

Umsetzungen des 1,2-Bis(3-indenyl)ethan-Dianions mit photochemisch aktivierten Carbonylkomplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs.

Molekülstrukturen von $C_9H_7CH_2CH_2C_9H_7$ und $(\eta^5:\eta^5-C_9H_6CH_2CH_2C_9H_6)[W(CO)_3Me]_2$

Helmut G. Alt ^{*}, Syriac J. Palackal

Laboratorium für Anorganische Chemie, Universität Bayreuth, D-8580 Bayreuth, (Bundesrepublik Deutschland)

und Robin D. Rogers

Department of Chemistry, Northern Illinois University, DeKalb, Illinois 60115 (U.S.A.)

(Eingegangen den 11. Dezember 1989)

Abstract

The 1,2-bis(3-indenyl)ethane dianion $[(C_9H_6)CH_2CH_2(C_9H_6)]^{2-}$ reacts with the photochemically activated carbonyl complexes $M(CO)_5(thf)$ ($M = Cr, Mo, W$) to give the dinuclear anions $\{(\eta^5:\eta^5-C_9H_6CH_2CH_2C_9H_6)[M(CO)_3]_2\}^{2-}$. These dianions react with CH_3I to yield the corresponding dinuclear complexes, $(\eta^5:\eta^5-C_9H_6CH_2CH_2C_9H_6)[M(CO)_3Me]_2$ ($M = Mo, W$) and $(\eta^6:\eta^6-C_9H_6MeCH_2CH_2C_9H_6Me)[Cr(CO)_3]_2$, and the mononuclear complex, $(\eta^6-C_9H_6MeCH_2CH_2C_9H_7)Cr(CO)_3$. The crystal structures of $C_9H_7CH_2CH_2C_9H_7$ and $(\eta^5:\eta^5-C_9H_6CH_2CH_2C_9H_6)[W(CO)_3Me]_2$ have been determined.

Zusammenfassung

Das 1,2-Bis(3-indenyl)ethan-Dianion $[C_9H_6CH_2CH_2C_9H_6]^{2-}$ reagiert mit den photochemisch aktivierten Carbonylkomplexen $M(CO)_5(thf)$ ($M = Cr, Mo, W$) zu den zweikernigen Anionen $\{(\eta^5:\eta^5-C_9H_6CH_2CH_2C_9H_6)[M(CO)_3]_2\}^{2-}$. Diese Anionen lassen sich mit CH_3I zu den entsprechenden zweikernigen Komplexen $(\eta^5:\eta^5-C_9H_6CH_2CH_2C_9H_6)[M(CO)_3Me]_2$ ($M = Mo, W$) und $(\eta^6:\eta^6-C_9H_6CH_2CH_2C_9H_6Me)[Cr(CO)_3]_2$ und zum einkernigen Komplex $(\eta^6-C_9H_6MeCH_2CH_2C_9H_7)Cr(CO)_3$ umsetzen. Von $C_9H_7CH_2CH_2C_9H_7$ und $(\eta^5:\eta^5-C_9H_6CH_2CH_2C_9H_6)[W(CO)_3Me]_2$ konnten Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden.

Einleitung

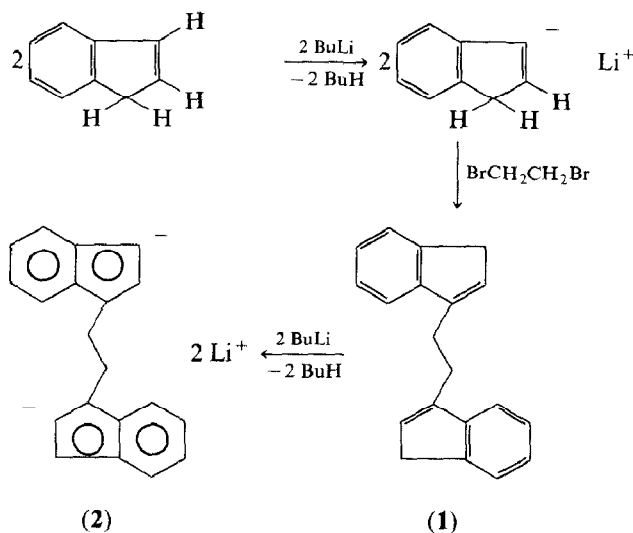
Sterisch anspruchsvolle Substituenten, bzw. ankondensierte Ringe am η^5 -gebundenen Cyclopentadienylliganden bestimmen sehr oft die Reaktivität entsprechender Übergangsmetallkomplexe. Während z.B. Ziegler-Natta-Katalysatoren, wie etwa $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{Methylaluminoxan}$ (MAO) Propylen nur zum ataktischen Polypropylen polymerisieren [1,2], gelingt es mit der Kombination aus (η^5 : η^5 - $\text{C}_9\text{H}_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_6$) MCl_2 ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$) und MAO Gemische aus Polypropylen herzustellen, in denen der isotaktische Anteil deutlich überwiegt [3].

Wir berichten in dieser Arbeit über Umsetzungen des Dianions $[\text{C}_9\text{H}_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_6]^{2-}$ mit photochemisch aktivierten Carbonylkomplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs.

Ergebnisse und Diskussion

1. Darstellung von 1,2-Bis(3-indenyl)ethan und dem Dianion $[\text{C}_9\text{H}_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_6]^{2-}$.

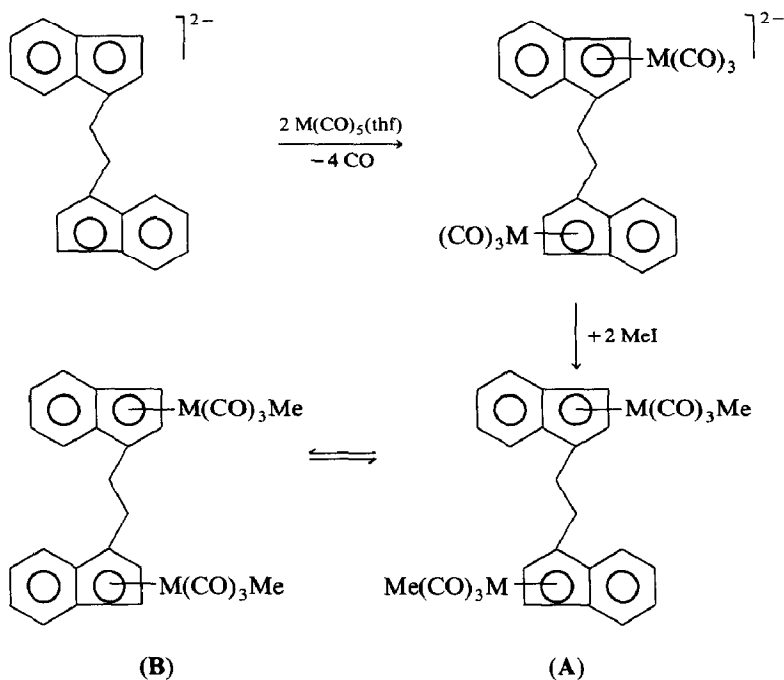
1,2-Bis(3-indenyl)ethan ist eine bekannte Verbindung: sie kann durch Umsetzung von Indenylmagnesiumbromid mit Dibromethan in Toluol in mässigen Ausbeuten synthetisiert werden [4]. Die bisher beste Darstellungsvariante ist die Reaktion des Indenylanions mit Dibromethan [5].



Die Neutralverbindung 1 lässt sich durch Umsetzung mit Butyllithium in das Dianion 2 überführen.

2. Umsetzung des Dianions $[\text{C}_9\text{H}_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_6]^{2-}$ mit $\text{M}(\text{CO})_5(\text{thf})$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$)

Die thermische Umsetzung des Dianions 2 mit den Hexacarbonylverbindungen $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$) in siedendem Tetrahydrofuran verläuft nur sehr zögernd. Die Reaktion ist schneller und selektiver, wenn anstelle der Hexacarbonylverbindung $\text{M}(\text{CO})_6$ der photochemisch aktivierte Tetrahydrofurankomplex $\text{M}(\text{CO})_5(\text{thf})$ (vgl. [6]) eingesetzt wird. Die anschliessende Alkylierung des Zwischenprodukts mit Methyljodid bei 0°C liefert die zweikernigen Methylkomplexe 3 und 4.

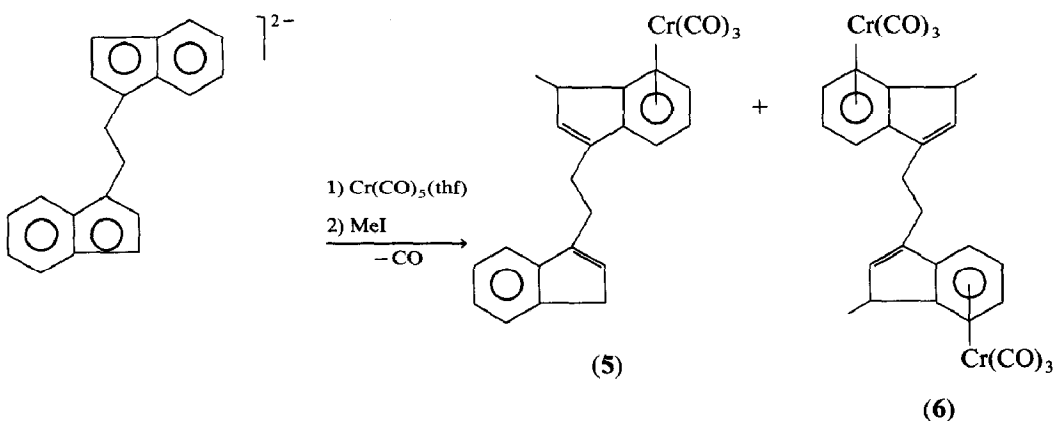


(3: M = Mo; 4: M = W)

Aufgrund der NMR-spektroskopischen Befunde ist davon auszugehen, dass **3** in Form der beiden Stereoisomeren **A**(*rac*) und **B**(*D,L*) vorliegt (vgl. Tab. 1)

3. Umsetzung des Dianions $[\text{C}_9\text{H}_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_6]^{2-}$ mit $\text{Cr(CO)}_5(\text{thf})$

Mit $\text{Cr(CO)}_5(\text{thf})$ reagiert das Dianion **2** anders als mit den analogen Mo- und W-Derivaten:



Nach der Umsetzung mit Methyljodid konnte der monomere η^6 -Aromatkomplex **5** als Hauptprodukt neben sehr wenig des zweikernigen η^6 -Aromatkomplexes **6** erhalten werden. Bei dieser Reaktion verläuft die Alkylierung also nicht am Metall, sondern an der 1-Position eines Fünfrings von **2**. Es gibt mittlerweile gut untersuchte Beispiele dafür, dass Indenyl- und Fluorenylliganden am Chrom sehr

Tabelle 1

IR-, ^1H -NMR- und MS-Daten sowie Schmelzpunkt- und Ausbeuteangaben der Komplexe 3–5

Komplex	IR ^a	^1H -NMR ^b		MS (M^+)	Zers. (°C)	Ausbeute (%)
		$\delta(\text{C}_9\text{H}_6)$ (J(HH) Hz)	$\delta(\text{CH}_2-\text{CH}_2)$ (J(HH) Hz)			
3 (Racemat)	2012, 1930	7.17(m,4), 5.66(d), 5.60(d) 5.26(d), 5.25(d)(2.8)	3.17(m,2), 2.90(m,2)	648	140	77
4	2009, 1917	7.16(m,6), 5.66(d,1), 5.29(d,1)(2.8)	3.16(m,2), 2.88(m,2)	822	190	57
5 ^c	1972, 1905	M-C ₉ H ₆ : 6.37(m,1), 6.26(d,1) 5.81(d,1), 5.74(t,1), 5.29(t,1)(6.3) -C ₉ H ₆ : 7.45(m,2), 7.28(t,1), 7.16(t,1), 6.36(m,1), 3.63(dq,1), 3.33(m,2) (vgl. Fig. 1)	2.94(m,2), 2.86(m,2)	408	180	53

^a ν (cm⁻¹) in THF. ^b In CD₂Cl₂, δ bez. auf CHDCl₂ (5.32). ^c In Aceton-d₆, δ rel. Restprotonensignal von Aceton-d₆ (2.04).

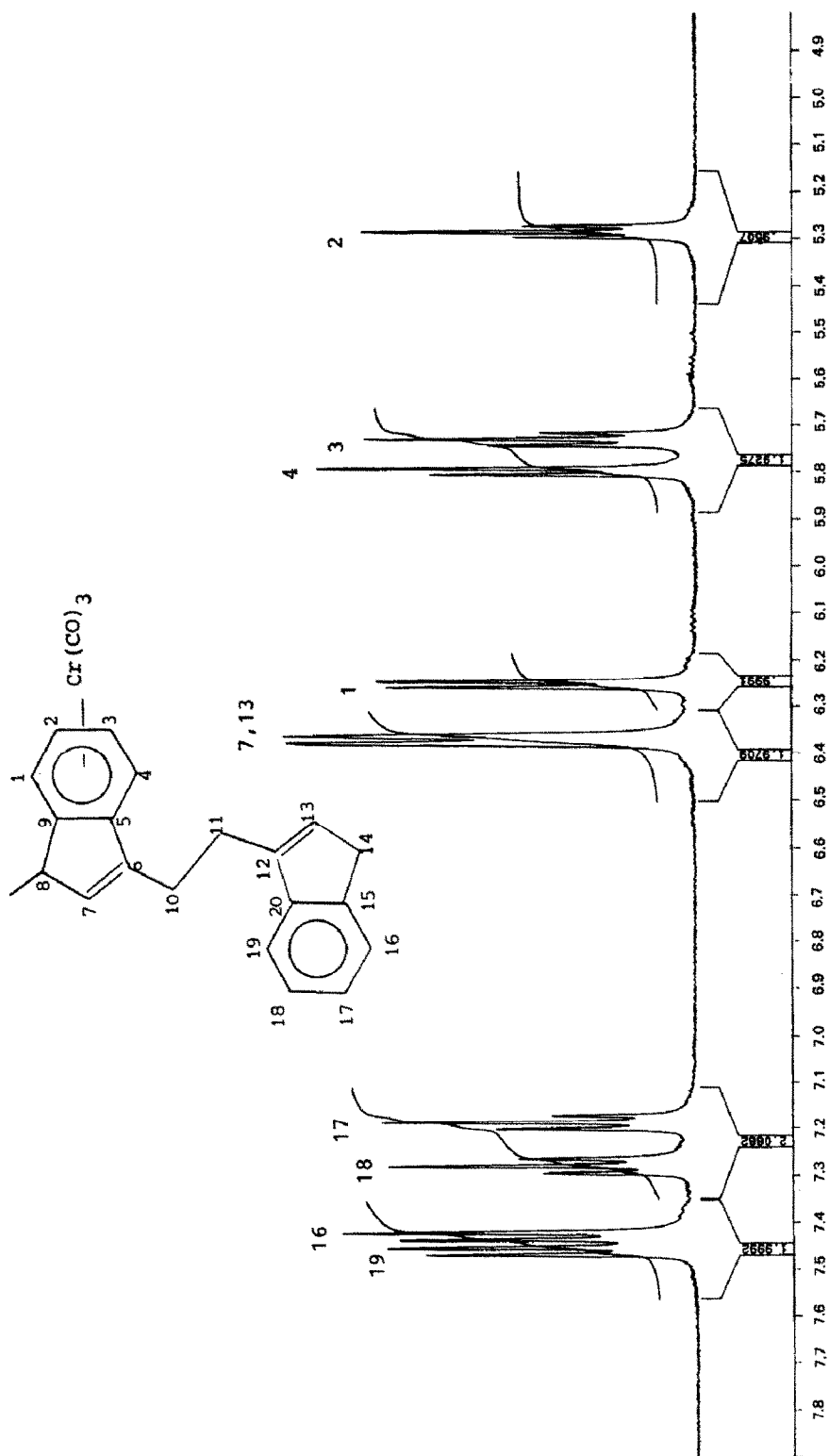


Fig. 1. Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **5** (500 MHz, $\text{Aceton-}d_6$).

Tabelle 2

 ^{13}C -NMR-Daten^a der Komplexe 3–5

Komplexe	$\delta(\text{C}_9\text{H}_6)$	$\delta(\text{CH}_2-\text{CH}_2)$	$\delta(\text{M}-\text{CH}_3)$ bzw. $-\text{CH}_3$	$\sigma(\text{M}-\text{CO})$
3 (Racemat)	126.2/125.73/125.69/125.5/122.3/ 112.8/112.6/111.2/111.1/101.22 101.18/92.1/91.8/78.3/78.2	29.4/29.2	-7.9	241.1/227.6/ 226.5
4	127.2/126.7/125.9/122.8 112.1/110.3/97.8/90.4/76.0	29.4	-20.7	217.9/216.3
5	145.5/144.9/143.8/141.2/139.4 128.6/126.4/125.0/124.1/119.9/ 119.1/93.3/87.1/83.6/43.7/38.1	26.1/25.8	18.5	234.7

^a In CD_2Cl_2 , δ (ppm) rel. Lösungsmittelsignal (53.8).

leicht ihren Bindungsmodus von $\eta^5 \rightleftharpoons \eta^6$ ändern können (vgl. [7–15]). Für diesen "ring shift" sollten aufgrund von Extended Hückel Molekülorbital-Berechnungen relativ kleine Aktivierungsenergien (etwa 30 kJ/mol) ausreichen [16].

4. Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe 2–5

Die IR-, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und die Massenspektren lassen eine eindeutige Charakterisierung der Produkte 2–5 zu.

Die IR-Spektren (vgl. Tab. 1) zeigen ein typisches Tricarbonyl-Bandenmuster, das in Tetrahydrofuran zwei und in Pentan drei Banden zeigt. Das Auftreten von nur einem Satz Carbonylbanden in den Zweikernkomplexen 3 und 4 beweist, dass diese Moleküle aus zwei spiegelgleichen Hälften mit je einer identischen Metall-carbonylgruppierung aufgebaut sind.

Die ^1H -NMR-Spektren (vgl. Tab. 1) der Zweikernkomplexe 3 und 4 sind deutlich einfacher strukturiert als das des unsymmetrischen Komplexes 5. Eine eindeutige Signalzuordnung gelingt aufgrund der chemischen Verschiebungen, der Multiplizität und Intensität der jeweiligen Signale. In Fig. 1 wird exemplarisch ein Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von 5 gezeigt.

In ähnlicher Weise erlauben die ^{13}C -NMR-Spektren eine Zuordnung der einzelnen Signale. Der asymmetrische η^6 -gebundene Aromatligand von 5 zeigt für jedes C-Atom ein separates Signal.

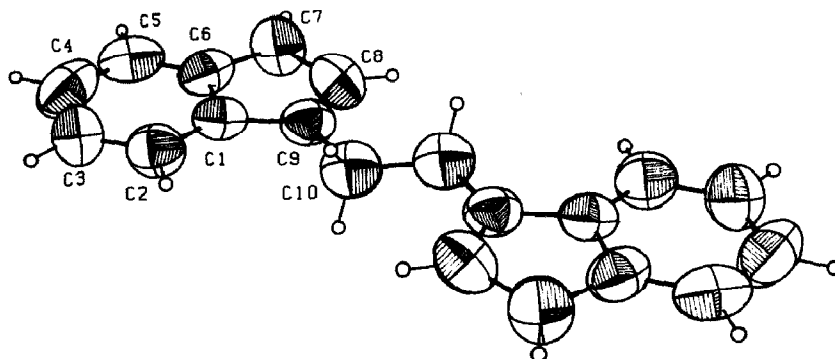


Fig. 2. ORTEP-Darstellung eines Moleküls von 1,2-Bis(indenyl)ethan (2).

Tabelle 3

Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) für 1,2-Bis(indenyl)ethan

<i>Abstand</i>			
C(1)–C(2)	1.361(8)	C(1)–C(6)	1.392(8)
C(1)–C(9)	1.454(8)	C(2)–C(3)	1.373(8)
C(3)–C(4)	1.362(9)	C(4)–C(5)	1.367(9)
C(5)–C(6)	1.363(9)	C(6)–C(7)	1.464(9)
C(7)–C(8)	1.463(8)	C(8)–C(9)	1.318(7)
C(9)–C(10)	1.491(8)	C(10)–C(10)a	1.49(1)
<i>Winkel</i>			
C(2)–C(1)–C(6)	121.0(7)	C(2)–C(1)–C(9)	133.5(8)
C(6)–C(1)–C(9)	105.4(7)	C(1)–C(2)–C(3)	119.5(7)
C(2)–C(3)–C(4)	120.2(8)	C(3)–C(4)–C(5)	120.1(8)
C(4)–C(5)–C(6)	121.1(8)	C(1)–C(6)–C(5)	118.2(8)
C(1)–C(6)–C(7)	111.8(7)	C(5)–C(6)–C(7)	130.0(8)
C(6)–C(7)–C(8)	100.6(5)	C(7)–C(8)–C(9)	113.2(7)
C(1)–C(9)–C(8)	108.8(7)	C(1)–C(9)–C(10)	120.7(8)
C(8)–C(9)–C(10)	130.4(8)	C(9)–C(10)–C(10)a	116.2(8)

5. Festkörperstrukturen von $C_9H_7CH_2CH_2C_9H_7$ (1) und $(\eta^5: \eta^5-C_9H_6CH_2CH_2C_9H_6)-[W(CO)_3Me]_2$ (4)

Ein Molekül von 1,2-Bis(3-indenyl)ethan besitzt die in Fig. 2 dargestellte Struktur. Die Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 3 angegeben. Während im aromatischen Sechsring die C–C-Abstände (1.36 ± 0.03 Å) nur geringfügig voneinander abweichen, findet man im ankondensierten Fünfring die Doppelbindung eindeutig zwischen C(8) und C(9) lokalisiert (1.318(7) Å). Der zweikernige Wolframkomplex liegt als Stereoisomeres A vor: die beiden Wolframatome sind tetragonal pyramidal von drei CO- und einem CH_3 -Liganden umgeben (Fig. 3). Die Ebenen der planaren Indenylreste sind zueinander versetzt angeordnet (Fig. 4). Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind aus Tab. 4 ersichtlich.

Der W– CH_3 -Abstand (2.44(1) Å) liegt im typischen W–C-Einfachbindungsbereich, die C–C-Abstände des aromatischen Fünfrings (1.400(7)–1.445(7) Å) weichen nur geringfügig voneinander ab und entsprechen der Erwartung. Auffallend sind die unregelmäßigen C–C-Abstände im sechsgliedrigen Ring.

Beschreibung der Versuche

Alle Operationen wurden unter Schutzgasatmosphäre und mit wasserfreien, frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur spektroskopischen Charakterisierung wurden folgende Instrumente verwendet: IR-Spektren: Perkin Elmer 983 G; NMR-Spektren: JEOL FX 90Q, Bruker AC 300 und AM 500; Massenspektren: Varian MAT CH 7.

Darstellung von 1,2-Bis(3-indenyl)ethan

5.8 g (50 mmol) frisch destilliertes Inden werden in 75 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei 0 °C mit 31.3 ml Butyllithium (1.6 molar in Hexan) versetzt. Die orangerote Lösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht und 5 h lang gerührt. Anschliessend wird die Lösung auf etwa –70 °C abgekühlt, wobei sie extrem

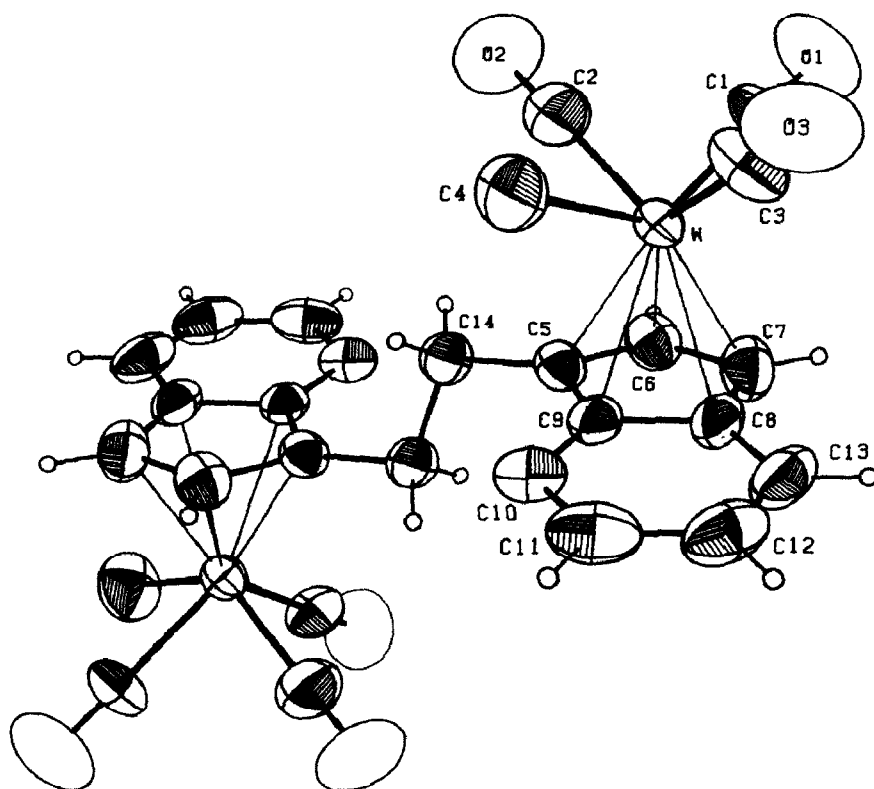


Fig. 3. ORTEP-Darstellung eines Moleküls von 4.

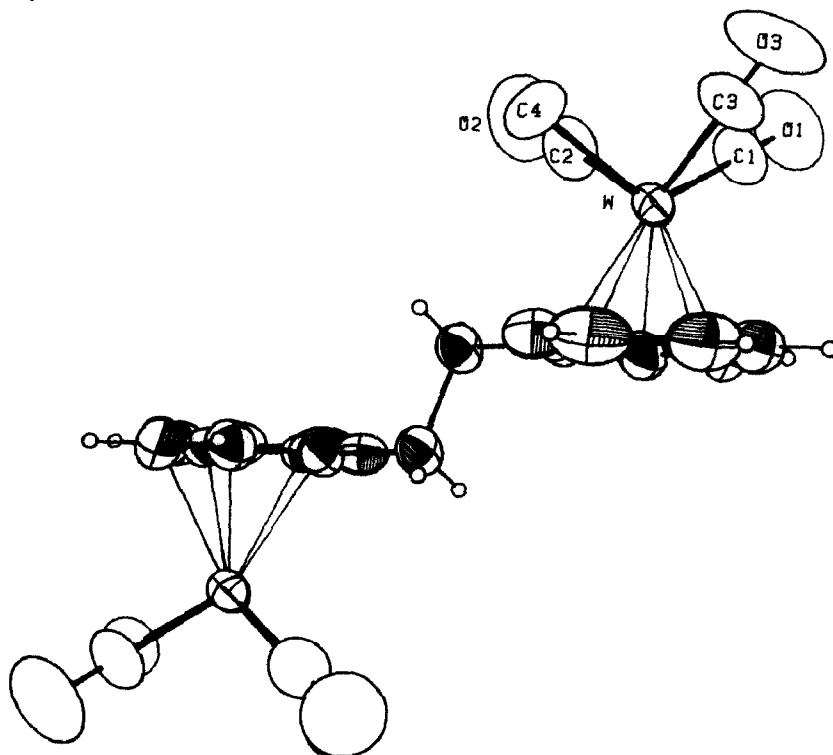


Fig. 4. ORTEP-Darstellung eines Moleküls von 4 (Blickrichtung parallel zur Ebene der Indenylreste).

Tabelle 4

Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) für 4

<i>Abstand</i>			
W–C(1)	1.949(6)	W–C(2)	1.964(7)
W–C(3)	2.07(2)	W–C(4)	2.44(1)
W–C(3)'	2.28(2)	W–C(4)'	1.95(1)
W–C(5)	2.333(6)	W–C(6)	2.297(6)
W–C(7)	2.316(6)	W–C(8)	2.410(5)
W–C(9)	2.418(5)	O(1)–C(1)	1.114(9)
O(2)–C(2)	1.15(1)	O(3)–C(3)	1.11(3)
O(3)–C(4)'	1.10(2)	C(5)–C(6)	1.400(7)
C(5)–C(9)	1.445(7)	C(5)–C(14)	1.502(7)
C(6)–C(7)	1.406(9)	C(7)–C(8)	1.420(9)
C(8)–C(9)	1.432(7)	C(8)–C(13)	1.439(9)
C(9)–C(10)	1.426(8)	C(10)–C(11)	1.36(1)
C(11)–C(12)	1.41(1)	C(12)–C(13)	1.32(1)
C(14)–C(14)a	1.54(1)	Cent–W	2.02
<i>Winkel</i>			
C(1)–W–C(2)	78.5(3)	C(1)–W–C(3)	79.1(5)
C(2)–W–C(3)	114.3(5)	C(1)–W–C(4)	127.7(5)
C(2)–W–C(4)	76.5(5)	C(3)–W–C(4)	70.9(6)
C(1)–W–C(3)'	72.5(5)	C(2)–W–C(3)'	127.2(5)
C(1)–W–C(4)'	111.4(5)	C(2)–W–C(4)'	75.2(5)
C(3)–W–C(4)'	75.7(6)	W–C(1)–O(1)	178.6(8)
W–C(2)–O(2)	179.3(9)	W–C(3)–O(3)	178(2)
W–C(4)–O(3)'	177(1)	C(6)–C(5)–C(9)	106.7(5)
W–C(5)–C(14)	125.7(4)	C(6)–C(5)–C(14)	127.8(5)
C(9)–C(5)–C(14)	124.9(5)	C(5)–C(6)–C(7)	110.1(5)
C(6)–C(7)–C(8)	107.8(5)	C(7)–C(8)–C(9)	107.5(5)
W–C(8)–C(13)	124.6(5)	C(7)–C(8)–C(13)	134.0(6)
C(9)–C(8)–C(13)	118.4(5)	C(5)–C(9)–C(8)	107.7(4)
W–C(9)–C(10)	125.4(4)	C(5)–C(9)–C(10)	132.0(5)
C(8)–C(9)–C(10)	120.3(5)	C(9)–C(10)–C(11)	117.6(6)
C(10)–C(11)–C(12)	122.3(6)	C(11)–C(12)–C(13)	121.9(6)
C(8)–C(13)–C(12)	119.5(6)	C(5)–C(14)–C(14)a	111.4(5)
Cent–W–C(1)	122.0	Cent–W–C(2)	119.7
Cent–W–C(3)	124.6	Cent–W–C(4)	110.3
Cent–W–C(3)'	113.1	Cent–W–C(4)'	126.2

zähflüssig wird. Dann werden 2.2 ml (25 mmol) 1,2-Dibromethan zur Lösung gegeben und das Gemisch über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht. Die gebildete gelbe Lösung wird im Scheidetrichter zweimal mit je 50 ml NH_4Cl – Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das schwach gelb gefärbte Produkt wird aus Aceton kristallisiert. Ausbeute: 7.7 g (60%)

Darstellung von $(\eta^5: \eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_6)[\text{M}(\text{CO})_3\text{Me}]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}$ (3), W (4))

Allgemeine Vorschrift: 1 g (3.9 mmol) 1,2-Bis(3-indenyl)ethan wird in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst. Dann werden 4.8 ml Butyllithium (1.6 molar in Hexan) bei Raumtemperatur zur Lösung getropft und die Lösung 1 h lang gerührt. Zu dieser Lösung werden 75 ml einer $\text{M}(\text{CO})_5(\text{thf})$ -Lösung gegeben, die man durch

zweistündige UV-Lichtbestrahlung (Hanovia L 450W) von 7.76 mmol des Carbonylkomplexes $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) in 75 ml Tetrahydrofuran erhält. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch 8 h unter Rückfluss erhitzt. Nun wird das Reaktionsgemisch auf 0°C abgekühlt, mit überschüssigem Methyljodid (2 ml) versetzt und allmählich auf Raumtemperatur gebracht. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der braune Rückstand wird mit Toluol extrahiert und über Kieselgel filtriert. Das gelbe Eluat wird zur Trockene gebracht. Ausbeute an **3**: 1.9 g (77%); Ausbeute an **4**: 1.8 g (57%). Von **4** wurde eine Elementaranalyse angefertigt. Gef.: C, 40.76; H, 2.77. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{W}_2$ (822.2) ber.: C, 40.89; H, 2.70%.

Umsetzung des Dianions ($\text{C}_9\text{H}_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_6$) $^{2-}$ mit $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})$

Die Reaktionsführung ist völlig analog wie bei der Umsetzung des Dianions **2** mit $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{thf})$ und $\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})$. Das Rohprodukt wird in Methylenchlorid gelöst. Beim Abkühlen der Lösung auf -30°C fällt zuerst sehr wenig **6** als grüngelber Niederschlag aus; nach dem Dekantieren der Mutterlauge kristallisiert **5** in Form fein kristalliner Nadeln. Ausbeute: 53%.

Röntgenkristallographie

Ein orangegelbes Einkristall-Fragment von 1,2-Bis(3-indenyl)ethan, mit den Abmessungen $0.20 \times 0.35 \times 0.40$ mm erwies sich als geeignet. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur auf einem Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer mit Mo-K_α -Strahlung (λ 0.71073 Å). Raumgruppe $Pbca$; $Z = 4$, Gitterkonstanten: a 14.416(5), b 12.045(5), c 8.308(4) Å; $D_{\text{ber.}}$ 1.18 g cm^{-3} . Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Betrieb; Messbereich: $2 \leq 2\theta \leq 50^\circ$; 1497 unabhängige Reflexe; die 482 Reflexe mit $F_o \geq 5\sigma(F_o)$ zu den weiteren Rechnungen benutzt. Benütztes Computerprogramm: SHELX [17]. Lösung der Struktur: MULTAN [18].

Die Atomparameter sind in Tab. 5 angegeben. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden in berechneten Lagen, 0.95 Å vom gebundenen C-Atom, angenommen (B 5.5 Å 2). Die Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren lieferte die endgültige Werte für R 0.069 und R_w 0.070.

Vom gelben Zweikernkomplex **4** konnte ein Einkristall mit den Abmessungen $0.08 \times 0.23 \times 0.23$ mm erhalten werden, der bei Raumtemperatur auf einem Enraf-

Tabelle 5

Ortsparameter der Atome in 1,2-Bis(indenyl)ethan

Atom	x	y	z	$B(\text{eqv})^a$
C(1)	0.2927(5)	0.0916(6)	0.5330(8)	4.08
C(2)	0.2315(5)	0.0242(6)	0.4553(8)	4.95
C(3)	0.1385(5)	0.0489(7)	0.4594(9)	6.11
C(4)	0.1077(6)	0.1386(7)	0.544(1)	6.39
C(5)	0.1696(7)	0.2064(6)	0.6205(9)	5.58
C(6)	0.2624(6)	0.1847(7)	0.6171(8)	4.57
C(7)	0.3395(6)	0.2446(6)	0.6922(8)	5.35
C(8)	0.4180(5)	0.1766(6)	0.6394(8)	5.21
C(9)	0.3930(5)	0.0909(6)	0.5508(8)	4.34
C(10)	0.4500(4)	0.0003(6)	0.4785(9)	5.28

$^a B(\text{eqv}) = 4/3[a^2 B_{11} + b^2 B_{22} + c^2 B_{33} + ab \cos(\gamma) B_{12} + ac \cos(\beta) B_{13} + bc \cos(\alpha) B_{23}]$.

Tabelle 6

Ortsparmeter der Atome in 4

Atom	x/a	y/b	z/c	$B(\text{eqv})$
W	0.72248(3)	0.18655(2)	0.31120(2)	2.46
O(1)	0.655(1)	0.191(1)	0.6350(7)	7.40
O(2)	0.779(1)	-0.1683(7)	0.3809(9)	8.79
O(3)	1.009(2)	0.368(2)	0.399(2)	8.63
O(3)'	1.094(1)	0.085(2)	0.219(2)	6.60
C(1)	0.680(1)	0.1877(9)	0.5173(7)	3.97
C(2)	0.759(1)	-0.0372(9)	0.3559(9)	5.24
C(3)	0.910(2)	0.306(2)	0.366(2)	4.43
C(4)	0.984(2)	0.091(2)	0.169(2)	4.97
C(3)'	0.857(2)	0.374(2)	0.394(2)	5.03
C(4)'	0.959(1)	0.118(2)	0.251(2)	3.44
C(5)	0.5559(7)	0.1433(6)	0.1328(6)	2.45
C(6)	0.4520(7)	0.1994(7)	0.2531(6)	3.02
C(7)	0.4761(8)	0.3522(7)	0.2818(7)	3.33
C(8)	0.5919(7)	0.3987(6)	0.1727(6)	2.88
C(9)	0.6423(6)	0.2696(5)	0.0789(6)	2.43
C(10)	0.7555(7)	0.2836(7)	-0.0442(7)	3.12
C(11)	0.8105(9)	0.4229(8)	-0.0686(8)	4.02
C(12)	0.7626(9)	0.5499(7)	0.0245(9)	4.05
C(13)	0.659(1)	0.5411(7)	0.1402(9)	4.02
C(14)	0.5604(7)	-0.0083(6)	0.0583(6)	2.77

Nonius CAD-4-Diffraktometer (Mo- K_α -Strahlung; λ 0.71073 Å. Graphit-Monochromator) gemessen wurde. Kristalldaten für $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{W}_2$ (M 822.19): Gitterkonstanten: a 8.102(5), b 8.682(2), c 9.473(4) Å; β 88.68(3), γ 84.42(5)°. Berechnete Dichte: 2.08 g cm^{-3} , Zellvolumen: 81.91(3) Å³. Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Betrieb; Meßbereich: $2 \leq 2\theta \leq 50^\circ$; 2294 unabhängige Reflexe, 2014 Reflexe mit $F_0 \geq 5\sigma(F_0)$ zu den weiteren Rechnungen benützt.

Benütztes Computerprogramm SHELX [17]. Strukturbestimmung mit Schweratomtechnik. Die geometrisch relevanten Wasserstoffatome wurden mit einem Rotationsfreiheitsgrad von 0.95 Å vom jeweiligen C-Atom vorgegeben ($B = 5.5 \text{ Å}^2$). Die übrigen Wasserstoffatome wurden in die Strukturverfeinerung nicht miteinbezogen. Die Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren ergab für R 0.024 und R_w 0.032.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung und dem U.S. National Science Foundation Program für die Beschaffung des Diffraktometers (R.D.R.)

Literatur

- 1 H. Sinn und W. Kaminsky, Adv. Organomet. Chem., 18 (1980) 99.
- 2 W. Kaminsky, M. Misi, H. Sinn und R. Woldt, Makromol. Chem. Rapid Commun., 4 (1983) 417.
- 3 J.A. Ewen, L. Haspeslagh, J.L. Atwood und H. Zhang, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 6544.
- 4 E. Maréchal und A. Lepert, Bull. Soc. Chim., 8 (1967) 2954.

- 5 S. Collins, B.A. Kuntz, N.J. Taylor und D.G. Ward, *J. Organomet. Chem.*, 342 (1988) 21.
- 6 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Oxford, 1982, p. 793.
- 7 K.M. Nicholas, R.C. Kerber und E.I. Stiefel, *Inorgan. Chem.*, 10 (1971) 1519.
- 8 J.W. Johnson und P. Treichel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 16, 749; *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 1427; *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 749.
- 9 A.N. Nesmeyanov, N.A. Ustynyuk, L.G. Makarova, S. Andre, Y.A. Ustynyuk, L.N. Novikova und Y.N. Luzikov, *J. Organomet. Chem.*, 154 (1978) 45.
- 10 A.N. Nesmeyanov, N.A. Ustynyuk, L.N. Novikova, T.N. Rybina, Y.A. Ustynyuk, Y.F. Oprunenko und O.I. Trifonova, *J. Organomet. Chem.*, 184 (1980) 63.
- 11 A. Ceccon, A. Gambaro, G. Agostini und A. Venzo, *J. Organomet. Chem.*, 217 (1981) 79.
- 12 Y.F. Oprunenko, Y.N. Luzikov, Y.A. Ustynyuk, und N.A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.*, 231 (1982) 137.
- 13 A.N. Nesmeyanov, N.A. Ustynyuk, L.N. Novikova, V.G. Andrianov, Y.A. Ustynyuk, Y.F. Oprunenko und Y.N. Luzikov, *J. Organomet. Chem.*, 226 (1982) 239.
- 14 A. Ceccon, A. Gambaro, A. Venzo, V. Lucchini, T.E. Bitterwolf und J. Shade, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 55.
- 15 N.A. Ustynyuk, L.N. Novikova, V.E. Zvorykin, D.N. Kravtsov und Y.A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.*, 338 (1988) 19.
- 16 T.A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, C.P. Lillya und P.A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3396.
- 17 G.M. Sheldrick, *SHELX 76*, a system of computer programs for X-Ray structure determination as locally modified, University of Cambridge, England, 1976.
- 18 P. Main, S.J. Fiske, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.P. Declercq und M.M. Woolfson, *MULTAN 80*. A system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-Ray diffraction data. Universities of York, England, and Louvain, Belgium.