt. Dabei fällt ein Teil des orangefarbenen Produktes aus, der durch Erhitzen auf 65 °C wieder in Lösung gebracht wird. Innerhalb von 3 d bei Raumtemperatur bilden sich orangefarbene Kristalle aus. Die Mutterlauge wird abpipettiert, das Produkt mit 2 ml kaltem Pentan (ca. –70 °C) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus der Mutterlauge lässt sich bei –30 °C eine Nachfraktion von 85 mg gewinnen. – Ausbeute: 501 mg (90 %) orangefarbene Kristalle. – Zersetzungspunkt: 148 °C. –

$C_{36}H_{36}N_2W$  (680.6): gef.: C: 63.80 (ber.: 63.54) H: 5.41 (5.33) N: 4.13 (4.12) %.

$^1H$ -NMR (200.1 MHz,  $C_7D_8$ , 295 K):  $\delta$  = 2.08 (s, 6H, Mes-( $CH_3$ )<sub>p</sub>), 2.14 (s, 12H, Mes-( $CH_3$ )<sub>o</sub>), 5.74 (d, 4H, Ind- $H(1/3)$ ),  $^3J_{HH}$  = 3.4 Hz), 6.31 (t, 2H, Ind- $H(2)$ ),  $^3J_{HH}$  = 3.4 Hz), 6.63 (s, 4H, Mes- $H$ ), 6.86–6.92, 7.25–7.30 (m, 8H, Ind- $H(4-7)$ ). –  $^{13}C$ -NMR (50.3 MHz,  $C_7D_8$ ):  $\delta$  = 19.20 (Mes-( $CH_3$ )<sub>o</sub>), 20.90 (Mes-( $CH_3$ )<sub>p</sub>), 91.58 (br, Ind- $C(1/3)$ ), 122.84, 125.37 (Ind- $C(4-7)$ ), 128.28 (Ind- $C(2)$ ), 129.58 (Mes- $C(2)$ ), 137.79 (Ind- $C(8/9)$ ), 152.90 (Mes- $C(1)$ ). – IR (Nujol): 3080 w, 3064 w, 3056 w  $\nu(C-H_{ar})$ , 1604 w, 1560 w, 1524 w  $\nu(C=C)$ , 1320 m, 1288 vs  $\nu(W=N-C)$ , 1216 w, 1192 w, 1140 w, 1104 w, 1068 w, 1032 w, 1016 w, 988 w, 948 w, 916 w, 872 w, 852 m, 824 m und 780 m und 748 s  $\delta(C-H_{ar})_{oop}$ , 732 w, 716 w, 616 w, 596 w, 564 w, 460 w, 432  $cm^{-1}$ . – EI-MS:  $m/z$  (%) = 680 ( $M^+$ , 33 %), 565 ( $M^+-C_9H_7$ , 100 %), 441 ( $M^+-C_9H_7-C_9H_{12}$ , 10 %), 115 ( $C_9H_7^+$ , 42 %). –

#### Darstellung von Bis-tert-butylimido-cyclopentadienyl-2-methallyl-molybdän(VI) (5)

Zu einer Lösung von 460 mg (1.35 mmol)  $[(\eta^5-C_5H_5)Mo(NtBu)_2Cl]$  in 10 ml THF werden bei –78 °C 4.50 ml (2.72 mmol) einer 0.60

M 2-Methallyl-MgBr-Lösung in THF gegeben und innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 24 h Rühren bei 25 °C wird die orangebraune Lösung eingengt und der braune, ölige Rückstand zweimal mit je 10 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum eingedampft und der gelbe, ölige Rückstand wird bei  $6 \cdot 10^{-3}$  mbar destilliert (Ölbadtemperatur: 110–130 °C, Kühlfingertemperatur: 20 °C). – Ausbeute: 169 mg (53 %) rotbraunes Öl. –

$C_{17}H_{30}N_2Mo$  (358.4): gef.: C: 56.74 (ber.: 56.98) H: 8.54 (8.44) N: 7.73 (7.82) %.

$^1H$ -NMR (200.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 1.20 (s, 18H, NC( $CH_3$ )<sub>3</sub>), 1.94 (dd, 3H,  $CH_2C(CH_3)=CH_2$ , ( $^4J_{HH}$ )<sub>trans</sub> = 1.5 Hz, ( $^4J_{HH}$ )<sub>cis</sub> = 0.7 Hz), 2.85 (d, 2H,  $CH_2C(CH_3)=CH_2$ ,  $^2J_{HH}$  = 0.9 Hz), 4.76 (qd, 1H,  $CH_2C(CH_3)=CH_2$ ,  $^2J_{HH}$  = 2.7 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.1 Hz), 4.94 (m, 1H,  $CH_2C(CH_3)=CH_2$ ), 5.75 (s, 5H,  $C_5H_5$ ). –  $^{13}C$ -NMR (100.6 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 24.89 ( $CH_2C(CH_3)=CH_2$ ), 28.20 ( $CH_2C(CH_3)=CH_2$ ), 31.16 (NC( $CH_3$ )<sub>3</sub>), 67.83 (NC( $CH_3$ )<sub>3</sub>), 105.71 ( $CH_2C(CH_3)=CH_2$ ), 107.18 ( $C_5H_5$ ), 155.27 ( $CH_2C(CH_3)=CH_2$ ). – IR (Film): 3064 w  $\nu(C-H_{ar})$ , 2964 vs, 2940 m, 2920 m, 2860 m, 1616 m  $\nu(C=C)$ , 1452 m, 1356 m, 1252 vs und 1216 vs  $\nu(Mo=N-C)$ , 1116 s, 1068 w, 1020 m, 852 m, 800 vs  $\delta(C-H_{ar})_{oop}$ , 592 w, 556 w, 464  $cm^{-1}$ . – EI-MS:  $m/z$  (70 eV) = 360 ( $M^+$ , 44 %), 345 ( $M^+-CH_3$ , 7 %), 303 ( $M^+-C_4H_9$ , 24 %), 295 ( $M^+-C_5H_5$ , 4 %), 288 ( $M^+-C_4H_9-CH_3$ , 75 %), 246 ( $M^+-2C_4H_9$ , 60 %). –

#### Darstellung von Bis-methallyl-bis-tert-butylimido-molybdän(VI) (6)

Eine Lösung von 302 mg (0.98 mmol)  $[Mo(NtBu)_2Cl_2]$  I in 20 ml Diethylether wird bei –78 °C mit 3.58 ml (2.15 mmol) einer 0.60 M Lösung von 2-Methallyl-MgBr in THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur erwärmt, wobei es sich zartrosa färbt und allmählich eintrübt. Nach 1 h bei Raumtemperatur werden leichtflüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 30 ml Hexan extrahiert. Der gelbe Hexanextrakt wird im Vakuum zu einem Öl eingengt. – Ausbeute: 333 mg (98 %) orangefarbenes Öl. –

$C_{16}H_{32}MoN_2$  (348.4): gef.: C 54.61 (ber.: 55.16) H 8.99 (9.26) N: 7.79 (8.04) %.

$^1H$ -NMR (200.1 MHz,  $C_6D_6$ , 230 K):  $\delta$  = 1.44 (s, 18H, NC( $CH_3$ )<sub>3</sub>), 1.98 (s, 6H,  $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ), 3.08 (s, 4H,  $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ), 4.08 (s, 2H,  $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ), 4.50 (s, 2H,  $H_2C-C(CH_3)-CH_2H_B$ ).  $^1H$ -NMR (200.1 MHz,  $C_6D_6$ , 300 K):  $\delta$  = 1.47 (s, 18H, NC( $CH_3$ )<sub>3</sub>), 2.00 (s, 6H,  $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ).  $^1H$ -NMR (200.1 MHz,  $C_6D_6$ , 375 K):  $\delta$  = 1.46 (s, 18H, NC( $CH_3$ )<sub>3</sub>), 2.00 (s, 6H,  $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ), 3.65 (s, 8H,  $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ). –  $^{13}C$ -NMR (100.6 MHz,  $C_7D_8$ , 230 K):  $\delta$  = 25.29 ( $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ), 31.89 (NC( $CH_3$ )<sub>3</sub>), 36.58 ( $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ), 67.04 (NC( $CH_3$ )<sub>3</sub>), 99.90 ( $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ), 149.15 ( $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ). –  $^{13}C$ -NMR (100.6 MHz,  $C_7D_8$ , 300 K):  $\delta$  = 25.10 ( $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ), 31.80 (NC( $CH_3$ )<sub>3</sub>), 67.09 (NC( $CH_3$ )<sub>3</sub>), 149.15 ( $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ). –  $^{13}C$ -NMR (100.6 MHz,  $C_7D_8$ , 375 K):  $\delta$  = 24.71 ( $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ), 31.80 (NC( $CH_3$ )<sub>3</sub>), 67.08 (NC( $CH_3$ )<sub>3</sub>), 68.32 (br,  $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ), 148.93 ( $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ). – IR (Film): 3064 w  $\nu(C-H_{ar})$ , 2968 vs, 2940 s, 2920 s, 2892 s, 2855 s, 2860 m, 1616 m  $\nu(C=C)$ , 1524 m, 1452 s, 1380 m, 1356 s, 1324 w, 1256 vs und 1216 vs  $\nu(Mo=N-C)$ , 1120 m, 1024 m, 884 m, 836 m, 804 s, 672 w, 584 w, 560 w, 528 w, 448  $cm^{-1}$ . – EI-MS:  $m/z$  (%) = 350 ( $M^+$ , 2 %), 294 ( $M^+-C_4H_8$ , 2 %), 236 ( $M^+-2C_4H_9$ , 5 %). –

#### Darstellung von Bis-methallyl-bis-tert-butylimido-wolfram(VI) (7)

Eine Lösung von 585 mg (1.05 mmol)  $[W(NtBu)_2Cl_2(py)_2]$  in 20 ml Diethylether wird bei –78 °C mit 3.85 ml (2.31 mmol) einer 0.60 M Lösung von 2-Methallyl-MgBr in THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur erwärmt, wobei es sich entfärbt und allmählich eintrübt. Nach 1 h bei Raumtemperatur werden leichtflüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 30 ml Hexan extrahiert. Der fahlgelbe Hexanextrakt wird im Vakuum zu einem Öl eingengt und bei 30 °C/

$10^{-3}$  mbar von Lösungsmittelresten befreit. – Ausbeute: 442 mg (98 %) gelbes Öl. –  $C_{16}H_{25}N_2W$  (436.3): gef.: C: 43.61 (ber.: 44.05) H: 7.01 (7.39) N: 6.06 (6.42) %.

$^1H$ -NMR (200.1 MHz,  $C_6D_6$ , 200 K):  $\delta$  = 1.44 (s, 18H,  $NC(CH_3)_3$ ), 2.03 (s, 6H,  $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ), 2.97 (s, 4H,  $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ), 4.02 (s, 2H,  $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ), 4.53 (s, 2H,  $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ). –  $^1H$ -NMR (200.1 MHz,  $C_7D_8$ , 275 K):  $\delta$  = 1.46 (s, 18H,  $NC(CH_3)_3$ ), 2.08 (s, 6H,  $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ). –  $^1H$ -NMR (200.1 MHz,  $C_6D_6$ , 375 K):  $\delta$  = 1.46 (s, 18H,  $NC(CH_3)_3$ ), 2.08 (s, 6H,  $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ), 3.60 (s, 8H,  $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ). –  $^{13}C$ -NMR (100.6 MHz,  $C_7D_8$ , 215 K):  $\delta$  = 25.53 (s,  $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ), 32.44 (s,  $NC(CH_3)_3$ ), 36.08 (s,  $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ),  $^1J_{WC}$  = 62.2 Hz), 66.51 (s,  $NC(CH_3)_3$ ),  $^2J_{WC}$  = 31.5 Hz), 100.00 (s,  $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ), 149.92 (s,  $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ). –  $^{13}C$ -NMR (100.6 MHz,  $C_7D_8$ , 295 K):  $\delta$  = 25.25 (s,  $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ), 32.44 (s,  $NC(CH_3)_3$ ), 66.43 (s,  $NC(CH_3)_3$ ),  $^2J_{WC}$  = 32.2 Hz), 149.92 (s,  $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ). –  $^{13}C$ -NMR (100.6 MHz,  $C_7D_8$ , 375 K):  $\delta$  = 24.90 (s,  $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ), 32.33 (s,  $NC(CH_3)_3$ ), 66.38 (s,  $NC(CH_3)_3$ ),  $^2J_{WC}$  = 31.4 Hz), 68.17 (br,  $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ), 149.29 (s,  $H_2C-C(CH_3)=CH_2$ ). – IR (Film): 3068 w ( $\nu(C-H_o)$ ), 2968 vs, 2940 s, 2920 s, 2860 m, 2860 m, 1620 m ( $\nu(C=C)$ ), 1540 w, 1456 m, 1356 m, 1288 s und 1244 vs ( $\nu(W=N-C)$ ), 1216 s, 1144 w, 1096 m, 1024 m, 900 m, 836 m, 808 m, 672 w, 584 w, 560 w, 492 w, 452 w, 424  $w\text{ cm}^{-1}$ . –

#### Kristallstrukturanalyse von Verbindung 4 [31]:

Empirische Formel	$C_{36}H_{36}N_2W$
Formelgewicht	680.52
Messtemperatur	293(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Dimensionen der Einheitszelle	a = 1438.52(16) pm b = 1965.6(2) pm c = 1145.54(14) pm $\beta$ = 111.086(9)°
Zellvolumen	3.0221(6) $\text{nm}^3$
Z	4
Dichte (berechnet)	1.496 $\text{Mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	3.848 $\text{mm}^{-1}$
F(000)	1360
Kristallgröße	0.55 × 0.9 × 0.25 mm
Theta-Bereich für Datensammlung	1.84 to 32.50°
Index Bereich	0 < =h < =21, 0 < =k < =29, -17 < =l < =16
Gesammelte Reflexe	11298
Unabhängige Reflexe	10944 [R(int) = 0.0178]
Vollständigkeit bei Theta = 32.50°	100.0 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	10944 / 0 / 352
Güte der Anpassung an $F^2$	1.039
Endgültiger R Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0451, wR2 = 0.1125
R Wert (sämtliche Daten)	R1 = 0.0693, wR2 = 0.1262
Restelektronendichte	1.332 / -1.882 $e\cdot\text{Å}^{-3}$

Für die Strukturlösung und Verfeinerung wurden das Programmpaket *SHELXTL 5.10*, für die graphische Darstellung das Programm *SCHAKAL 99* verwendet [32].

#### Details zu den theoretischen Untersuchungen

Die DF-Berechnungen wurden mit dem Programmpaket *TURBOMOLE* [33, 34] durchgeführt, wobei das B-P86 Dichtefunktional [35] unter Anwendung der RI-J Näherung [36] verwendet wurde. Als Basissätze dienten die in *TURBOMOLE* implementierten SV(P)-Basissätze (split valence plus polarization) [37] und Hilfsbasissätze [36, 37]. Für das Metallatom wurden quasi-relativistische Pseudopotentiale verwendet [38].

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

#### Literatur

- [1] J. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 307.
- [2] F. A. Cotton, *Discuss. Faraday Soc.* **1969**, *47*, 79.
- [3] <sup>[3a]</sup> K. L. T. Wong, H. H. Brintzinger *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5143; <sup>[3b]</sup> L. G. Bell, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *135*, 173; <sup>[3c]</sup> G. Huttner, H. H. Brintzinger, L. G. Bell, P. Friedrich, V. Bejenke, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 329.
- [4] P. J. Fitzpatrick, Y. Le Page, J. Sedman, I. S. Butler, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2852.
- [5] <sup>[5a]</sup> J. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1977; <sup>[5b]</sup> U. Radius, J. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2183; <sup>[5c]</sup> J. Sundermeyer, U. Radius, C. Burschka, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2379. <sup>[5d]</sup> U. Radius, J. Sundermeyer, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1827; <sup>[5e]</sup> U. Radius, Dissertation, Univ. Würzburg **1994**.
- [6] U. Radius, J. Sundermeyer, K. Peters, H. G. von Schnering, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1617.
- [7] <sup>[7a]</sup> H. Werner, H.-J. Kraus, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 1013; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 948; <sup>[7b]</sup> H. Werner, H.-J. Kraus, U. Schubert, K. Ackermann, P. Hofmann, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 517.
- [8] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [9] F. H. Köhler, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 570.
- [10] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, B. Wolf, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *297*, 159.
- [11] K. Nakasuji, M. Yamaguchi, I. Murata, K. Tatsumi, A. Nakamura, *Organometallics* **1984**, *3*, 1257.
- [12] J. C. Green, M. L. H. Green, J. T. James, P. C. Konidaris, G. H. Maunder, P. Mountford, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1361.
- [13] A. W. Gal, H. van der Heijden, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1029; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 978.
- [14] M. H. Chisholm, M. J. Hampden-Smith, J. C. Huffman, J. D. Martin, K. A. Stahl, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1991.
- [15] J. S. Merola, R. T. Kacmarcik, D. Van Engen, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 329.
- [16] G. A. Taylor, P. E. Rakita, *Org. Magn. Res.* **1977**, *6*, 644.
- [17] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1.
- [18] J. W. Faller, R. H. Crabtree, A. Habib, *Organometallics* **1985**, *4*, 929.
- [19] <sup>[19a]</sup> T. B. Marder, J. C. Calabrese, D. C. Roe, T. H. Tulip, *Organometallics* **1987**, *6*, 2012; <sup>[19b]</sup> R. T. Baker, T. H. Tulip, *Organometallics* **1986**, *5*, 839.
- [20] A. N. Nesmeyanov, N. A. Ustynyuk, L. G. Makarova, V. G. Andrianov, Y. T. Struchov, S. Andrae, Y. A. Ustynyuk, S. G. Maluygina, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *159*, 189.
- [21] <sup>[21a]</sup> J. W. Faller, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *16*, 211; <sup>[21b]</sup> M. Tsutsui, A. Courtney, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *16*, 241.
- [22] H. Werner, A. Kühn, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 447; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 416.
- [23] H. A. Martin, P. J. Lemaire, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 149.
- [24] <sup>[24a]</sup> H. A. Martin, F. Jellinek, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 274; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 311; <sup>[24b]</sup> H. A. Martin, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 115.

- [25] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, 2. Auflage, Teubner-Verlag, Stuttgart **1988**, S. 334.
- [26] E. G. Hoffmann, R. Kallweit, G. Schroth, K. Seevogel, W. Stempfle, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 97, 183.
- [27] D. C. Andrews, G. Davidson, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 55, 383.
- [28] I. O. Southerland in: E. F. Mooney (Hrsg.) *Ann. Rep. NMR Spec.* **1971**, 4, 71.
- [29] <sup>[29a]</sup> W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1759; <sup>[29b]</sup> D. L. Thorn, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 357.
- [30] <sup>[30a]</sup> G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 185; <sup>[30b]</sup> G. Erker, K. Berg, K. Angermund, C. Krüger, *Organometallics* **1987**, 6, 2620.
- [31] Die kristallographischen Daten von **4** (ohne Strukturdaten) sind als "Supplementary Publications" (CCDC-162599) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK (Fax: +44-1223-336033; Email: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [32] <sup>[32a]</sup> G. M. Sheldrick, Program package *SHELXTL 5.10*, Bruker Analytical X-ray systems **1997**; <sup>[32b]</sup> E. Keller, *SCHAKAL 99*, A Fortran Program for Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Universität Freiburg, **1999**.
- [33] <sup>[33a]</sup> R. Ahlrichs, *TURBOMOLE*, in: P. v. R. Schleyer (Hrsg.), *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Wiley, Chichester **1998**, Vol. 5, 3123; <sup>[33b]</sup> R. Ahlrichs, M. v. Arnim, *TURBOMOLE, parallel implementation of SCF, density functional, and chemical shift modules*, in: E. Clementi, G. Corongiu (ed.): *Methods and Techniques in Computational Chemistry*, STEF, Cagliari **1995**.
- [34] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346.
- [35] <sup>[35a]</sup> A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098; <sup>[35b]</sup> S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200; <sup>[35c]</sup> J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822; *erratum*: J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 7406.
- [36] <sup>[36a]</sup> K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652; <sup>[36b]</sup> K. Eichkorn, F. Weigand, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1997**, 97, 119.
- [37] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571.
- [38] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123.