

Metallinduzierte CC-Einfachbindungserspaltung 5,5-dialkylsubstituierter Cyclopentadiene durch Metallcarbonylkomplexe der 6. Nebengruppe

Peter Eilbracht*, Peter Dahler, Ulrich Mayser und Erhard Henkes

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 8. Juni 1979

Die Umsetzung von Spiroheptadien **1**, 1-Methylspiroheptadien **13**, 1-Vinylspiroheptadien **20**, Spirononadien **7** und offenkettigen 5,5-Dialkylcyclopentadienen **10** mit Molybdän- und Wolframkomplexen des Typs $M(CO)_3L_3$ führt unter Spaltung einer CC-Einfachbindung zu σ -Alkyl- bzw. σ -Acyl- π -cyclopentadienyl-Komplexen dieser Metalle. Mit analogen Chromkomplexen können solche Produkte nicht isoliert werden. Die Umwandlungen der in 1-Stellung substituierten Spiroheptadiene **13** und **20** zeigen, daß eine Methylgruppe die Öffnung der benachbarten CC-Bindung des Dreirings im Spiroheptadien behindert, während eine Vinylgruppe diese fördert. Kreuzungsversuche mit 5,5-Dialkylcyclopentadienen **10** weisen auf einen intramolekularen Verlauf der Wanderung von Alkylgruppen vom Liganden zum Metall hin.

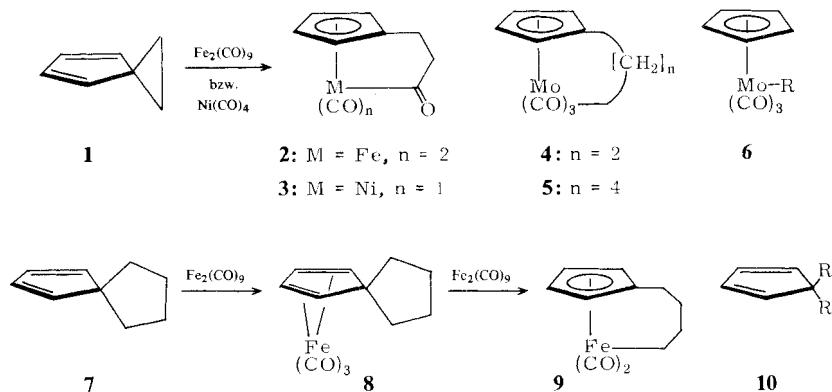
Metal Induced Cleavage of CC Single Bonds in 5,5-Dialkylcyclopentadienes by 6b-Metal Carbonyl Complexes

Reactions of spiroheptadiene **1**, 1-methylspiroheptadiene **13**, 1-vinylspiroheptadiene **20**, spirononadiene **7**, and 5,5-dialkylcyclopentadienes **10** with molybdenum and tungsten complexes of type $M(CO)_3L_3$ lead to cleavage of a CC single bond with formation of σ -alkyl- resp. σ -acyl- π -cyclopentadienyl complexes of the corresponding metals. With the analogous chromium complexes products of this type cannot be isolated. Conversions of the spiroheptadienes with substituents in 1-position **13** and **20** show, that a methyl group hinders the opening of the nearby CC bond of the three-membered ring in the spiroheptadiene, while the opposite is found for the vinyl group. Crossover experiments with 5,5-dialkylcyclopentadienes **10** reveal an intramolecular transfer of the alkyl groups.

Spiroheptadien **1** wird durch $Fe_2(CO)_9$ ¹⁾ oder $Ni(CO)_4$ ²⁾ unter Öffnung des Dreirings und Einbau von Kohlenmonoxid in σ -Acyl- π -cyclopentadienyl-metallcarbonyle **2** bzw. **3** umgewandelt. Mit Hexacarbonylmolybdän und aktivierten Derivaten des Typs $Mo(CO)_3L_3$ entsteht dagegen der überbrückte σ -Alkylkomplex **4**. Die kurze Brücke des Komplexes **4** führt zu merklichen Deformationen³⁾, die auffallende spektroskopische Abweichungen gegenüber den offenkettigen Analoga **6** zur Folge haben⁴⁾.

Komplexe des Typs $Mo(CO)_3L_3$ vermögen auch das weniger gespannte Spirononadien **7** unter Öffnung des Fünfrings und Ausbildung des tetramethylenüberbrückten Alkylkomplexes **5** umzuwandeln¹⁾. Mit $Ni(CO)_4$ kann dagegen eine derartige Ringöffnungsreaktion nicht eingeleitet werden²⁾. Auch $Fe_2(CO)_9$ bildet mit Spirononadien **7** zunächst nur den Tricarbonyleisen-Komplex **8** des unveränderten Liganden⁵⁾, der erst

thermisch durch weitere Einwirkung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ⁶⁾ oder photochemisch^{1,7)} zur CC-Bindungsspaltung unter Ausbildung des überbrückten σ -Alkylkomplexes **9** aktiviert werden muß.



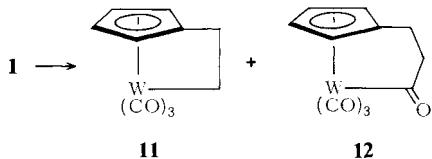
Den Molybdän(0)-Komplexen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$ scheint demnach eine besonders hohe Aktivität zur Spaltung des Fünfrings im Spirononadien **7** zuzukommen.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Versuche, den hier beschriebenen Reaktionstyp auch mit den analogen Chrom- und Wolframkomplexen durchzuführen und auf 5,5-Dialkylcyclopentadiene **10** auszuweiten. Schließlich sollten durch Einsatz unsymmetrisch substituierter Substrate und Kreuzungsversuche Informationen über den Reaktionsverlauf gewonnen werden.

Umsetzung des Spiroheptadiens **1** mit Chrom- und Wolframkomplexen

1 ließ sich weder mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ noch mit Komplexen des Typs $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}_3$ [L_3 = (Diglyme) oder (Acetonitril)₃] in einen der Alkylverbindung **4** analogen Chromkomplex überführen. Erst bei längerem Erhitzen in siedendem Ligroin ließ sich eine Umsetzung feststellen, die jedoch nur zu schwerlöslichen, grünen, nicht identifizierten Produkten führte.

Mit $\text{W}(\text{CO})_6$ und in noch besserer Ausbeute mit $\text{W}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ wird dagegen der überbrückte σ -Alkyl- π -cyclopentadienyl-wolfram-Komplex **11** gebildet⁸⁾. Er zeichnet sich wie **4** durch ungewöhnliche spektroskopische Eigenschaften im Vergleich zu den offenkettigen Analoga aus⁴⁾.

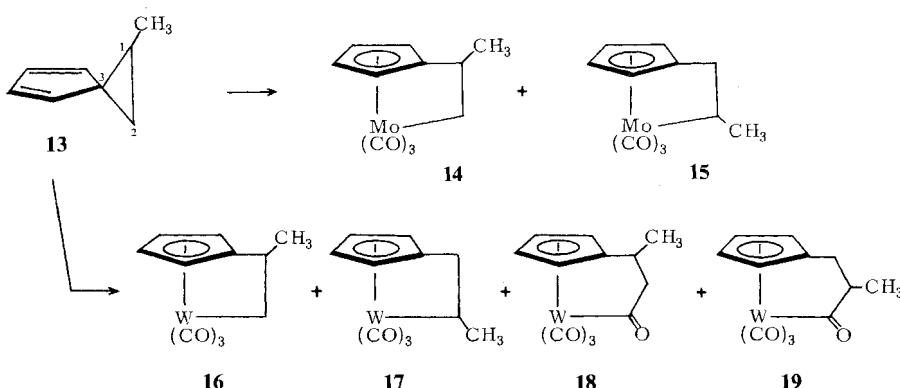


Bei der letzteren Umsetzung lassen sich auch geringe Mengen des Acylkomplexes **12** nachweisen. Dieser Komplex konnte jedoch nicht rein isoliert werden.

Umsetzungen des 1-Methylspiroheptadiens 13

Durch Substituenten in 1-Stellung des Spiroheptadiens **1** wird das System bezüglich der Öffnung des Dreirings unsymmetrisch. Es lassen sich daher Orientierungseffekte bei der oben geschilderten Reaktion studieren.

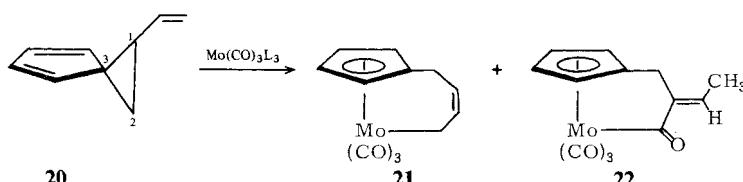
1-Methylspiroheptadien **13** bildet mit $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$ die beiden isomeren überbrückten Alkylkomplexe **14** und **15**. Aus dem Gemisch konnte das in größeren Mengen anfallende Isomere **14** frei von **15** isoliert werden. Die Stellung der Methylgruppen ließ sich ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch aufgrund der auffälligen Hochfeldverschiebung der dem Zentralatom benachbarten Protonen bzw. Kohlenstoffatome⁴⁾ zuordnen. Danach ergibt sich ein Isomerenverhältnis von 2:1 zugunsten der Öffnung der C2 – C3-Bindung.



Analog ließ sich mit $\text{W}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ ein Gemisch der isomeren Alkylkomplexe **16** und **17** ebenfalls im Verhältnis 2:1 isolieren. Darüber hinaus fällt hier, wie schon beim Spiroheptadien **1** beobachtet, auch ein Gemisch der entsprechenden isomeren Acylkomplexe **18** und **19** (im Verhältnis 2:1) an.

Umsetzung des 1-Vinylspiroheptadiens 20

Die Ergebnisse mit 1-Methylspiroheptadien **13** lassen darauf schließen, daß die Öffnung des Dreirings im Spiroheptadiensystem durch die Methylgruppe behindert wird. Die Einführung einer Vinylgruppe bewirkt den entgegengesetzten Effekt. Bei der Umsetzung von 1-Vinylspiroheptadien **20** mit $\text{Mo}(\text{CO})_3$ (Diglyme) ließen sich der überbrückte Alkylkomplex **21** und der Acylkomplex **22** isolieren⁹⁾. Die Klärung der Konstitution **22** konnte mit Hilfe von Verschiebungsreagentien erreicht werden, die bei Acylkomplexen, nicht jedoch bei entsprechenden Alkylkomplexen ansprechen.

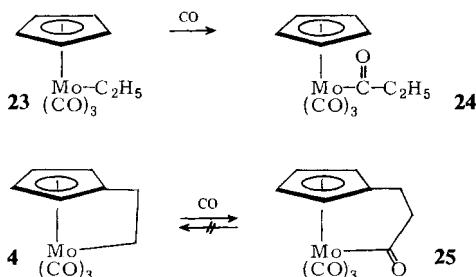


Die Bildung der beiden Produkte **21** und **22** kann aus der Öffnung der C1 – C3-Bindung abgeleitet werden, die im Gegensatz zur Öffnung der C2 – C3-Bindung zu einem Allylcyclopentadienylsystem führt und daher begünstigt sein sollte. Die Verknüpfung des Allylsystems mit dem Zentralatom über das endständige C-Atom führt zum System **21**. Verknüpfung mit dem mittelständigen C-Atom, CO-Insertion und H-Verschiebung resultiert im Acylkomplex **22**.

Zur Bildung überbrückter Acylkomplexe

Die Umsetzungen des Spiroheptadiens mit Molybdän- und Wolframcarbonylen führen bevorzugt zu überbrückten Alkylkomplexen, während Eisen- und Nickelcarbonyle unter CO-Einschiebung entsprechende Acylkomplexe bilden. Diese Regel wird jedoch in einigen Fällen durchbrochen. So ließen sich beim Einsatz des Spiroheptadiens **1** und des 1-Methylspiroheptadiens **13** auch geringe Mengen der überbrückten Acylkomplexe des Wolframs nachweisen bzw. isolieren. Die gleichzeitige Bildung beider Produkttypen bot die Möglichkeit zu untersuchen, ob hierfür Folgereaktionen oder parallelgeschaltete Reaktionen verantwortlich sind. Es mußte hierzu geprüft werden, ob sich die Alkyl- und Acylkomplexe durch Carbonylierung bzw. Decarbonylierung unter den angewandten Reaktionsbedingungen ineinander überführen lassen.

Cyclopentadienyl-alkyl-tricarbonyl-Komplexe des Molybdäns lassen sich mit Kohlenmonoxid nur schwer in Acylkomplexe überführen¹⁰⁾. So erhält man bei Raumtemperatur unter CO-Druck aus Tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)ethylmolybdän (**23**) neben zweikernigen Produkten nur geringe Mengen des instabilen Propionylkomplexes **24**¹⁰⁾.



Der überbrückte Alkylkomplex **4** ist dagegen unter diesen Bedingungen weitgehend stabil. Erst bei Temperaturen um 100°C findet eine merkliche Umsetzung mit CO und Bildung des überbrückten Acylkomplexes **25** statt. Bei der Umsetzung des Spiroheptadiens **1** mit Mo(CO)₃L₃ wird diese Verbindung nicht als Reaktionsprodukt beobachtet.

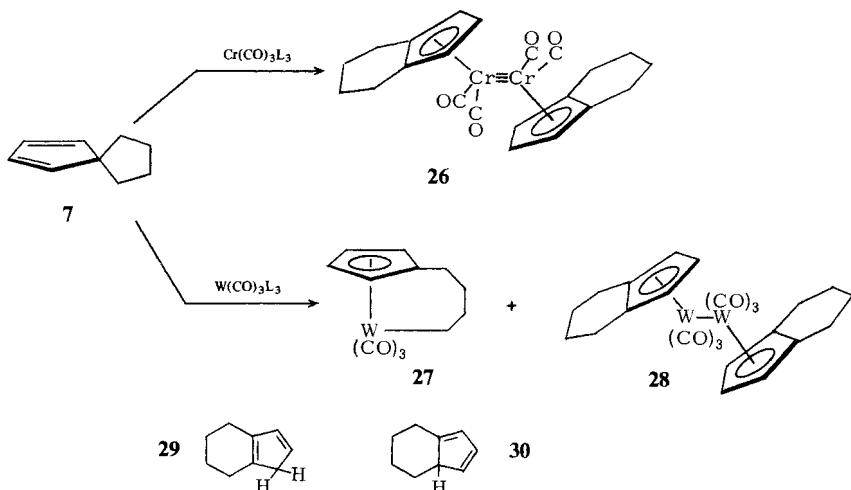
Der Komplex **25** ist in siedendem Benzol weitgehend stabil und wird weder durch Decarbonylierung in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt noch werden zweikernige Produkte wie bei der Thermolyse von **24**¹⁰⁾ gebildet. Somit kann sowohl dem überbrückten Acylkomplex **25** als auch der Alkylverbindung **4** eine im Vergleich zu den offenkettigen Analoga geringere Reaktivität bei der Decarbonylierung bzw. Carbonylierung zugeschrieben werden.

σ-Alkyl-cyclopentadienyl-tricarbonyl-wolfram-Komplexe können auch unter drastischen Bedingungen nicht mit Kohlenmonoxid in Acylkomplexe übergeführt werden¹¹⁾.

Auch der überbrückte Komplex **11** ist bis über 100°C gegenüber hohem Kohlenmonoxiddruck inert. Die bei der Umsetzung der Spiroheptadiene **1** und **13** beobachteten Acylkomplexe **12**, **18** und **19** können daher unter den Reaktionsbedingungen nicht durch einfache CO-Insertion aus den Alkylsystemen **11**, **16** bzw. **17** entstanden sein. Auch unter der Einwirkung von $W(CO)_3(CH_3CN)_3$ werden keine Umwandlungen beobachtet.

Umsetzung des Spirononadiens **7** mit Chrom- und Wolframcarbonylen

Mit Molybdän(0)carbonylen kann **7** in den überbrückten Alkylkomplex **5** übergeführt werden¹⁾. Weitere Untersuchungen sollten zeigen, welche Produkte mit den entsprechenden Chrom- und Wolframcarbonylen des Typs $M(CO)_3L_3$ gebildet werden.



Spirononadien **7** reagiert mit $Cr(CO)_3(CH_3CN)_3$ ebenso wie mit Spiroheptadien **1** nicht zu einkernigen Alkylkomplexen. Nach mehrstündigem Erhitzen in Ligroin erhält man in ca. 20proz. Ausbeute ein dunkelgrünes Produkt. Dieses konnte nicht analysenrein gewonnen werden. Das Massenspektrum (FI-Methode) lässt auf die Summenformel $C_{22}H_{22}Cr_2O_4$, also eine zweikernige Verbindung mit vier Carbonylgruppen schließen. Verbindungen dieses Typs waren bereits früher isoliert worden und enthalten nach den Röntgenstrukturanalysen Dreifachbindungen zwischen den Chromatomen¹²⁾. Die Carbonylfrequenz dieser dunkelgrünen Verbindungen (1871 und 1852 cm^{-1})¹²⁾ unterscheiden sich deutlich von denen der entsprechenden tiefroten Hexacarbonyl-Systeme mit einer Einfachbindung zwischen den Metallatomen (1915 und 1886 cm^{-1})¹²⁾. Aufgrund des IR- und des NMR-Spektrums ist daher dem oben beschriebenen Produkt die Konstitution **26** zuzuschreiben: zwei durch eine Dreifachbindung verknüpfte Chromatome tragen jeweils zwei Carbonylgruppen und einen η^5 -Tetrahydroindenyl-Liganden.

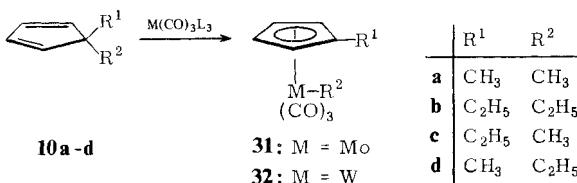
Mit $W(CO)_3(CH_3CN)_3$ bildet Spirononadien **7** den tetramethylenüberbrückten Alkylkomplex **27** und den zweikernigen Bis(tetrahydroindenyl)-Komplex **28**⁸⁾.

Bei dieser Umsetzung fällt der zweikernige Komplex nur in geringen Mengen an, so daß nicht mit Sicherheit angenommen werden kann, daß das Produkt **28** direkt aus **7** und nicht aus geringen Verunreinigungen an Tetrahydroinden **29** bzw. **30** oder einem anderen Isomeren entstanden ist. Diese Kohlenwasserstoffe werden in geringen Mengen bei der Synthese des Ausgangsmaterials gebildet, können aber auch auf eine thermische Isomerisierung des Spirononadiens **7** zurückgeführt werden, die allerdings erst bei höheren Temperaturen in nennenswertem Umfang eintritt¹³⁾.

Umsetzung offenkettiger 5,5-Dialkylcyclopentadiene **10** mit Molybdän(0)- und Wolfram(0)-Komplexen

Weitere Untersuchungen sollten zeigen, ob der geschilderte Reaktionstyp der Spaltung von CC-Einfachbindungen an geminalsubstituierten Cyclopentadienen auch auf die ungespannten 5,5-Dialkylcyclopentadiene **10** übertragbar ist. Bei entsprechenden Umsetzungen des 1-Acetyl-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadiens war stets nur die Abspaltung der Acetylgruppe, nicht jedoch die der 1-Methylgruppe beobachtet worden¹⁴⁾.

Umsetzungen des 5,5-Dimethyl- und des 5,5-Diethylcyclopentadiens **10a** und **b** mit Molybdän- und Wolframkomplexen des Typs $M(CO)_3L_3$ führten tatsächlich unter Wanderung einer Alkylgruppe zum Zentralatom zu den Cyclopentadienyl-metallalkylen **31** und **32**, allerdings im Vergleich zu den Spiroverbindungen mit merklich verringerter Reaktivität.



So konnte mit dem reaktiven $Mo(CO)_3(\text{THF})_3$ bei 40°C keine Umsetzung von **10a** und **b** beobachtet werden, während bei **1** und **7** unter diesen Bedingungen Ringöffnung zu den überbrückten σ -Alkyl- π -cyclopentadienyl-Komplexen eintritt. Mit $Mo(CO)_3(\text{Diglyme})$ in siedendem Hexan oder mit $W(CO)_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ in siedendem Ligroin wurden dagegen die Metallalkyle **31** bzw. **32** mit Ausbeuten um 10% erhalten.

Versuche mit den analogen Chrom-Komplexen führten, wie schon im Falle von **1** und **7**, nicht zu den entsprechenden einkernigen Alkylkomplexen.

Während bei der Umsetzung der symmetrischen Dialkylcyclopentadiene **10a** und **b** kein signifikanter Unterschied zwischen der Wanderung der Methyl- und der Ethylgruppe zu erkennen war, führte die Behandlung des 5-Ethyl-5-methylcyclopentadiens **10c** mit den Molybdän(0)- und Wolfram(0)-Komplexen lediglich zur Ablösung der Methylgruppe und zu den σ -Methylkomplexen **31c** bzw. **32c**. Die Bildung der entsprechenden isomeren σ -Ethylverbindungen **31d** und **32d** konnte NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Auch für intermolekulare Kreuzungsprodukte wie **31a/b** oder **32a/b** konnten keine massenspektroskopischen Hinweise gefunden werden.

Da die Ergebnisse am unsymmetrisch substituierten 5-Ethyl-5-methylcyclopentadien **10c** keine sichere Entscheidung zwischen einem inter- oder intramolekularen Verlauf der Alkylgruppenverschiebung erlauben, wurden auch Gemische der Cyclopentadiene **10a** und **b** jeweils mit den reaktiven Komplexen $M(CO)_3L_3$ des Molybdäns und Wolframs umgesetzt. Auch bei diesen Konkurrenzversuchen ist ein deutliches Überwiegen der Methylgruppenwanderung zu verzeichnen.

Während mit $Mo(CO)_3$ (Diglyme) nur das Reaktionsprodukt **31a** des Dimethylcyclopentadiens **10a** beobachtet werden konnte, wurde mit $W(CO)_3(CH_3CN)_3$ neben dem σ -Methylkomplex **32a** auch in geringen Mengen (1:20) der entsprechende σ -Ethylkomplex **32b** nachgewiesen. Intermolekulare Kreuzungsprodukte konnten jedoch auch bei diesen Umsetzungen nicht gefunden werden.

Die bei den Umsetzungen der 5,5-Dialkylcyclopentadiene **10a – c** mit Molybdän- und Wolframkomplexen erhaltenen bzw. zu erwartenden Alkylverbindungen **31a – d** und **32a – d** wurden auf unabhängigem Wege durch Alkylierung der entsprechenden Alkylcyclopentadienyl-tricarbonyl-Anion-Komplexe mit Alkylhalogeniden dargestellt und dienten zur Identifizierung der erhaltenen Produkte und Gemische.

Schlußfolgerungen

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß die Öffnung des Dreirings und des Fünfrings der Spirodiene **1**, **13**, **20** und **7** durch Molybdän- und Wolframkomplexe des Typs $M(CO)_3L_3$ auf 5,5-Dialkylcyclopentadiene **10** übertragbar ist. Kreuzungsversuche sprechen für einen intramolekularen Verlauf der Alkylgruppenwanderung vom Liganden zum Zentralatom¹⁵⁾.

Bei der Umsetzung der unsymmetrischen Substrate **13**, **20** und **10c** sind Orientierungseffekte zu erkennen. Im Falle von **13** und **10c** kann auf eine sterische Behinderung der Primärkoordination durch voluminöse Alkylgruppen geschlossen werden¹⁵⁾. Dieser sterische Effekt wird im 1-Vinylspiroheptadien **20** durch eine elektronische Beteiligung des π -Systems der Vinylgruppe am Reaktionsgeschehen überspielt. Ob dies direkt durch Teilnahme der Vinylgruppe bei der Primärkoordination¹⁶⁾ oder indirekt durch Beeinflussung der Bindungsverhältnisse im Dreiring durch die Vinylgruppe¹⁷⁾ geschieht, kann nach den vorliegenden Ergebnissen nicht entschieden werden.

Herrn Prof. Dr. K. Hafner danken wir für die Förderung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für eine Sachbeihilfe (Ei 123/3) und der BASF-Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein, für die Überlassung von Hexacarbonylmolybdän.

Experimenteller Teil

Die eingesetzten Spiroverbindungen und 5,5-Dialkylcyclopentadiene **1**^{18,19)}, **7**¹⁹⁾, **13**²⁰⁾, **23**²¹⁾ und **10**^{22,23)} wurden nach den Literaturvorschriften dargestellt.

Alle Umsetzungen wurden unter Reinststickstoff oder Argon durchgeführt. Zur chromatographischen Trennung diente Aluminiumoxid der Firma Macherey, Nagel Co., Düren (B = basisch, I – IV = Aktivitätsstufen). – Schmelzpunkte: Heiztischmikroskop der Firma Reichert, Wien, nicht korrigiert. – IR-Spektren: 125 Perkin-Elmer, Infrarot-Gitterspektrophotometer. – UV-Spektren: DK 2 Beckman Spektralphotometer. – NMR-Spektren: A 60 A Varian NMR-Spektrometer und Varian XL 100 (TMS als innerer Standard bei $\delta = 0.0$). – MS: Varian 311 A Massenspektrometer (mit Datensystem SS 100) (Direkteinlaß, EI = Elektronenimpact, 70 eV, F1 = Feldionisation). Die massenspektrometrisch bestimmten Molmassen sind auf ^{96}Mo und ^{184}W bezogen.

1) *Umsetzung von Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (1) mit Chrom(0)carbonylen:* Eine Mischung von 0.66 g (3.0 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 0.92 g (10 mmol) **1** in 25 ml Ligroin (100°C) wurde unter Stickstoff 24 h zum Sieden erhitzt. Nach einigen Stunden ließ sich die Bildung eines grünen Reaktionsproduktes beobachten. Nach Abkühlen wurde das tiefgrüne Reaktionsgemisch eingeengt, und die nichtumgesetzten Ausgangsmaterialien wurden i. Vak. entfernt. Der verbliebene tiefgrüne, amorphe Rückstand ist schwerlöslich in Hexan, löst sich dagegen in CH_2Cl_2 . Die Reinigung durch Umkristallisieren oder Chromatographieren an Al_2O_3 führte jedoch nicht zu einem charakterisierbaren Produkt.

Ähnliche Ergebnisse wurden beim Einsatz von $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ und $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (Diglyme) beobachtet.

2) *Umsetzung von 1 mit Wolframcarbonylen:* Eine Mischung aus 1.0 g (3.0 mmol) Hexacarbonylwolfram und 50 ml wasserfreiem Acetonitril wurde unter Stickstoff 24 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde das überschüssige Acetonitril i. Vak. abgezogen und der hellgelbe feste Rückstand mit 40 ml Ligroin (100°C) und 0.92 g (10 mmol) **1** versetzt, wobei der Tris(acetonitril)-Komplex mehrfach von der Kolbenwand abgelöst wurde. Das Gemisch wurde 6 h unter Stickstoff bei starkem Rühren zum Sieden erhitzt (Ölbadtemp. $110 - 115^\circ\text{C}$). Nach Abkühlen wurde die orangefarbene Lösung von einem gelben Feststoff abfiltriert, der solange mit Hexan und Ether gewaschen wurde, bis die Waschlösung farblos blieb. Die kombinierten Filtrate enigte man ein und chromatographierte mit Hexan/Ether (2:1) an Al_2O_3 (Akt.-St. B IV). Die erste orangefarbene Zone ergab nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Hexan bei -70°C 0.40 g (38%) **11** als orangefarbene Nadeln vom Schmp. $114 - 115^\circ\text{C}$.

Tricarbonyl(1,2,3,4,5- η -ethyl-2,4-cyclopentadien-1,2'-diyl)wolfram (11): 60-MHz- ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -0.35$ ($\approx t$, 2 H, WCH_2), 2.36 ($\approx t$, 2 H, CpCH_2), 4.49 ($\approx t$, 2 H, 1,4-H) 4.60 ($\approx t$, 2 H, 2,3-H). – 25.16-MHz- ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = -61.7$ (α -C), 21.7 (C-1), 70.8 (C-1), 86.5 (C-2,5), 87.4 (C-3,4), 220.0 (CO). – IR (CCl_4): $\nu_{\text{CO}} = 2010, 1935$ und 1915 cm^{-1} . – MS (EI): m/e (rel. Int. %) = 360 (M^+ , ^{184}W , 28%), 332, 304, 276, 274 (100%). – Elektronenspektrum (n-Hexan): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 257 s (4.0), 305 s (3.4), 415 nm (2.6).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{W}$ (360.0) Ber. C 33.36 H 2.24
Gef. C 33.37 H 2.14 Molmasse 360 (MS)

Aus dem Eluat der zweiten gelben Zone erhielt man 60 mg eines Produktgemisches, das neben Tris(acetonitril)tricarbonylwolfram geringe Mengen **12** enthielt, das nicht rein isoliert werden konnte [MS (EI): $m/e = 388$ (M^+ , ^{184}W , 26%), 360, 332, 304, 276]. – IR (CHCl_3): $\nu_{\text{CO}} = 2040, 1930, 1640\text{ cm}^{-1}$.

Eine analoge Umsetzung von **1** mit $\text{W}(\text{CO})_6$ ergab nach 20 h Reaktionszeit 5% **11**.

3) *Umsetzung von 1-Methylspiro[2.4]hepta-4,6-dien (13) mit Molybdän(0)carbonylen:* Eine Mischung aus 5.28 g (20 mmol) Hexacarbonylmolybdän, 3.15 g (22.4 mmol) absol. Diglyme und 10 ml absol. Benzol wurde unter Stickstoff 12 h auf 120°C erhitzt. Nach Entfernen von Lösungsmittel und nichtumgesetztem $\text{Mo}(\text{CO})_6$ im Hochvakuum wurde der verbliebene hellgelbe Diglymekomplex bei Eiskühlung in 25 ml absol. sauerstofffreiem THF aufgenommen und die Lösung 30 min gerührt. Anschließend versetzte man mit 4.24 g (40 mmol) **13**. Die Reaktionsmischung nahm sofort eine orangefarbene Farbe an. Nach 90 min Rühren bei Raumtemp. entfernte man das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographierte den orangefarbenen, teils kristallisierten Rückstand an Al_2O_3 (B IV) mit Hexan. Aus der ersten gelborangen Zone ließen sich 3.55 g (62%) **14** + **15** im Verhältnis 2:1 (NMR) als orangefarbenes Öl gewinnen.

Tricarbonyl[1,2,3,4,5- η -(1-methylethyl)-2,4-cyclopentadien-1,2'-diyl]molybdän und Tricarbonyl[1,2,3,4,5- η -propyl-2,4-cyclopentadien-1,2'-diyl]molybdän (14 + 15):

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{MoO}_3$ (286.1) Ber. C 46.17 H 3.52
Gef. C 46.01 H 3.42 Molmasse 288 (M^+ , ^{98}Mo)

Aus dem Isomerengemisch ließ sich durch Chromatographie an Al_2O_3 (B II) mit Hexan das Isomere **14** rein isolieren, während sich **15** unter diesen Bedingungen zersetze und nicht isomerenfrei gewonnen werden konnte. **14** ergab beim Umkristallisieren aus Hexan bei -70°C orange Blättchen vom Schmp. $57-58^\circ\text{C}$. MS (EI): $m/e = 288$ (M^+ , ^{98}Mo , 18%), 260, 232, 230, 204, 202, 200 (100%), 188, 174. – IR (CHCl_3): $\nu_{\text{CO}} = 2005, 1940, 1912 \text{ cm}^{-1}$. – UV (n-Hexan): $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 265 \text{ s} (3.9), 304 \text{ s} (3.5), 423 \text{ nm} (2.5)$. – ^1H -60-MHz-NMR (C_6D_6): $\delta = -0.92$ ($\approx \text{t}$, 1 H), -0.05 (dd, 6.2/9.8 Hz, 1 H), 0.75 (d, 7.0 Hz, 3 H), 2.1 – 2.6 (m, 1 H), 4.6 (m, 4 H). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = -35.8, 21.7, 28.0, 75.6, 85.3, 87.6, 88.6, 89.7$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{MoO}_3$ (286.1) Ber. C 46.17 H 3.52

Gef. C 46.26 H 3.39 Molmasse 288 (M^+ , ^{98}Mo)

Für das Isomere **15** ließen sich aus den Spektren des Gemisches folgende Signale ermitteln: ^1H -NMR: $\delta = 0.17$ (m, 1 H), 1.39 (d, 6.8 Hz, 3 H), 1.94 (dd, 6.5/12.7 Hz, 1 H), 2.74 (dd, 10.0/12.7 Hz, 1 H), 4.4 – 4.6 (m, 4 H). ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = -32.2, 26.8, 31.7, 69.1, 88.1, 89.3, 89.8$ und ein weiteres Signal für ein Ringkohlenstoffatom, das sich mit einem Signal des Isomeren **14** überlagert.

4) *Umsetzung von **13** mit Wolfram(0)carbonylen*: Ein Gemisch aus 1.75 g (5.0 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ und 35 ml absol. Acetonitril wurde unter Stickstoff 28 h auf 110°C (Badtemp.) erhitzt. Das überschüssige Acetonitril entfernte man anschließend im Ölpumpenvakuum und versetzte den hellgelben, festen Rückstand mit 1.60 g (15 mmol) **13** in 50 ml Ligroin (100°C). Diese Suspension erhitzte man 22 h bei einer Badtemp. von $110-120^\circ\text{C}$. Die tieforange Lösung wurde anschließend von schwarzen Zersetzungspunkten und nichtumgesetztem $\text{W}(\text{CO})_6$ dekantiert, eingeengt und der orangerote Rückstand an Al_2O_3 (B IV) mit Hexan/Ether (10:1) chromatographiert. Aus dem Eluat der ersten gelben Zone ließen sich 0.80 g (43%) der isomeren Alkylkomplexe **16** und **17** als orangefarbenes Öl (im Verhältnis 2:1) gewinnen. Eine langsam laufende Zone, die mit Ether von der Säule eluiert wurde, ergab beim Eindampfen 0.11 g (5%) der isomeren Acylkomplexe **18** und **19** als hellgelben Feststoff (Isomerenverhältnis 2:1). Eine chromatographische Trennung der beiden Isomerenpaare gelang nicht.

*Tricarbonyl[1,2,3,4,5- η -(1-methylethyl)-2,4-cyclopentadien-1,2'-diyl]wolfram und Tricarbonyl[1,2,3,4,5-propyl-2,4-cyclopentadien-1,2'-diyl]wolfram (**16** + **17**)*: MS (EI): $m/e = 374$ (M^+ , ^{184}W , 24%), 346, 318, 290, 288 (100%). – IR (Hexan): $\nu_{\text{CO}} = 2008, 1980, 1937, 1928, 1894 \text{ cm}^{-1}$. – ^1H -100-MHz-NMR (C_6D_6 , aus dem Gemisch zugeordnet): **16**: $\delta = -0.74$ (dd, 6.0/7.0 Hz, 1 H), 0.14 (dd, 7.0/10.0 Hz, 1 H), 0.70 (d, 7.0 Hz, 3 H), 2.38 (mc, 1 H), 4.3 – 4.8 (m, 4 H). **17**: $\delta = \approx 0.2-0.4$ (m, 1 H), 1.38 (d, 6.5 Hz, 3 H), 1.90 (dd, 6.5/12.5 Hz, 1 H), 2.78 (dd, 10.0/12.5 Hz, 1 H), 4.3 – 4.8 (m, 4 H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{WO}_3$ (374.1) Ber. C 35.32 H 2.89

Gef. C 35.14 H 2.61 Molmasse 374 (M^+ , ^{184}W)

*Tricarbonyl[1,2,3,4,5- η -(1-methyl-3-oxopropyl)-2,4-cyclopentadien-1,3'-diyl]wolfram und Tricarbonyl[1,2,3,4,5- η -(2-methyl-3-oxopropyl)-2,4-cyclopentadien-1,3'-diyl]wolfram (**18** + **19**)*: MS (EI): $m/e = 402$ (M^+ , ^{184}W , 21%), 374, 346, 318, 290, 288 (100%). – IR (Hexan): $\nu_{\text{CO}} = 2035, 1960, 1938, 1660 \text{ cm}^{-1}$. – ^1H -100-MHz-NMR (C_6D_6 , aus dem Gemisch zugeordnet): **18**: $\delta = 0.68$ (d, 6.5 Hz, 3 H), 1.76 (sext, 6.5 Hz, 1 H), 2.92 (dd, 14.5/6.0 Hz, 1 H), 3.16 (dd, 14.5/6.0 Hz, 1 H), 4.2 – 4.4 (m, 2 H), 5.1 – 5.3 (m, 2 H). – **19**: $\delta = 0.90$ (d, 6.5 Hz, 3 H), 1.11 ($\approx \text{t}$, 13.0 Hz, 1 H), 1.56 (dd, 13.0/6.5 Hz, 1 H), ca. 3.0 (m, 1 H), 4.12 ($\approx \text{q}$, 2.5 Hz, 1 H), 4.42 (m, 1 H), 5.1 – 5.3 (m, 2 H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{WO}_4$ (402.1) Ber. C 35.85 H 2.51

Gef. C 35.91 H 2.38 Molmasse 402 (M^+ , ^{184}W)

5) *Umsetzung von 1-Vinylspiro[2.4]hepta-4,6-dien (**20**) mit Tricarbonyltris(tetrahydrofuran)-molybdän*: Eine Mischung von 3.10 g (10 mmol) Tricarbonyl(diglyme)molybdän und 5 ml absol.

THF wurde bei Eiskühlung unter Stickstoff 15 min gerührt und bei Raumtemp. mit 1.20 g (10 mmol) **20** versetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit wenig Ether aufgenommen und an Al_2O_3 (B IV) mit Hexan/Ether (4:1) chromatographiert. Aus der ersten, gelben Zone ließen sich durch Einengen des Eluats und Umkristallisieren aus Hexan 0.38 g (13%) **21** als gelbe Nadeln vom Schmp. 91 °C gewinnen. Die daraufliegenden zwei roten Zonen enthielten sehr empfindliche zweikernige Komplexe (MS), die sich bei der weiteren Aufarbeitung zersetzen. Eine daran sich anschließende gelbe Zone ergab nach Einengen des Eluats und Umkristallisieren aus Hexan 0.22 g (6%) **22** als feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 104 °C.

[1,2,3,4,5- η -(2-Butenyl)-2,4-cyclopentadien-1,4'-diyl]tricarbonylmolybdän (**21**): MS (EI): m/e = 300 (M^+ , ^{98}Mo , 4%), 272, 244, 216, 214 (100%). – IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 2005, 1910 \text{ cm}^{-1}$. – ^1H -60-MHz-NMR (CDCl_3): $\delta = 2.32$ (d, 7.5 Hz, 2H), 2.74 (d, 5.0 Hz, 2H), 5.03 ($\approx \text{t}$, 2.2 Hz, 2H), 5.54 ($\approx \text{t}$, 2.2 Hz, 2H), 6.4 (m, 2H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{MoO}_3$ (298.15) Ber. C 48.34 H 3.38

Gef. C 48.30 H 3.40 Molmasse 298 (M^+ , ^{96}Mo)

Tricarbonyl[1,2,3,4,5- η -(2-ethyliden-3-oxopropyl)-2,4-cyclopentadien-1,3'-diyl]molybdän (**22**): MS (EI): m/e = 328 (M^+ , ^{98}Mo , 12%), 300, 272, 244, 216, 214 (100%). – IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 2015, 1915, 1645 \text{ cm}^{-1}$. – ^1H -60-MHz-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.68$ (dt, 1.5/8.0 Hz, 3H), 3.04 (m, 2H), 5.12 ($\approx \text{t}$, 2.0 Hz, 2H), 5.78 (m, 1H), 5.85 ($\approx \text{t}$, 2.0 Hz, 2H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{MoO}_4$ (326.2) Ber. C 47.87 H 3.09

Gef. C 48.02 H 3.08 Molmasse 326 (M^+ , ^{96}Mo)

6) *Umsetzung von **4** mit CO zu Tricarbonyl[1,2,3,4,5- η -(3-oxopropyl)-2,4-cyclopentadien-1,3'-diyl]molybdän* (**25**): In einem 125-ml-Autoklaven wurde eine Mischung aus 1.08 g (4.0 mmol) **4** und 70 ml wasserfreiem Benzol 12 h bei 10 bar CO-Druck unter Rühren auf 120 °C erhitzt (bei Raumtemp. tritt keine Reaktion ein). Nach Abkühlen wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an Al_2O_3 (B IV) mit Hexan/Ether (1:1) chromatographiert. Aus dem Eluat der ersten, gelben Zone erhielt man nach Abziehen des Lösungsmittels 0.35 g (29%) gelbe Nadeln vom Schmp. 132 – 133 °C (aus Hexan/Ether 1:1).

MS (EI): m/e = 302 (4%, M^+ , ^{98}Mo), 274, 246, 218, 190, 188 (100%). – IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 2015, 1935, 1910, 1645 \text{ cm}^{-1}$. – ^1H -100-MHz-NMR (CDCl_3): $\delta = 2.22$ (t , 7.5 Hz, 2H), 3.43 (t , 7.5 Hz, 2H), 5.12 (t , 2.0 Hz, 2H), 5.92 (t , 2.0 Hz, 2H).

UV (Methanol): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 214 (4.3), 261 (4.0), 307 nm (3.6).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{MoO}_4$ (300.1) Ber. C 44.02 H 2.69 Gef. C 44.06 H 2.65

7) *Versuch zur Decarbonylierung von **25**:* Die Lösung von 50 mg (0.3 mmol) **25** in 50 ml wasserfreiem Benzol wurde 24 h unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Zu Beginn wurde die Reaktion in Zeitabständen von 1 h dünnenschicht-chromatographisch verfolgt. Die Bildung von **4** wurde hierbei nicht beobachtet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen und durch chromatographische Aufarbeitung **25** fast vollständig zurückgewonnen.

8) *Verhalten von **11** gegenüber Kohlenmonoxid bei 120 °C unter 10 bar Druck in Benzol:* Im Autoklaven wurden 0.36 g (1.0 mmol) **11** und 50 ml wasserfreies Benzol 15 h bei 10 bar CO-Druck unter Rühren auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an Al_2O_3 (B IV) mit Hexan/Ether (1:1) chromatographiert. Das Ausgangsmaterial **11** wurde fast quantitativ zurückgewonnen.

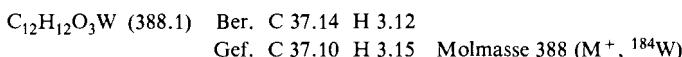
9) *Umsetzung des Spirononadiens **7** mit $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$:* Eine Mischung von 1.10 g (5 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 20 ml absol. Acetonitril wurde unter Stickstoff 20 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und die Suspension des gelben, kristallisierten Chromkomplexes in 25 ml Ligroin (90 – 100 °C) mit 1.20 mg (10 mmol) **7** 24 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das tiefgrüne Reaktionsgemisch eingeengt und an Aluminiumoxid

(B IV) mit Hexan/Ether (10: 1) chromatographiert. Aus der ersten grünen Zone ließen sich nach Einengen 0.22 g (21%) **26** als grüne Kristalle gewinnen²⁴⁾.

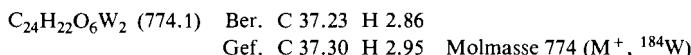
Bis{dicarbonyl-[(1,2,3,3a,7a- η)-4,5,6,7-tetrahydro-1H-inden-1-yl]chrom}(Cr \equiv Cr) (26): 1 H-60-MHz-NMR (CDCl₃): δ = 0.8 – 2.8 (m, 16 H, CH₂), 4.43 (d, 3.0 Hz, 4 H, 1-, 3-H), 4.75 (t, 3.0 Hz, 2 H, 2-H). – IR (KBr): 1880 und 1845 cm⁻¹ (CO). – MS (EI): *m/e* (rel. Int. %) = 426 (M⁺ – CO, bez. auf ⁵²Cr, 10%), 398, 370, 342, 290, 255, 227, 199, 172, 167, 52 (100%). – MS (FI): *m/e* (rel. Int. %) = 454 (M⁺, bez. auf ⁵²Cr, 100%).

10) *Umsetzung des Spirononadiens 7 mit W(CO)₃(CH₃CN)₃:* Eine Mischung von 1.2 g (3.6 mmol) W(CO)₆ und 20 ml absol. Acetonitril wurde unter Stickstoff 24 h auf 80°C erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Acetonitrils i. Vak. wurde der verbliebene gelbe Wolframkomplex in 25 ml Ligroin (90 – 100°C) suspendiert, die Suspension mit 1.2 g (10 mmol) **7** versetzt und unter Reinststickstoff 24 h zum Sieden erhitzt. Nach Einengen des roten Reaktionsgemisches chromatographierte man den Rückstand an Al₂O₃ (B IV) mit Hexan/Ether (10: 1). Aus der ersten, gelben Zone ließen sich durch Umkristallisieren aus Hexan 0.7 g (49%) **27** als hellgelbe Nadeln vom Schmp. 70°C gewinnen. Eine zweite, rote Zone enthielt 50 mg (2%) **28** als rote Nadeln vom Schmp. 184°C (aus Hexan).

(1,2,3,4,5- η -Butyl-2,4-cyclopentadien-1,4'-diyl)tricarbonylwolfram (27): 1 H-60-MHz-NMR (C₆D₆): δ = 1.20 (m, 2 H), 1.8 (mc, 6 H), 4.5 (mc, 4 H). – IR (CCl₄): ν _{CO} = 2005, 1915 cm⁻¹. – UV (n-Hexan): λ_{max} (log ϵ) = 261 s (3.9), 3.12 (3.4), 356 s nm (2.9). – MS (EI): *m/e* = 388 (M⁺, ¹⁸⁴W, 17%), 360, 332, 330, 304, 302, 300 (100%).



Bis{tricarbonyl-[(1,2,3,3a,7a- η)-4,5,6,7-tetrahydro-1H-inden-1-yl]wolfram} (W – W) (28): UV (n-Hexan): λ_{max} = 317, 498 nm. – 1 H-60-MHz (C₆D₆): δ = 1.4 (m, 8 H), 2.3 (m, 4 H), 2.6 (m, 4 H), 4.94 (d, 3.0 Hz, 4 H), 5.02 (t, 3.0 Hz, 2 H). – IR (KBr): ν _{CO} = 1935, 1900, 1865 cm⁻¹. – MS (EI): *m/e* = 718 (M⁺ – 2CO, ¹⁸⁴W, 1%). – MS (FI): *m/e* = 774 (M⁺, 100%).



11) *Umsetzung von 5,5-Dimethyl-1,3-cyclopentadien (10a) mit Cr(CO)₃(CH₃CN)₃:* Eine Mischung von 1.1 g (5 mmol) Cr(CO)₆ und 20 ml absol. Acetonitril wurde unter Stickstoff 24 h zum Sieden erhitzt. Anschließend entfernte man das überschüssige Lösungsmittel i. Vak., suspendierte den gelben Rückstand in 25 ml Ligroin (90 – 100°C), gab 0.94 g (10 mmol) **10a** hinzu, erhitzte 24 h zum Sieden und chromatographierte nach Filtrieren und Einengen des Filtrats an Al₂O₃ (B IV) mit Hexan/Ether (10: 1). Es ließ sich kein Alkylchrom-Komplex isolieren.

12) *Umsetzung der 5,5-Dialkylcyclopentadiene 10a – c mit Mo(CO)₃(Diglyme) in siedendem Hexan:* Eine Mischung von 1.32 g (5 mmol) Mo(CO)₆ und 0.67 g (5 mmol) Diglyme in 2 ml absol. Benzol wurde unter Stickstoff 12 h auf 120°C erhitzt. Anschließend zog man das Lösungsmittel i. Vak. (später bei 10⁻³ Torr) ab, suspendierte den gelben Rückstand in 20 ml absol., sauerstofffreiem Hexan, versetzte mit 10 mmol **10a – c** und rührte 6 h bei 60 – 70°C. Das Reaktionsgemisch wurde unter Stickstoff filtriert, der Rückstand mit wenig Hexan gewaschen, und die vereinigten Hexanlösungen wurden eingeengt. Den orangegelben Rückstand chromatographierte man an Al₂O₃ (B IV) mit Hexan/Ether (10: 1). Aus der ersten, gelben Zone ließen sich die Alkylkomplexe **31a – c** als hellgelbe Öle isolieren (Identifizierung durch Vergleich mit einer unabhängig dargestellten Probe, s. u.). **31a:** 7% Ausb., **31b:** 5% Ausb., **31c:** wurde bei der Umsetzung von **10c** mit 7% Ausbeute erhalten. Das ebenfalls denkbare isomere **31d** ließ sich NMR-spektroskopisch nicht nachweisen.

Die analoge Umsetzung der Cyclopentadiene **10** mit Mo(CO)₃(THF)₃ bei 40°C (4 h) führte nicht zu erkennbaren Mengen der Alkylkomplexe **31**.

13) *Umsetzung eines äquimolaren Gemisches der 5,5-Dialkylcyclopentadiene **10a** und **10b** mit $Mo(CO)_3$ (Diglyme):* Eine Suspension von $Mo(CO)_3$ (Diglyme) [dargestellt aus 1.32 g $Mo(CO)_6$ (5 mmol), vgl. voranstehende Versuche] in 25 ml absol. Hexan wurde mit je 5 mmol **10a** und **10b** versetzt und 6 h unter Rühren auf 60 – 70 °C geheizt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Stickstoff filtriert, der Rückstand mehrfach mit Hexan gewaschen, und die vereinigten Hexanlösungen wurden eingedampft. Den gelben Rückstand chromatographierte man an Al_2O_3 (B IV) mit Hexan/Ether (10:1) und erhielt aus der ersten, gelben Zone 0.11 g (8%) **31a**. Die entsprechende Verbindung **31b** konnte massenspektroskopisch (FI) nicht nachgewiesen werden. Intermolekulare Kreuzungsprodukte konnten ebenfalls weder NMR- noch massenspektroskopisch (FI) nachgewiesen werden.

14) *Umsetzung der 5,5-Dialkylcyclopentadiene **10a – c** mit $W(CO)_3(CH_3CN)_3$:* Eine Mischung von 1.06 g (3 mmol) $W(CO)_6$ und 25 ml absol. Acetonitril wurde unter Stickstoff 24 h zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des überschüssigen Lösungsmittels bei 15 Torr wurde der verbliebene, gelbe kristalline Rückstand in 25 ml Ligroin (90 – 100 °C) suspendiert, mit 10 mmol **10a – c** versetzt und das Gemisch 24 h zum Sieden erhitzt (Badtemp. 110 °C). Nach Filtrieren und Einengen chromatographierte man das Produkt an Al_2O_3 (B IV) mit Hexan/Ether (10:1). Aus der ersten, gelben Zone ließen sich die Alkylkomplexe **32** isolieren (Identifizierung durch Vergleich mit unabhängig synthetisierten Proben, s.u.). **32a**: 10% Ausb., **32b**: 8% Ausb., **32c**: 12% Ausb. Der isomere Alkylkomplex **32d** konnte NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Tab. 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen **31a – d** und **32a – d**

	1H -NMR 60 MHz (C_6D_6) δ	IR (Lösungs- mittel) ν_{CO} [cm^{-1}]	UV (n-Hexan) λ_{max} (log ϵ) [nm]	Massenspektrum (Hauptfragmente) m/e (rel. Int.)
31b	0.82 (t, 3H) 1.55 (s, 5H) 1.85 (q, 2H) 4.50 (s, 4H)	(CCl_4) 2015 1910	256 (3.94) 312 (3.34) 363 (s, 2.99)	304 (M^+ , ^{98}Mo , 1%), 276, 248, 246, 220, 218, 216 (100%)
31c	0.48 (s, 3H) 0.88 (t, 3H) 1.90 (q, 2H) 4.58 (s, 4H)	(Film) 2020 1935	316 (3.30) 360 (s, 2.97)	290 (M^+ , ^{98}Mo , 10%), 262, 245, 234, 217, 200, 187 (100%)
31d	1.48 (s, 3H) 1.53 (m, 5H) 4.52 (s, 4H)	(Film) 2010 1905	254 (3.92) 315 (3.30) 359 (s, 2.97)	290 (M^+ , ^{98}Mo , 5%), 262, 232, 202 (100%)
32a	0.42 (s, 3H) 1.42 (s, 3H) 4.40 (m, 4H)	(CCl_4) 2010 1980 1920	259 (s, 3.85) 315 (3.36) 357 (s, 3.04)	362 (M^+ , ^{184}W , 22%), 347, 334, 319, 306, 304, 292, 290, 278, 276 (100%)
32b	0.78 (t, 3H) 1.60 (m, 5H) 1.90 (q, 2H) 4.52 (s, 4H)	(CCl_4) 2005 1915	254 (s, 4.00) 315 (3.37) 356 (s, 3.02)	390 (M^+ , ^{184}W , 12%), 362, 334, 332, 304, 302 (100%)
32c	0.48 (s, 3H) 0.77 (t, 3H) 1.85 (q, 2H) 4.50 (m, 4H)	(Film) 2005 1900	259 (s, 3.40) 314 (3.37) 354 (s, 3.05)	376 (M^+ , ^{184}W , 28%), 361, 348, 333, 331, 318, 304, 290, 288 (100%)
32d	1.52 (s, 3H) 1.57 (m, 5H) 4.47 (s, 4H)	(Film) 2005 1890	257 (s, 3.99) 316 (3.36) 355 (s, 3.03)	376 (M^+ , ^{184}W , 18%), 348, 320, 318 (100%)

15) *Umsetzung eines äquimolaren Gemisches der 5,5-Dialkylcyclopentadiene **10 a** und **10 b** mit $W(CO)_3(CH_3CN)_3$:* Eine Suspension von $W(CO)_3(CH_3CN)_3$ [aus 1.06 g (3 mmol) $W(CO)_6$ und 25 ml absol. Acetonitril (vgl. voranstehenden Versuch)] in 25 ml Ligroin (90–100 °C) wurde mit einem Gemisch von 0.47 g (5 mmol) **10 a** und 0.61 g (5 mmol) **10 b** versetzt. Man erhitzte 24 h zum Sieden (Badtemp. 110 °C), filtrierte unter Stickstoff und wusch den Rückstand mehrfach mit Hexan. Die vereinigten Lösungen wurden eingeeignet und an Al_2O_3 (B IV) mit Hexan/Ether (10:1) chromatographiert. Aus der ersten, gelben Zone erhielt man 0.12 g eines Gemisches der isomeren Tricarbonyl-Komplexe **32 a** (95%, FI) und **32 b** (5%, FI). Intermolekulare Kreuzungsprodukte **32 c** und **32 d** konnten weder im NMR-Spektrum noch im Massenspektrum (FI) des Gemisches erkannt werden.

16) *Darstellung der Tricarbonylalkyl(1,2,3,4,5- η -alkyl-2,4-cyclopentadienyl)-Komplexe **31 a–d** und **32 a–d**:* Eine Mischung von 10 mmol $Mo(CO)_6$ bzw. $W(CO)_6$ und 12 mmol des entsprechenden Natriumalkylcyclopentadienids in 30 ml absol. THF wurde unter Stickstoff zum Sieden erhitzt (Mo : 10 h, W : 20 h). Anschließend tropfte man zu der abgekühlten Reaktionslösung bei Raumtemp. die Lösung von 20 mmol Alkyliodid in 10 ml absol. THF und rührte 4 h bei 40 °C. Nach Einengen i. Vak. chromatographierte man den verbliebenen Rückstand an Al_2O_3 (B IV) mit Hexan/Ether (10:1) und erhielt aus der ersten gelben Zone die Alkylverbindungen **31 a–d** und **32 a–d** (Spektroskopische Daten: Tab. 1).

a) *Tricarbonylmethyl(1,2,3,4,5- η -methyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)molybdän (**31 a**)*¹⁾: Hellgelbes luftempfindliches Öl, Schmp. ca. 10 °C, Ausb. 65%.

b) *Tricarbonylethyl(1,2,3,4,5- η -ethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)molybdän (**31 b**)*: Hellgelbes Öl, Ausb. 65%.

$C_{12}H_{14}MoO_3$ (302.2) Ber. C 47.70 H 4.67
Gef. C 47.56 H 4.58 Molmasse 302 (M^+ , ^{96}Mo)

c) *Tricarbonyl(1,2,3,4,5- η -ethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)methylmolybdän (**31 c**)*: Gelbes Öl, Ausb. 60%.

$C_{11}H_{12}MoO_3$ (288.2) Ber. C 45.85 H 4.20
Gef. C 45.96 H 4.19 Molmasse 288 (M^+ , ^{96}Mo)

d) *Tricarbonylethyl(1,2,3,4,5- η -methyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)molybdän (**31 d**)*: Gelbes Öl, Ausb. 35%.

$C_{11}H_{12}MoO_3$ (288.2) Ber. C 45.85 H 4.20
Gef. C 46.45 H 4.19 Molmasse 288 (M^+ , ^{96}Mo)

e) *Tricarbonylmethyl(1,2,3,4,5- η -methyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)wolfram (**32 a**)*: Hellgelbe Kristalle, Schmp. 64 °C, Ausb. 44%.

$C_{10}H_{10}WO_3$ (362.0) Ber. C 33.18 H 2.78
Gef. C 35.25 H 2.66 Molmasse 362 (M^+ , ^{184}W)

f) *Tricarbonylethyl(1,2,3,4,5- η -ethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)wolfram (**32 b**)*: Gelbes Öl, Ausb. 42%.

$C_{12}H_{14}WO_3$ (390.1) Ber. C 36.95 H 3.62
Gef. C 36.95 H 3.56 Molmasse 390 (M^+ , ^{184}W)

g) *Tricarbonyl(1,2,3,4,5- η -ethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)methylwolfram (**32 c**)*: Gelbes Öl, Ausb. 40%.

$C_{11}H_{12}WO_3$ (376.1) Ber. C 35.13 H 3.22
Gef. C 35.20 H 3.21 Molmasse 376 (M^+ , ^{184}W)

h) *Tricarbonylethyl(1,2,3,4,5- η -methyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)wolfram* (32d): Gelbes Öl, Ausb. 45%.

$C_{11}H_{12}WO_3$ (376.1) Ber. C 35.13 H 3.22
Gef. C 35.10 H 3.13 Molmasse 376 (M^+ , ^{184}W)

Literatur

- 1) P. Eilbracht, Chem. Ber. **109**, 1429 (1976).
- 2) P. Eilbracht, Chem. Ber. **109**, 3136 (1976).
- 3) Dies wird durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt: H.-J. Lindner, unveröffentlicht.
- 4) S. Braun, P. Dahler und P. Eilbracht, J. Organomet. Chem. **146**, 135 (1978).
- 5) G. F. Grant und P. L. Pauson, J. Organomet. Chem. **9**, 553 (1967).
- 6) P. Eilbracht und P. Dahler, J. Organomet. Chem. **135**, C 23 (1977).
- 7) W. Gerhartz, G. Ellerhorst, P. Dahler und P. Eilbracht, in Vorbereitung.
- 8) P. Eilbracht und P. Dahler, J. Organomet. Chem. **127**, C 48 (1977).
- 9) P. Eilbracht, J. Organomet. Chem. **120**, C 37 (1976).
- 10) J. A. McCleverty und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1963**, 4096.
- 11) A. Segnitz, in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. XIII/7, S. 503, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1975.
- 12) R. B. King, M. Z. Iqbal und A. D. King jr., J. Organomet. Chem. **171**, 53 (1979), dort frühere Literatur.
- 13) V. A. Mironov, A. P. Ivanov, Ya. M. Kimelfeld, L. I. Petroskaya und A. A. Akhrem, Tetrahedron Lett. **1969**, 3347.
- 14) R. B. King und A. Efraty, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3773 (1972).
- 15) Entsprechende Beobachtungen wurden bei der Umsetzung von **10b** mit Eisencarbonylen gemacht [P. Eilbracht und P. Dahler, Chem. Ber. **113**, 542 (1980)].
- 16) Dies wird auch bei der metallinduzierten Umwandlung anderer gespannter Systeme mit koordinationsfähigen Struktureinheiten angenommen [K. C. Bishop III, Chem. Rev. **76**, 461 (1976)].
- 17) ^{17a)} R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. **1970**. – ^{17b)} H. Günther, ebenda **1970**, 5173.
- 18) K. Alder, H.-J. Ache und F. H. Flock, Chem. Ber. **93**, 1888 (1960).
- 19) C. F. Wilcox jr. und R. R. Craig, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3866 (1961).
- 20) F. Meyer, P. Haynes, S. McLean und A. G. Harrison, Can. J. Chem. **43**, 211 (1965).
- 21) D. Schönleber, Chem. Ber. **102**, 1789 (1969).
- 22) ^{22a)} C. F. Wilcox jr. und M. Mesirov, J. Org. Chem. **25**, 1841 (1960). – ^{22b)} R. S. Rouse und W. E. Tyler, ebenda **26**, 3525 (1961). – ^{22c)} C. F. Wilcox jr. und G. C. Whitney, ebenda **32**, 2933 (1967).
- 23) ^{23a)} P. Eilbracht, P. Dahler und W. Totzauer, Tetrahedron Lett. **1976**, 2225. – ^{23b)} P. Eilbracht und P. Dahler, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1890.
- 24) **26** konnte auch durch mehrfaches Umkristallisieren (Hexan) nicht analysenrein gewonnen werden [$C_{22}H_{22}Cr_2O_4$ (454.4) Ber. C 58.15 H 4.88, Gef. C 57.14 H 4.91].

[201/79]