

DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON METALLACYCLISCHEN ALKENYLKETONKOMPLEXEN DES CHROMS, MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS. MOLEKÜLSTRUKTUR VON $C_5Me_5(CO)_2W[MeC=CMeC(O)Me]$

HELMUT G. ALT*, HEIDI E. ENGELHARDT,

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30, D-8580 Bayreuth
 (B.R.D.)*

ULF THEWALT * und JÜRGEN RIEDE

*Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 22. November 1984)

Summary

The photoinduced reaction of $\eta^5\text{-ArM(CO)}_3\text{R}$ complexes ($\eta^5\text{-Ar} = C_5H_5$, C_5H_4Me , C_5Me_5 , C_9H_7 ; $M = Cr, Mo, W$; $R = Me, Et, {}^nPr, {}^nBu$) with symmetrical and asymmetrical alkynes, $R^1C\equiv CR^2$ ($R^1, R^2 = H, Me, Ph$), in solution yields metallacyclic alkenylketone complexes of the type $\eta^5\text{-Ar(CO)}_2M[R^1C=R^2C(O)R]$. Spectroscopic characterization of these 1:1 adducts and the X-ray structure of $C_5Me_5(CO)_2W[MeC=CMeC(O)Me]$ indicate considerable double bond character for the C_α -metal bond and facile oxygen-metal dissociation.

Zusammenfassung

Die photoinduzierte Umsetzung von $\eta^5\text{-ArM(CO)}_3\text{R}$ -Komplexen ($\eta^5\text{-Ar} = C_5H_5$, C_5H_4Me , C_5Me_5 , C_9H_7 ; $M = Cr, Mo, W$; $R = Me, Et, {}^nPr, {}^nBu$) mit symmetrischen und asymmetrischen Alkinen $R^1C\equiv CR^2$ ($R^1, R^2 = H, Me, Ph$) in Lösung führt zu metallacyclischen Alkenylketonkomplexen des Typs $\eta^5\text{-Ar(CO)}_2M[R^1C=CR^2C(O)R]$. Die spektroskopischen Befunde dieser 1:1 Addukte und die Molekülstruktur von $C_5Me_5(CO)_2W[MeC=CMeC(O)Me]$ weisen auf einen beträchtlichen Doppelbindungscharakter der C_α -Metallbindung und eine leicht zu öffnende Sauerstoff-Metallbindung hin.

* Permanente Adresse: Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm (B.R.D.).

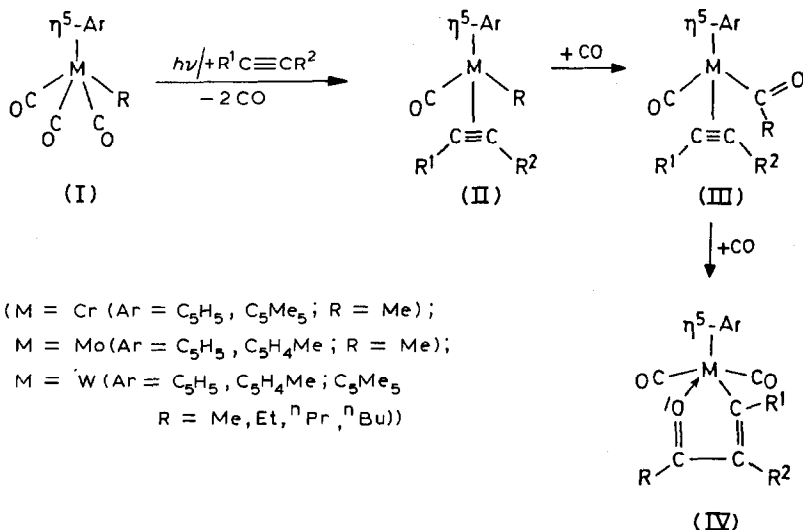
Einleitung

Die photoinduzierte bzw. thermische Umsetzung der Übergangsmetall-Methylkomplexe $C_5H_5M(CO)_3Me$ ($M = Mo, W$) und der Indenyllderivate $C_9H_7M(CO)_3Me$ mit Alkinen $R^1C\equiv CR^2$ führt zu 1:1-Additionsverbindungen, die fünfgliedrige, metallacyclische 3-Oxo-1-Alkenyl-Ringe enthalten [1–7]. In der vorliegenden Arbeit wird nun gezeigt, dass sich dieser Reaktionstyp auch auf Koordinationsverbindungen ausdehnen lässt, die als η^5 -gebundenen aromatischen Liganden Methylcyclopentadienyl und Pentamethylcyclopentadienyl, als Metall Chrom und als Alkylrest länger-kettige Alkyl-liganden mit Wasserstoff in der β -Position zum Metall tragen.

Ergebnisse und Diskussion

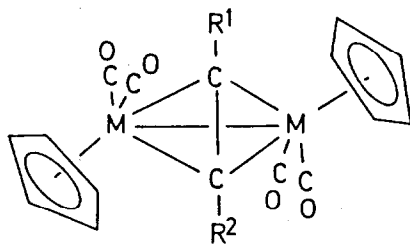
Synthese der Alkenylketonkomplexe $\eta^5-Ar(CO)_2M[R^1C=CR^2C(O)R]$ (IV)

Die Darstellung der Alkenylketonkomplexe IV erfolgt durch photoinduzierte Umsetzung von $\eta^5-ArM(CO)_3R$ ($Ar = C_5H_5, C_5H_4Me, C_5Me_5, C_9H_7$; $M = Cr, Mo, W$; $R = Alkyl$) mit Alkinen in Pentanlösung bei Raumtemperatur. Wir nehmen an, dass dabei gemäss der angegebenen Reaktionsfolge über die beiden Alkinkomplexe II und III das Produkt IV entsteht:



Nur bei der Reaktion der Wolframderivate I mit Alkinen gelingt es, die Zwischenprodukte II und III zu isolieren. Diese Wolfram-Acetylenkomplexe addieren in einer Dunkelreaktion nahezu quantitativ Kohlenmonoxid und gehen dabei in IV über. Somit bietet sich eine weitere Variante zur Darstellung der Wolframacyclen IV an, die besonders attraktiv ist, weil sich auf diese Weise ausser Kohlenmonoxid auch andere Liganden wie Phosphane oder Phosphite an das Zentralmetall von II oder III koordinieren lassen [8,9]. Abweichend von diesem Schema liessen sich Molybdänkomplexe des Typs I, die länger-kettige Alkyl-liganden ($R = Et, ^nPr, ^nBu$, usw.) enthalten, nicht in die entsprechenden Produkte IV umwandeln. Die analogen Chromverbindungen des Typs I mit länger-kettigen Alkyl-liganden un-

terliegen sehr leicht einer β -Wasserstoffeliminierung, so dass sie sich schlecht für diese Synthese eignen. Eine lichtinduzierte β -Wasserstoffeliminierung wird auch als Nebenreaktion bei den Molybdän- und Wolfram-Ausgangsverbindungen I beobachtet. Beim Aufarbeiten der Reaktionslösungen lassen sich unter diesen Bedingungen die Olefinhydridokomplexe η^5 -ArM(CO)₂(olefin)H, η^5 -ArM(CO)₃H und $[\eta^5$ -ArM(CO)₃]₂ als Nebenprodukte nachweisen [10–12]. Als weiteres Nebenprodukt können alkinverbrückte Zweikernverbindungen des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2]_2$ alkin erhalten werden, die offenbar aus dem bei der Photoreaktion gebildeten $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2]_2$ und freiem Alkin – auch ohne Licht – entstehen [13–15].



Komplexe des Typs IV sind auch durch intramolekulare Cyclisierung der Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3[(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{CMe}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $n = 3, 4, 5$) zugänglich [16] oder lassen sich bei der thermischen Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ mit Acetylendicarbonsäuredimethylester erhalten [17].

Spektroskopische Charakterisierung

IR-Spektren. Die IR-Lösungsspektren der Cyclopentadienyllderivate $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{M}[\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{C}(\text{O})\text{Me}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$) wurden bereits beschrieben [2]. Ausser den Phenylderivaten zeigen alle übrigen Komplexe IV in Pentanlösung jeweils zwei gleich intensive Banden, die von den zwei terminalen, *cis*-ständigen Carbonylliganden herrühren (Tab. 1). Im Bereich von 1800 – 1550 cm^{-1} beobachtet man keine Absorption, so dass die Struktur von isomeren σ -Acyl- π -Acetylenkomplexen der Zusammensetzung $\eta^5\text{-ArM}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{R}^1\text{R}^2)(\text{COR})$ ausgeschlossen werden kann. Die Absorption der dritten Carbonylgruppe erscheint im Bereich von 1510 – 1470 cm^{-1} und ist wesentlich schwächer ausgeprägt als die Absorptionen der beiden terminalen Carbonylliganden. Diese starke Frequenzerniedrigung ist zum einen auf die Konjugation mit der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung, zum andern auf die $\text{CO} \rightarrow \text{M}$ -Donorfunktion des Carbonylsauerstoffs zurückzuführen; die Absorption liegt um ca. 80 Wellenzahlen tiefer als bei den Alkenylketonkomplexen $(\text{CO})_4\text{Mn}[\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{C}(\text{O})\text{Me}]$ [18].

¹H-NMR-Spektren. Die " C_2H_2 "-Protonensignale der Komplexe IV sind gegenüber den Signalen des freien Acetylens stark zu niederem Feld verschoben und in ein *AX*-System aufgespalten. Der grosse Unterschied in der chemischen Verschiebung der beiden olefinischen Protonen H_α und H_β ($\Delta\delta \approx 5\text{ ppm}$) erklärt sich durch die hohe Polarität innerhalb der Alkenyleinheit (vgl. Tab. 1). Die Kopplungskonstanten $J(\text{H}_\alpha, \text{H}_\beta)$ liegen zwischen 8 und 9 Hz und sind typisch für *cis*-ständige olefinische Protonen. Der Alkylsubstituent R an C_γ ist gegenüber terminalen Alkyliganden beachtlich zu tieferem Feld verschoben.

¹³C-NMR-Spektren. Die starke Polarisierung der beiden Alkenylkohlenstoff-

TABELLE 1
CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE IV

	IR $\nu(\text{CO})^a$	$^1\text{H-NMR}^b$		$\delta(\text{R})$ [J(H,H) in Hz]	MS ^c m/z	Ausbeute (%)
		$\delta(\eta^5\text{-Ar})$ [J(H,H) in Hz]	$\delta(\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2)$ [J(H,H) in Hz]			
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$	1980, 1905	5.06	11.79(d), 7.02(d) [7.7]	2.31	242	45
$\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$	1962, 1890	1.64	11.27(d), 6.96(d) [7.9]	2.38	312	67
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$ (vgl. [2])	1978, 1903	5.42	11.64(d), 6.98(d) [8.3]	2.36	286	19
$\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{Mo}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$	1975, 1905	5.40(m), 5.08(m) 1.63	11.57(d), 6.97(d) [8.5]	2.39	300	26
$\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Mo}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$	1963, 1890	1.77	11.30(d), 6.93(d) [8.5]	2.42	356	32
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$ (vgl. [2])	1970, 1897	5.53	11.83(d), 7.00(d) [9.2]	2.40	374	25
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Et}]$	1971, 1898	5.57	11.89(d), 7.05(d) [8.4]	2.70(q), 1.11(t) [7.6]	388	35
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})^n\text{Pr}]$	1970, 1898	5.57	11.89(d), 7.05(d) [8.5]	2.67(t) [7.3], 1.56(m), 0.87(m)	402	30
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})^n\text{Bu}]$	1971, 1899	5.56	11.87(d), 7.05(d) [8.5]	2.69(m), 1.67(m), 1.25(m), 0.87(m)	416	29
$\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{W}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$	1969, 1898	5.47(m), 5.21(m) 1.77	11.88(d), 7.07(d) [8.4]	2.44	388	35

$C_3Me_5(CO)_2W[HC=CHC(O)Me]$	1958, 1883	1.87	11.55(d), 6.99(d) [8.6]	2.44	444	46
$C_3Me_5(CO)_2W[HC=CHC(O)Pr]$	1959, 1885	1.87	11.55(d), 7.01(d) [8.6]	2.67(m), 1.61(m), 0.90(t) [7.1]	500	44
$C_3H_5(CO)_2W[MeC=CHC(O)Me]$ (vgl. [2])	1965, 1883	5.55	Me 3.01(d) H. 6.75(q) [0.8]	2.30	388	15
$C_3H_5(CO)_2W[MeC=CHC(O)Me]$ (vgl. [2])	1963, 1878	5.57	Me 2.95, 1.93	2.27	402	35
$C_3H_4Me(CO)_2W[MeC=CHC(O)Me]$	1960, 1880	5.49(m), 5.16(m) 1.61	Me 2.86, 1.91	2.30	416	37
$C_3Me_5(CO)_2W[MeC=CHC(O)Me]$	1947, 1869	1.87	Me 2.79, 1.87	2.33	472	39
$C_3H_7(CO)_2W[MeC=CHC(O)Me]$	1963, 1880	7.22(m), 6.03(d), 5.51(t) [3.0]	Me 2.91, 1.78	2.18	452	35
$C_3H_5(CO)_2W[PhC=CHC(O)Et]$	1951, 1879/1859	5.71	Ph 7.33, H 6.93	2.70(q), 1.15(t) [7.6]	464	17
$C_3H_5(CO)_2W[PhC=CHC(O)Pr]$	1950, 1876/1858	5.66	Ph 7.33, H 6.92	2.70(m), 1.67(m) 0.88(m)	478	18
$C_3H_4Me(CO)_2W[PhC=CHC(O)Me]$	1973, 1928/1904	5.76(m), 5.23(m) ^d 1.71	Ph 7.30, H. 6.88	2.47	464	26
		6.19, 5.78, 5.71 ^e 5.11, 1.55	Ph 7.29, H. 6.92 ^e	2.45 ^e	—	—
$C_3H_5(CO)_2W[PhC=CPhC(O)Me]$ (vgl. [2])	1968, 1898/1883	5.60	Ph 7.20(m)	2.24	526	5
$C_3H_7(CO)_2W[PhC=CHC(O)Me]$ (vgl. [6])	1966, 1898/1876	7.30(m), 6.26(d) 5.53(t) [3.0]	Ph 7.43(m), H 6.66	2.28	500	52

^a In Pentan (cm⁻¹). ^b In Aceton-d₆ (ppm), -20°C. ^c M⁺ bezogen auf ⁵²Cr, bzw. ⁹⁶Mo, bzw. ¹⁸⁴W. ^d bei +20°C. ^e bei -90°C. d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett, m = Multiplett.

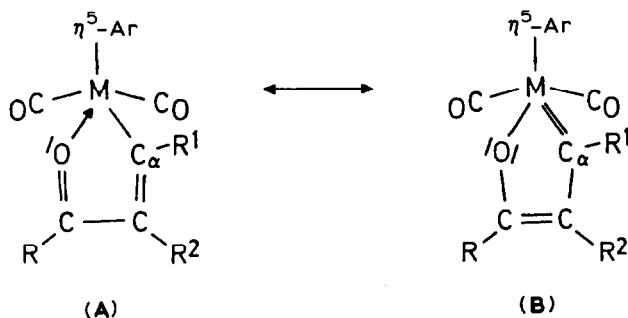
TABELLE 2

¹³C-NMR α-SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE IV

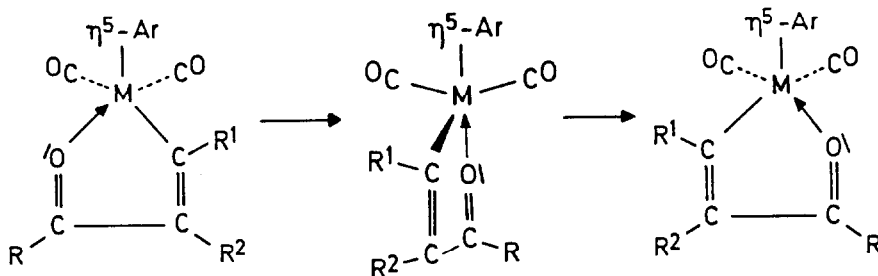
Komplex	$\delta(\eta^2\text{-Ar})$ [J(C,H) in Hz]	$\delta(\text{M-CO})$ [J(W,C) in Hz]	$\delta(\text{C}_\alpha)$ [J(C,H) in Hz]	$\delta(\text{C}_\beta)$ [J(C,H) in Hz]	$\delta(\text{C}_\gamma)$	$\delta(\text{R})$	$\delta(\text{R}^1, \text{R}^2)$ [J(C,H) in Hz]
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$	92.0[178.7]	257.8, 255.9	257.5[149.4]	131.4[161.1]	204.6	25.0[127.0]	-
$\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$	102.5, 9.7[127.4]	258.6, 257.8 ^b	263.7[143.6]	129.2[161.5]	201.4	25.2[127.4]	-
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$ (vgl. [1])	93.8	248.4	247.1	131.7	202.0	24.4	-
$\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{Mo}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$	119.0, 94.4[177.0], 86.6[177.7], 12.9[128.2]	248.2	248.1[143.6]	131.3[160.7]	200.8	24.4[123.4]	-
$\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Mo}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$	105.4, 10.4[127.4]	249.8	253.0[141.0]	129.8[159.0]	198.8	24.6[127.4]	-
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$ (vgl. [1])	92.2[180.3]	239.2	237.7[142.7] [73.4] ^c	131.7[125.6]	200.0	22.3[127.3]	-
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Et}]$	92.6	239.2	237.3[73.0] ^c	130.1	204.0	30.3, 11.5	-
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})^n\text{Pr}]$	92.6	239.0	237.3	129.5	203.2	39.1, 21.4, 14.3	-
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})^n\text{Bu}]$	92.5	238.8[155.6]	237.1[76.9] ^c	130.8	203.3	36.8, 30.1, 22.9, 14.0	-
$\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{W}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$	117.4, 93.8[185.5], 86.1[181.2], 13.2[129.1]	238.4	238.7[141.9] [74.4] ^c	131.2[160.7]	198.5	23.2[127.4]	-

$C_3Me_5(CO)_2W[HC=CHC(O)Me]$	104.1, 110.4 ^a [127.5]	241.8 ^a [160.7]	242.4 ^a [140.2]	130.0 ^a [178.0]	195.5	23.5 ^a [127.0]	–
$C_3H_5(CO)_2W[MeC=CHC(O)Me]$	92.9 ^a [180.4]	242.7 ^a [154.7]	256.7	132.9 ^a [156.4]	200.7	22.7 ^a [127.4]	36.7 ^a [126.5]
$C_3H_5(CO)_2W[MeC=CMcC(O)Me]$	93.2	244.0	249.7	136.7	199.5	23.7	34.3, 13.1
$C_3H_4Me(CO)_2W[MeC=CMcC(O)Me]$	105.1, 94.6, 84.8, 13.0	244.5 ^a [155.3]	250.5 ^a [75.2] ^c	136.7	198.2	24.1	34.2, 13.7
$C_3Me_5(CO)_2W[MeC=CMcC(O)Me]$	104.5, 10.3	247.4	253.5	135.7	195.5	24.4	32.9, 13.3
$C_3H_7(CO)_2W[MeC=CMcC(O)Me]$	127.3, 125.9, 115.3, 86.5, 77.5	243.0 ^a [159.0] ^c	253.0 ^a [73.0] ^c	135.9	199.3	33.7	24.7, 13.5
$C_3H_5(CO)_2W[PhC=CHC(O)Et]$	93.4	240.9	251.6	129.4	204.9	30.0, 11.6	155.2, 128.6, 127.8, 126.9
$C_3H_5(CO)_2W[PhC=CHC(O)''Pr]$	93.5	240.7	251.8	130.3	204.3	31.5, 21.4, 14.2	155.1, 128.6, 127.7, 126.8
$C_3H_4Me(CO)_2W[PhC=CHC(O)Me]$ (–90°C)	96.5, 89.8, 85.5, 80.5, 12.7	244.5, 238.5	251.5	130.8	198.3	23.5 ^a [127.4]	153.8, 130.8, 128.5, 127.9, 127.2, 123.8
	(+20°C)	20.0, 94.2, 85.4	252.5	130.8	199.0	23.6	153.8, 128.5, 127.9, 123.8
$C_3H_5(CO)_2W[PhC=CPhC(O)Me]$	93.8	240.8	251.4	140.3	199.0	24.4	155.7, 143.9, 140.3, 131.8, 128.3, 127.7, 126.6, 125.2
$C_9H_7(CO)_2W[PhC=CHC(O)Me]$	128.0, 126.2, 115.7, 86.1, 77.5	240.1	255.3	129.4	200.4	24.3	153, 128.6, 128.3, 127.7

^a In Aceton- d_6 , bei –20°C. ^b $\Delta G^\ddagger$ 56.0 kJ mol^{–1}. ^c $J(W,C)$ in Hz. ^d $\Delta G^\ddagger$ 35.3 kJ mol^{–1}.



atome C_α und C_β wird auch in den ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe IV sichtbar ($\Delta\delta \approx 115$ ppm): C_α zeigt ein Resonanzsignal um 250 ppm, das in den Bereich terminaler Carbonyl- oder Carbenliganden fällt. Eine eindeutige Zuordnung gelingt bei den Vinylketonderivaten aufgrund der protonengekoppelten Spektren. Bei den Wolframderivaten von IV erweist sich zusätzlich die ^{183}W - ^{13}C -Spin-Spin-Wechselwirkung als hilfreich. Die Grösse der Wechselwirkung ($J(\text{W},\text{C})$ 70–80 Hz) spricht für einen carbenoiden Charakter [19] der Metall- C_α -Bindung und rechtfertigt zusammen mit den röntgenstrukturanalytischen Befunden an $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{W}[\text{MeC}=\text{CMeC}(\text{O})\text{Me}]$ die Formulierung der Resonanzstruktur **B**. Der in **B** zum Ausdruck kommende Carbenkomplexcharakter lässt sich durch typische Reaktionen, wie die Addition von PMe_3 an C_α , bestätigen [20].



Es ist auffallend, dass die Molybdän- und Wolframderivate von IV für die beiden terminalen Carbonylliganden bei Raumtemperatur nur ein einziges ^{13}C -Resonanzsignal zeigen, obwohl sie in der angenommenen tetragonal-pyramidalen Anordnung magnetisch nicht äquivalent sind. Es muss daher zunächst auch eine trigonal-bipyramidale Konfiguration des Metallatoms in Betracht gezogen werden, bei der die beiden Carbonylliganden äquatoriale Positionen besetzen würden und somit homotop wären. Diese Annahme steht aber mit der Tatsache in Widerspruch, dass die Chromderivate von IV bereits bei Raumtemperatur, und $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{W}[\text{PhC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$ bei tiefer Temperatur (Tab. 2) zwei unterschiedlich abgeschirmte Carbonylliganden zeigen. Wir interpretieren daher die spektroskopischen Befunde – in Einklang mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse von $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{W}[\text{MeC}=\text{CMeC}(\text{O})\text{Me}]$ – dahingehend, dass die Metall-Sauerstoff-Bindung im Metallacyclus relativ leicht geöffnet und geschlossen werden kann, wobei intermediär eine trigonal bipyramidale Struktur durchlaufen wird.

Erfolgt diese Ringumklappung rasch genug, dann wird im ^{13}C -NMR-Spektrum nur ein einziges ausgemittelttes Signal für die beiden terminalen Carbonylliganden registriert. Die Energiebarriere für diesen dynamischen Prozess scheint bei den Molybdän- und Wolframderivaten von IV relativ niedrig zu liegen. Beim Komplex $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{W}[\text{PhC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$, dessen Mobilität offenbar durch den Phenylsubstituenten an C_α eingeschränkt wird, liess sich diese Energiebarriere zu $\Delta G^\ddagger$ 35 kJ mol^{-1} bestimmen. Zur Untersuchung dieses dynamischen Phänomens eignen sich die Methylcyclopentadienylkomplexe besonders gut: Erfolgt die Ringumklappung schnell genug, dann zeigen die vier Protonen des C_5H_4 -Rings im ^1H -NMR-Spektrum in erster Näherung ein $AA'BB'$ -Aufspaltungsmuster (vgl. Tab. 1) und die fünf Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum drei Signale (vgl. Tab. 2), so als ob das Molekül eine Symmetrieebene aufweisen würde. Das Chiralitätszentrum am Metall wird erst im "eingefrorenen" Zustand offenkundig, wenn der C_5H_4 -Ring im ^1H -

TABELLE 3

ABSTÄNDE UND WINKEL FÜR $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{W}[\text{MeC}=\text{CMeC}(\text{O})\text{Me}]^a$

Atome	Abstand (Å)	Atome	Winkel (°)
W-C(6)	1.967(14)	C(6)-W-C(7)	77.4(6)
W-C(7)	1.918(16)	C(6)-W-C(8)	117.6(6)
W-C(8)	2.145(14)	C(6)-W-O(10)	79.6(5)
W-O(10)	2.104(9)	C(6)-W-Z	121.7
W-Z	1.995(16)	C(7)-W-C(8)	79.5(6)
		C(7)-W-O(10)	131.0(5)
W-C(1)	2.315(15)	C(7)-W-Z	116.2
W-C(2)	2.292(13)	C(8)-W-O(10)	73.9(4)
W-C(3)	2.330(13)	C(8)-W-Z	120.6
W-C(4)	2.384(17)	O(10)-W-Z	112.7
W-C(5)	2.338(16)		
		C(5)-C(1)-C(2)	106.7(13)
C(6)-O(6)	1.167(18)	C(1)-C(2)-C(3)	107.2(12)
C(7)-O(7)	1.172(21)	C(2)-C(3)-C(4)	108.1(12)
		C(3)-C(4)-C(5)	107.9(13)
C(1)-C(2)	1.453(20)	C(4)-C(5)-C(1)	110.1(13)
C(2)-C(3)	1.420(20)		
C(3)-C(4)	1.430(19)	W-C(6)-O(6)	177.9(14)
C(4)-C(5)	1.387(20)	W-C(7)-O(7)	177.5(13)
C(5)-C(1)	1.411(22)		
		W-C(8)-C(9)	115.6(10)
C(1)-C(1')	1.524(25)	W-C(8)-C(8')	126.1(9)
C(2)-C(2')	1.513(21)	C(8)-C(8)-C(9)	117.6(12)
C(3)-C(3')	1.524(23)	C(8)-C(9)-C(10)	114.5(13)
C(4)-C(4')	1.535(23)	C(8)-C(9)-C(9')	123.9(13)
C(5)-C(5')	1.558(23)	C(9)-C(9)-C(10)	121.6(12)
		C(9)-C(10)-O(10)	117.6(12)
C(8)-C(9)	1.360(18)	C(9)-C(10)-C(10')	126.3(13)
C(8)-C(8')	1.523(19)	C(10)-C(10)-O(10)	116.1(13)
C(9)-C(10)	1.389(20)	C(10)-O(10)-W	117.9(8)
C(9)-C(9')	1.576(22)		
C(10)-O(10)	1.294(17)		
C(10)-C(10')	1.533(21)		

^a Das Zentrum des C_5 -Ringes ist mit Z bezeichnet.

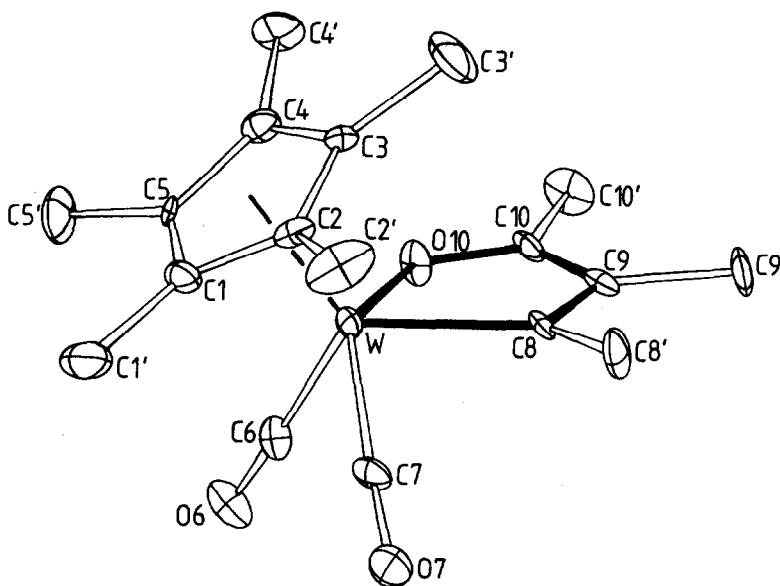


Fig. 1. Molekülstruktur von $C_5Me_5(CO)_2W[MeC=CMcC(O)Me]$.

NMR-Spektrum für alle vier Protonen und im ^{13}C -NMR-Spektrum für alle fünf Kohlenstoffatome unterschiedliche Signale erkennen lässt. Analog dazu zeigt der C_6H_5 -Substituent bei Raumtemperatur vier, bei $-90^\circ C$ aber sechs unterschiedliche ^{13}C -Signale. In Einklang mit der leichten Dissoziation der Metall-Sauerstoff-Bindung steht auch die Beobachtung, dass die chemische Umsetzung der Komplexe IV mit verschiedenen Substraten stets mit einer irreversiblen Öffnung der Metall-Sauerstoff-Bindung einhergeht (vgl. [20]).

Festkörperstruktur von $C_5Me_5(CO)_2W[MeC=CMcC(O)Me]$

Eine Röntgenstrukturanalyse, die am Komplex $C_5Me_5W(CO)_2[MeC=CMcC(O)Me]$ durchgeführt werden konnte, zeigt eine verzerrte tetragonale Pyramide, auf deren Spitze der Pentamethylcyclopentadienylring zu liegen kommt (vgl. Fig. 1). Bindungsabstände und -winkel werden in Tab. 3 aufgeführt. Die Atome des Metallacyclus sind nahezu koplanar*. Die Abstände der Ringatome des C_5Me_5 -Liganden von der zugehörigen besten Ebene sind kleiner als $0.02 \text{ \AA}$. Die Methyl-C-Atome treten deutlich aus dieser Ebene heraus, und zwar auf der dem W-Atom abgewandten Ringseite (0.09 ($C(4')$) bis 0.28 ($C(1')$) $\text{\AA}$). Der C_5 -Ring sitzt nahezu symmetrisch über dem W-Atom: Der Winkel zwischen dem Ebenennormalenvektor und dem W-Ringzentrumvektor beträgt 2.6° . Der Abstand $W-C(8)$ ist mit $2.145(14) \text{ \AA}$ beträchtlich kürzer als man dies von einer Wolfram-Kohlenstoff-Einfachbindung erwartet [20] und spricht für einen deutlichen Doppelbindungsanteil [21]. Die Abstände $C(8)-C(9)$ ($1.360(18) \text{ \AA}$) und $C(9)-C(10)$ ($1.389(20) \text{ \AA}$) sind nur unwesentlich verschieden. Demnach können die beiden mesomeren Grenzstrukturen A

* Abweichungen ($\text{\AA}$) der Atome von der besten Ebene, die durch W, C(8), C(9), C(10) und O(10) definiert wird: W -0.03 , C(8) 0.03 , C(9) -0.01 , C(10) -0.04 , O(10) 0.04 , C(8') -0.12 , C(9') -0.03 , C(10') -0.14 .

und **B** als gleichberechtigt angesehen werden. Der Abstand C(10)–O(10) (1.294(17) Å) ist gegenüber einer vergleichbaren nichtkoordinierenden Acetylfunktion in $C_5H_5(CO)_2W[PMc_3HCCH(COMe)]$ [20] beträchtlich aufgeweitet (1.217(12) Å) und macht die niedrige $\nu(CO)$ -Frequenz um 1500 cm^{-1} im IR-Spektrum verständlich. Schliesslich beweist der W–O(10)-Abstand von 2.104(9) Å, dass ein Metallacyclus und kein offenes Alkenylketon-Ligandsystem vorliegt. Im Gegensatz zu diesen Metallacyclen IV, die Carbenkomplex-Charakter aufweisen, entspricht der Abstand $C_\alpha - C_\beta$ in $C_5H_5(CO)_2W[MeO_2CC=CCO_2MeC(O)SMe]$ [22] mit 1.358(9) Å zwar einer Doppelbindung, der Abstand $C_\beta - C_\gamma$ mit 1.459(10) Å aber fast schon einer Einfachbindung. Noch stärker separierte Einfach- (1.51(3) Å) und Doppelbindungen (1.31(2) Å) im metallacyclischen Ringsystem zeigen die Molekülstrukturen von $cis-(CO)Cl_2Pt[EtO_2CC=C(Cl)C(O)O^iPr]$ [23] und ähnlichen Derivaten [24].

Beschreibung der Versuche

Alle Operationen wurden unter Schutzgasatmosphäre und mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt [11]. Zur Aufnahme der IR-Spektren wurde ein Spektrometer Perkin–Elmer 297, für die NMR-Spektren ein FT-Multikern-NMR-Spektrometer JEOL FX 90Q, für die Massenspektren ein Varian MAT CH7 (Elektronenstoss-Ionenquelle IXB) verwendet. Aufgrund eindeutiger spektroskopischer Resultate wurde aus Kostengründen auf die Elementaranalysen der Komplexe IV verzichtet.

Darstellung der Komplexe IV

Allgemeine Vorschrift: Etwa 3 mmol der jeweiligen Ausgangsverbindung I wurden in ca. 300 ml Pentan gelöst und in Gegenwart des Alkins 30–50 Min lang in einem Schlenkrohr aus Duranglas mit einem Quecksilbermitteldruckbrenner Hanovia L 450 W bestrahlt. Die rotbraune Reaktionslösung, die besonders bei den Cyclopentadienylderivaten des Molybdäns beträchtliche Mengen eines braunen Niederschlags aufwies, wurde direkt auf eine Chromatographiersäule gegeben, die mit ca. 15 cm Kieselgel/Pentan beschichtet war. Durch Eluieren mit Pentan wurde zunächst unverändertes Ausgangsmaterial I von der Säule gewaschen, dann folgten mit einer Pentan/Toluol-Mischung (5/1) im Fall der Molybdän- und Wolframderivate die Olefinhydridokomplexe $\eta^5\text{-ArM(CO)}_2(\text{olefin})H$, der Hydridokomplex $\eta^5\text{-ArM(CO)}_3H$ und schliesslich $[\eta^5\text{-ArM(CO)}_3]_2$. Die Komplexe IV liessen sich mit Diethylether von der Säule eluieren, aus Pentanlösung kristallisieren, im Hochvakuum trocknen und charakterisieren (Tab. 1 und 2).

Röntgenstrukturanalyse von $C_5Me_5(CO)_2W[MeC=CMeC(O)Me]$

Die Röntgenmessungen erfolgten auf einem Syntex P2₁-Diffraktometer mit graphit-monochromatisierter Mo- K_α -Strahlung (λ 0.71069 Å) bei -40°C . Der untersuchte (in Pentan gewachsene) Kristall war in einem Lindemann-Glasröhrchen eingeschlossen. Kristalldaten: monoklin, $P2_1/c$, a 14.853(4), b 8.711(2), c 13.893(3) Å, β 106.09(2)°; D_c 1.816 g/cm³ für $Z = 4$. Intensitätsdaten: ω -scan, $2\theta \leq 48^\circ$; insgesamt 2695 unabhängige Reflexe erfasst; bei den folgenden Rechnungen die 2114 Reflexe mit $I_0 \geq 2\sigma(I_0)$ benutzt. Lp- und eine auf ψ -scan-Messungen basierende Absorptionskorrektur angebracht (μ 64.1 cm⁻¹). Strukturbestimmung mittels der

TABELLE 4

LAGEPARAMETER DER ATOME VON $C_5Me_5(CO)_2W[MeC=CMeC(O)Me]$

Atome	x	y	z
W	0.24202(3)	0.08903(6)	0.01040(4)
C(1)	0.2716(11)	-0.0858(17)	0.1409(11)
C(2)	0.3356(9)	0.0430(17)	0.1691(10)
C(3)	0.2810(8)	0.1742(16)	0.1758(10)
C(4)	0.1850(10)	0.1277(17)	0.1530(11)
C(5)	0.1807(10)	-0.0276(16)	0.1300(11)
C(1')	0.2981(14)	-0.2551(22)	0.1440(13)
C(2')	0.4414(11)	0.0327(28)	0.2010(14)
C(3')	0.3205(14)	0.3323(22)	0.2113(15)
C(4')	0.1052(10)	0.2366(20)	0.1578(13)
C(5')	0.0899(12)	-0.1255(21)	0.1143(14)
C(6)	0.1638(10)	-0.0369(17)	-0.0985(12)
O(6)	0.1174(8)	-0.1152(12)	-0.1610(9)
C(7)	0.3332(10)	-0.0104(16)	-0.0426(11)
O(7)	0.3900(8)	-0.0660(12)	-0.0759(9)
C(8)	0.3109(9)	0.2848(15)	-0.0304(11)
C(8')	0.4164(10)	0.3095(17)	-0.0056(13)
C(9)	0.2545(9)	0.4057(16)	-0.0689(10)
C(9')	0.2911(12)	0.5629(17)	-0.0997(13)
C(10)	0.1601(10)	0.3815(15)	-0.0780(11)
C(10')	0.0809(11)	0.4987(19)	-0.1143(14)
O(10)	0.1354(6)	0.2470(11)	-0.0549(8)

Patterson-Methode. Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren; H-Atome in allen Stadien ignoriert; $R = 0.053$, $R_w(F) = 0.055$; $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0021F^2$; die Rechnungen wurden mit dem SHELX-Programmsystem [25] durchgeführt. Formfaktorwerte für Neutralatome aus [26]; anomale Dispersion berücksichtigt [27]. Ortsparameter der Atome s. Tab. 4. Die anisotropen Temperaturfaktoren sowie die F_o/F_c -Listen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51230 angefordert werden.

Dank

Wir danken Herrn Dr. M.E. Eichner und Frau B.M. Ellinger für die Hilfe bei der experimentellen Durchführung sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H.G. Alt, Angew. Chem., 88 (1976) 800; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 759.
- 2 H.G. Alt, Chem. Ber., 110 (1977) 2862.
- 3 H.G. Alt und W. Stadler, Z. Naturforsch. B, 32 (1977) 144.
- 4 J.L. Davidson, M. Green, J.Z. Nyathi, C. Scott, F.G.A. Stone, A.J. Welch und P. Woodward, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1976) 714.

- 5 M. Green, J.Z. Nyathi, C. Scott, F.G.A. Stone, A.J. Welch und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1067.
- 6 H.G. Alt, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 1139.
- 7 M. Bottrill und M. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 820.
- 8 H.G. Alt und J.A. Schwärzle, *J. Organomet. Chem.*, 155 (1978) C65.
- 9 H.G. Alt und H.I. Hayen, unveröffentlicht.
- 10 H.G. Alt und M.E. Eichner, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 77; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 78; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 121.
- 11 K.A. Mahmoud, A.J. Rest, H.G. Alt, M.E. Eichner und B.M. Jansen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 175.
- 12 R.J. Kazlauskas und M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1727; 104 (1982) 6005.
- 13 W.I. Bailey, Jr., D.M. Collins und F.A. Cotton, *J. Organomet. Chem.*, 135 (1977) C53.
- 14 W.I. Bailey, Jr., M.H. Chisholm, F.A. Cotton und L.A. Rankel, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5764.
- 15 S.A.R. Knox, R.F.D. Stansfield, F.G.A. Stone, M.J. Winter und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 221.
- 16 P.L. Watson und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2055.
- 17 R.M. Laine und P.C. Ford, *J. Organomet. Chem.*, 124 (1977) 29.
- 18 B.L. Booth und R.G. Hargreaves, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 308.
- 19 F.H. Köhler, H.J. Kalder und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 85 (1975) C19; 113 (1976) 11.
- 20 H.G. Alt und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) 235.
- 21 K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 103.
- 22 L. Manojlović-Muir und K.W. Muir, *J. Organomet. Chem.*, 168 (1979) 403.
- 23 F. Canziani, A. Albinati, L. Garlaschelli und M.C. Malatesta, *J. Organomet. Chem.*, 146 (1978) 197.
- 24 F. Canziani, L. Garlaschelli, M.C. Malatesta und A. Albinati, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1981) 2395.
- 25 SHELX-Programmsystem, G.M. Sheldrick, Göttingen.
- 26 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Cryst.*, A, 24 (1968) 321.
- 27 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.