

Photoreaktion von (μ - $\eta^{2:2}$ -Acetylen)tetracarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)-dimolybdän und -wolfram mit Acetylen und 1,3-Butadien

Cornelius G. Kreiter*, Alban Würtz und Peter Bell

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 4. Oktober 1991

Key Words: Bond formation, C—C, metal-mediated / Hexatrienediyli ligands / hexadienediyli ligands / Molybdenum complexes / Tungsten complexes

Photoreaction of (μ - $\eta^{2:2}$ -Acetylene)tetracarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdenum and -tungsten with Acetylene and 1,3-Butadiene

[$\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-C}_2\text{H}_2)$] (**1**) and [$\text{W}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-C}_2\text{H}_2)$] (**2**) react upon UV irradiation with acetylene, 1,3-butadiene, and isoprene. Main products of the reactions with acetylene are the fly-over complexes [$\text{M}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{1:3;3:1}\text{-1,3,5-hexatriene-1,6-diyl})$] (**8**; M = Mo; **9**; M = W). There is some IR evidence for the formation of [$\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})(\mu\text{-}\eta^{1:4:1}\text{-1,3-butadiene-1,4-diyl})$] (**10**). In addition [$\text{Mo}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-ethynyl})$] (**12**) is obtained. **1** reacts with 1,3-butadiene with C—C bond formation to give [$\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{1:2:3}\text{-1,5-hexadiene-1,4-diyl})$] (**15**) and [$\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-E,Z-2,4-hexadiene-1-ylidene})$] (**18**). With isoprene [$\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-E,Z-5-methyl-2,4-hexadiene-1-ylidene})$] (**18a**) is obtained. The reac-

tion of **2** with 1,3-butadiene yields six complexes. Beside thermolabile [$\text{W}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})(\mu\text{-}\eta^{1:2:1}\text{-3-oxo-1-propene-1,3-diyl})(\eta^4\text{-1,3-butadiene})$] (**21**), [$\text{W}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^{1:4}\text{-3-methylene-1,4-pentadiene-1-yl})$] (**20**), the tungsten homologue of **15**, [$\text{W}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{1:2:3}\text{-1,5-hexadiene-1,4-diyl})$] (**16**), its isomer [$\text{W}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{1:2:3}\text{-1,5-hexadiene-1,4-diyl})$] (**23**) with a W—W double bond, and [$\text{W}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})(\mu\text{-}\eta^{1:2:1}\text{-1,4-hexadiene-1,6-diyl})$] (**17**) are isolated. Furthermore, [$\text{W}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-vinylidene})$] (**11**) is obtained. In solution **21** rearranges to **23**. The crystal and molecular structures were determined for **15** and **18**. The constitutions of the other products were deduced from the IR and $^1\text{H-NMR}$ spectra.

Alkine reagieren auf vielfältige Weise mit Übergangsmetall-Komplexen. So katalysiert Nickel die Tetramerisierung von Acetylen zu Cyclooctatetraen^[1], an Cobalt-Carbonyl-Komplexen werden Alkine und Kohlenmonoxid zu Lactonen und Cyclopentadienonen verknüpft^[2–4]. Auch Alkin-Komplexe wie [$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-C}_2\text{R}_2)$] reagieren thermisch mit Acetylenen zu „Fly-over“-Komplexen [$\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{1:3;3:1}\text{-C}_6\text{R}_6)$] (R = H, CH₃, tBu), die durch reduktive Eliminierung substituierte Benzole ergeben^[5–8].

Die thermische C—C-Verknüpfung von Alkinen an Metallzentren wurde vor allem an den zweikernigen Komplexen [$\text{M}_2(\eta^5\text{-L})_2(\text{CO})_4$] (M = Cr, Mo; L = C₅H₅, C₉H₇)^[9–11] eingehend studiert^[12–14]. Addition eines Alkins an die Metall-Metall-Dreifachbindung ergibt primär [$\text{Mo}_2(\eta^5\text{-L})_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-C}_2\text{R}_2)$]-Komplexe^[15]. In hochsiedenden Lösungsmitteln erfolgt daran thermisch schrittweise die Oligomerisierungen von Alkinen.

Die zweikernigen [$\text{M}_2(\eta^5\text{-L})_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-C}_2\text{H}_2)$]-Komplexe (M = Mo, W) enthalten verzerrt tetraedrische M₂C₂-Einheiten^[9–11]. Da das [$\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$]-Fragment isolobal mit Methylidin ist^[16], können [$\text{M}_2(\eta^5\text{-L})_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-C}_2\text{R}_2)$]-Komplexe als Dimetallatetrahedrane aufgefaßt werden.

Als einleitender Schritt der Alkin-Oligomerisierung wird die Insertion von Alkin in das Dimetallatetrahedran-Gerüst angesehen. Dagegen bringen die thermischen [4 + 2]-Cycloadditionen cyclischer Diene an [$\text{Mo}_2(\eta^5\text{-L})_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-C}_2\text{H}_2)$]-

C_2H_2] $\text{]} \text{ die } \pi\text{-Bindung des Alkin-Liganden stärker zum Ausdruck^[17].$

Versuche, auch konjugierte Diene thermisch an [$\text{Mo}_2(\eta^5\text{-L})_2(\text{CO})_4$] zu koordinieren, waren bislang nur mit (E/Z)-1,3-Pentadien erfolgreich^[18].

Dagegen eröffnet die photochemische Umsetzung von [$\text{Mo}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_4$] mit 1,3-Dienen einen leichten Zugang zu [$\text{Mo}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO})(\eta^4\text{-dien})$]- und [$\text{Mo}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-dien})$]-Komplexen^[19,20].

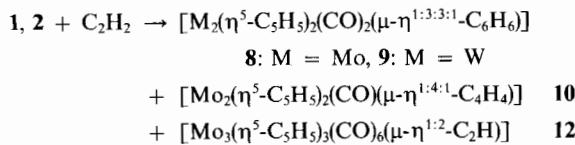
Um die Möglichkeiten der Photochemie von Komplexen mit Alkin-Brückenliganden auszuloten, wurde die Reaktivität von [$\text{M}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-C}_2\text{H}_2)$] (M = Mo, W) gegenüber Acetylen und 1,3-Butadien untersucht. Über die Ergebnisse wird im folgenden berichtet.

Präparative Ergebnisse

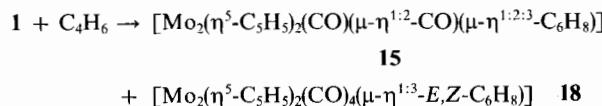
[$\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-C}_2\text{H}_2)$] (**1**) bzw. [$\text{W}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-C}_2\text{H}_2)$] (**2**) sind in unpolaren Lösungsmitteln wie n-Hexan oder Petrolether nahezu unlöslich und selbst in Ether nur mäßig löslich. Daher wurden die Photoreaktionen mit Acetylen bzw. mit 1,3-Butadien in THF oder n-Pantan/THF (1:1) durchgeführt. Die charakteristischen vCO-Valenzschwingungen von **1** bzw. **2** erlauben es, den Fortgang der Reaktionen IR-spektroskopisch zu verfolgen. Bei der Photoreaktion von **1** oder **2** wird eine kontinuierliche Abnahme der vCO-Banden der Ausgangsverbindun-

gen zugunsten von Produkten mit zwei Carbonyl-Schwingungen beobachtet.

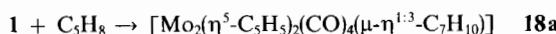
Mit überschüssigem Acetylen reagieren **1** bzw. **2** bei 213 K in Ausbeuten von 40% zu Dicarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)($\mu\text{-}\eta^{1:3:3:1}$ -1,3,5-hexatrien-1,6-diyl)dimolybdän (**8**) und -diwolfram (**9**). Beide Komplexe fallen nach chromatographischer Auf trennung des Reaktionsgemisches als orangefarbene Pulver an. Als Nebenprodukt wird bei der UV-Bestrahlung von **1** kristallines, olivgrünes Hexacarbonyltris(η^5 -cyclopentadienyl)($\mu\text{-}\eta^{1:2}$ -ethinyl)trimolybdän (**12**) erhalten. Weiterhin kann IR-spektroskopisch ($\mu\text{-}\eta^{1:4:1}$ -1,3-Butadien-1,4-diyl)carbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (**10**) nachgewiesen werden.



Die photochemische Umsetzung von **1** mit 1,3-Butadien wurde bei 223 K in *n*-Pantan/THF (1:1) durchgeführt. Während der Bestrahlungszeit (60–70 min) ändert die anfangs kirschrote Lösung ihre Farbe nach Grünbraun. Die IR-Spektren lassen lediglich den Verbrauch an Ausgangsmaterial **1** erkennen. Den stark verbreiterten vCO-Banden der Produkte sind keine weiteren Informationen zu entnehmen. Nach mehrfacher säulenchromatographischer Aufarbeitung der Reaktionslösung werden neben dem Ausgangsmaterial Carbonyl- $\mu\text{-}\eta^{1:2}$ -carbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)($\mu\text{-}\eta^{1:2:3}$ -1,5-hexadien-1,4-diyl)dimolybdän (**15**), Tetracarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)($\mu\text{-}\eta^{1:3}$ -*E,Z*-2,4-hexadien-1-yliden)dimolybdän (**18**) und **12** isoliert.

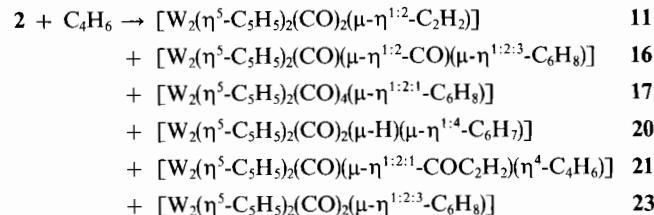


Aus dem Reaktionsgemisch der photochemischen Umsetzung von **1** mit 2-Methyl-1,3-butadien kann Tetracarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)-($\mu\text{-}\eta^{1:3}$ -*E,Z*-5-methyl-2,4-hexadien-1-yliden)dimolybdän (**18a**), das Methyl-Derivat von **18**, isoliert werden.



Die Photoreaktion von **2** mit 1,3-Butadien in *n*-Pantan/THF (1:1) ergibt ein recht komplexes Produktgemisch, aus dem sich durch mehrfache Chromatographie die zweikernigen Metall-Komplexe (η^4 -1,3-Butadien)carbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)($\mu\text{-}\eta^{1:2:1}$ -3-oxo-1-propen-1,3-diyl)diwolfram (**21**), Dicarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)(μ -hydrido)($\mu\text{-}\eta^{1:4}$ -3-methylen-1,4-pentadien-1-yl)diwolfram (**20**), Carbonyl($\mu\text{-}\eta^{1:2}$ -carbonyl)bis(η^5 -cyclopentadienyl)($\mu\text{-}\eta^{1:2:3}$ -1,5-hexadien-1,4-diyl)-diwolfram (**16**), Dicarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)($\mu\text{-}\eta^{1:2:3}$ -1,5-hexadien-1,4-diyl)diwolfram (**23**), Tetracarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)($\mu\text{-}\eta^{1:2:1}$ -1,4-hexadien-1,6-diyl)diwolfram (**17**) und Dicarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)($\mu\text{-}\eta^{1:2}$ -vinyliden)diwolfram (**11**) gewinnen lassen.

Das relativ schwer lösliche **21** verbleibt zum größten Teil als orangefarbenes Pulver neben anderen unlöslichen Bestandteilen im Bestrahlungsrückstand und wird durch mehrmaliges Extrahieren mit THF herausgelöst. In *n*-Pantan/THF lagert sich **21** bei Raumtemperatur innerhalb einiger Tage nahezu quantitativ in **23** um.



¹H-NMR-Spektren

Die Produkte **8**, **9** der photochemischen Umsetzung von **1** bzw. **2** mit Acetylen unterscheiden sich in den ¹H-NMR-Spektren lediglich durch etwas unterschiedliche chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten. Sie weisen jeweils ein Singulett, ein Doppeldublett und zwei Multipletts mit den relativen Intensitäten 10:2:2:2 auf. Letztere bilden ein AA'MM'XX'-Spinsystem, welches anhand der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten einem $\eta^{1:3:3:1}$ -1,3,5-Hexatrien-1,6-diyl-Liganden zuzuordnen ist. Aus den AA'MM'XX'-Spinsystemen folgt unmittelbar *C*₂-Symmetrie für **8** und **9**. Auffällig ist die Tieffeld-Verschiebung der Doppeldoublets von 1-, 6-H mit δ = 8.38 (**8**) bzw. 8.07 (**9**), offenbar Folge der Koordination von C-1, -6 an beide Zentralmetalle. Die chemischen Verschiebungen von 2-, 5-H und 3-, 4-H liegen dagegen im Bereich zentraler und terminaler η^3 -Enyl-Protonen. Das ¹³C-NMR-Spektrum von **9** unterstützt diese Deutung. Neben dem Cyclopentadienyl- und CO-Signal werden drei Doublets bei δ = 131.3, 96.4 und 59.4 erhalten, die C-1/-6, C-2/-5 und C-3/-4 des 1,3,5-Hexatrien-1,6-diyl-Liganden entsprechen. Die ¹³C-¹H-Kopplungen zwischen 144 und 162 Hz bewegen sich im üblichen Rahmen für olefinische Methingruppen.

12 zeigt bei 200 K in CD₂Cl₂ vier scharfe Singulets bei δ = 4.58, 5.14, 5.22, 6.45 mit relativen Intensitäten von 5:5:5:1. Unter Berücksichtigung des IR-Spektrums sowie aufgrund der chemischen Verschiebungen und Intensitäten sind diese Signale drei chemisch unterschiedlichen η^5 -Cyclopentadienyl- und einem Ethinyl-Liganden in einem dreikernigen Komplex zuzuordnen. Temperaturerhöhung bewirkt eine zunehmende Verbreiterung der η^5 -Cyclopentadienyl-Signale bei δ = 5.14, 5.22, die oberhalb Raumtemperatur koaleszieren. Die Freie Aktivierungsenthalpie der gehinderten Austauschbewegung beträgt $\Delta G_{293}^\ddagger = 38.9 \pm 1.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Im ¹H-NMR-Spektrum des Dicarbonyl-Komplexes **15** treten acht Signale einfacher und zwei Singulets fünfschichtiger Intensität auf. Letztere sind zwei chemisch unterschiedlichen η^5 -Cyclopentadienyl-Liganden zuzuordnen. Die übrigen Signale bilden ein zusammenhängendes Spinsystem. Vier Signale bei δ = -0.20, 4.79, 1.13, 2.36 sind aufgrund ihrer Aufspaltungen für einen in *E*-Position substituierten Allyl-Liganden typisch. Ferner ist eine Vinylen-Gruppe mit Si-

gnalen bei $\delta = 4.51$ und 7.70 zu erkennen. Beide stehen in Spin-Spin-Wechselwirkung mit einer sp^3 -Methylengruppe, die eine geminale Kopplung von 13.0 Hz aufweist. Damit ist für **15** ein $\mu\text{-}\eta^{1:2:3}$ -1,5-Hexadien-1,4-diyl-Ligand, entstanden durch CC-Verknüpfung von 1,3-Butadien mit dem $\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -Acetylen-Liganden, bewiesen.

Für **16** wird ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erhalten, das dem von **15**, abgesehen von etwas unterschiedlichen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten, entspricht. Da auch die IR-Daten beider Komplexe weitgehend übereinstimmen, handelt es sich bei **16** um das Wolfram-Homologe von **15**.

Bei der Photolyse von **2** in Gegenwart von 1,3-Butadien wird neben anderen Verbindungen Komplex **23**, ein Konstitutionsisomeres von **16**, gebildet, welches im Gegensatz zu **16** zwei terminale CO-Liganden enthält. Die zehn $^1\text{H-NMR}$ -Signale entsprechen zwei unterschiedlichen η^5 -Cyclopentadienyl- und einem $\mu\text{-}\eta^{1:2:3}$ -1,5-Hexadien-1,4-diyl-Liganden. Korrespondierende Protonen in den beiden Komplexen haben deutlich unterschiedliche chemische Verschiebungen. Die Differenzen sind für 2-H mit 1.20 , für 4-H mit 3.11 und 5-H mit -1.25 ppm besonders drastisch.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **17** zeigt Singulets zweier η^5 -Cyclopentadienyl-Liganden und acht teilweise komplext aufgespaltene Signale einfacher Intensität, die ein zusammenhängendes Spinsystem bilden. Die Signale bei $\delta = 7.51$, 4.64 entsprechen einer Vinylen-Gruppe, die übrigen einer 2-Buten-1,4-diyl-Einheit, deren freie, *cis*-konfigurierte CC-Doppelbindung Signale bei $\delta = 5.62$, 6.29 aufweist. Die beiden aliphatischen Methylen-Gruppen, zu erkennen an den großen geminalen Kopplungskonstanten von 15.0 und 16.5 Hz, liefern Signale zwischen $\delta = 2.13$ und 3.36 . Damit ist für **17** ein $\eta^{1:2:1}$ -1,4-Hexadien-1,6-diyl-Ligand zu fordern.

Komplex **18** fällt neben **15** bei der Photoreaktion von **1** mit 1,3-Butadien an. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind zwei Singulets fünffacher, fünf Signale einfacher und ein Doppeldublett dreifacher Intensität zu beobachten. Letztere sind über Spin-Spin-Wechselwirkungen miteinander verbunden. Aus den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten ist auf fünf aufeinanderfolgende sp^2 -Methin- und eine Methyl-Gruppe zu schließen. Die Signale bei $\delta = 9.75$, 5.70 , 2.66 entsprechen den drei Methin-Protonen eines *s-cis*-1,3-Metalladiens, die bei $\delta = 5.32$, 5.47 einer freien *cis*-konfigurierten C-C-Doppelbindung. Das Doppeldublett bei $\delta = 1.62$ ist einer Methylgruppe zuzuordnen. In **18** sind somit zwei unterschiedliche η^5 -Cyclopentadienyl- und ein $\mu\text{-}\eta^{1:3}$ -2,4-Hexadien-1-yliden-Ligand enthalten.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Komplex **18a** gleicht weitgehend dem von **18**. Neben den Singulets zweier η^5 -Cyclopentadienyl-Liganden treten die Signale eines $\mu\text{-}\eta^{1:3}$ -5-Methyl-2,4-hexadien-1-yliden-Liganden auf.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Hydrido-Komplexes **20** weist zehn einfach strukturierte Signale auf. Zwei Singulets entsprechen η^5 -Cyclopentadienyl-Liganden. Ein Dublett (2.5 Hz) bei $\delta = -16.51$ mit ^{183}W -Satelliten (46.8, 56.0 Hz) zeigt einen verbrückenden Hydrido-Liganden an. Die weiteren sieben Signale bilden drei getrennte Spinsysteme mit drei, zwei und zwei Protonen. Drei Signale entsprechen einer

freien Vinyl-Gruppe, ein AB-System bei $\delta = 4.55$ und 4.80 (6.2 Hz) einer $\eta^{1:2}$ -Vinylen-, das andere bei 1.37 , 2.07 (3.5 Hz) einer koordinierten sp^2 -Methylen-Einheit. Das Signal bei $\delta = 4.80$ ist durch Spin-Spin-Wechselwirkung mit dem Hydrido-Liganden zusätzlich aufgespalten (2.5 Hz). Aus den drei Spinsystemen ist unter Berücksichtigung der Ausgangsverbindungen für **20** ein $\mu\text{-}\eta^{1:4}$ -3-Methylen-1,4-pentadien-1-yl-Ligand zu fordern.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **21** zeigt neun Signale mit den relativen Intensitäten $2:1:1:1:5:1:5:1:1$. Neben den Singulets zweier unterschiedlicher η^5 -Cyclopentadienyl-Liganden erscheinen vier Doppeldoublets einfacher Intensität zwischen $\delta = 1.48$ und 3.25 , von denen zwei bei $\delta = 1.48$ übereinanderliegen, und zwei Multipletts bei $\delta = 4.35$ und 4.91 . Diese entsprechen einem $\eta^4\text{-s-cis}$ -1,3-Butadien-Liganden. Bei tiefstem Feld tritt ein AB-System ($J = 9.25$ Hz) auf, das einer Vinylen-Gruppierung zuzuordnen ist. **21** besitzt im IR-Spektrum eine Absorption bei 1672 cm^{-1} , die einer Keto-Funktion entspricht. Vinylen- und Keto-Gruppe werden einem $\mu\text{-}\eta^{1:3}$ -3-Oxo-1-propen-1,3-diyl-Liganden zugeordnet. Die Tieffeldverschiebung des Vinylen-Signals bei $\delta = 7.59$ wäre mit der Nachbarschaft der Keto-Funktion in Einklang.

Komplex **11**, ein Nebenprodukt der Umsetzung von **2** mit 1,3-Butadien, entsteht formal durch Abspaltung zweier CO-Liganden aus **2**. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum besteht aus zwei Singulets und zwei Doublets mit doppelten ^{183}W -Satelliten pro Linie (8.5, 3.0 ; 4.2 , 1.5 Hz), die relativen Intensitäten der Signale betragen $5:5:1:1$. Die beiden Singulets sind zwei unterschiedlichen η^5 -Cyclopentadienyl-Liganden zuzuordnen. Die chemischen Verschiebungen des AB-Systems liegen mit $\delta = 2.82$ und 3.35 (C_7D_8) im Bereich koordinierter Olefine, die geminale Kopplungskonstante ist mit 17.0 Hz für eine sp^2 -Methylengruppe ungewöhnlich groß. Die ^{183}W - ^1H -Kopplungen zeigen unterschiedliche chemische Umgebungen der Methylenprotonen an und lassen sich mit einem verbrückenden $\mu\text{-}\eta^{1:2}$ -Vinylen-Liganden vereinbaren.

Kristall- und Molekülstrukturen von $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{1:2:3}\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (15) und $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (18)

Komplex **15** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Abb. 1 zeigt eine Projektion des Komplexes, Tab. 1 enthält die Ortskoordinaten der Nichtwasserstoffatome. Der zweikernige Komplex enthält ein cisoides $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ -Fragment mit einem Mo1 – Mo2-Abstand von $299.2(1)$ pm, der im Bereich von Mo-Mo-Einfachbindungen liegt. So wird die Mo – Mo-Bindungslänge in **1** mit 298 pm^[15], in $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-C}_8\text{H}_{10})]$ mit 298.6 pm^[18] gefunden. Die Entfernung der beiden Mo-Atome von den Ringebenen sind mit 199.1 und 203.1 pm nahezu gleich, der Torsionswinkel M1 – Mo1 – Mo2 – M2 (M1, M2 Schwerpunkte der Cyclopentadienyl-Liganden an Mo1 bzw. Mo2) beträgt -3.4° .

Die $\mu\text{-}\eta^{1:2:3}$ -1,5-Hexadien-1,4-diyl-Brücke, entstanden durch CC-Verknüpfung von Acetylen-Ligand und 1,3-Butadien, ist über C1 und C4 – C6 an Mo1 sowie über C1 und C2 an Mo2 koordiniert. Weiterhin sind an Mo2 ein termi-

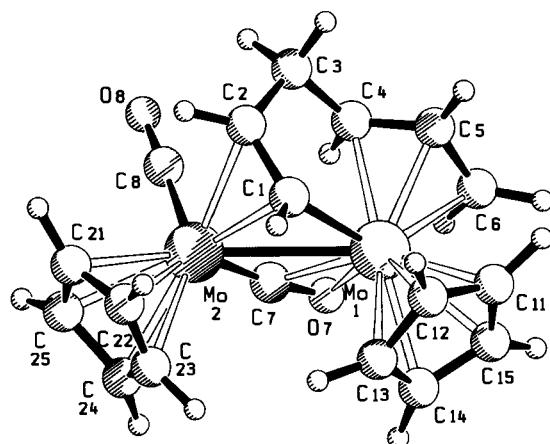


Abb. 1. SCHAKAL-Projektion von Carbonyl- μ - $\eta^{1:2}$ -carbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)(μ - $\eta^{1:2:3}$ -1,5-hexadien-1,4-diyl)dimolybdän (15). Die H-Atom-Lagen sind berechnet und sollen die räumlichen Verhältnisse im Komplex verdeutlichen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Mo1–Mo2 299.2(1), Mo1–C1 212.5(13), Mo1–C4 228.7(8), Mo1–C5 221.2(9), Mo1–C6 223.4(13), Mo1–C7 221.3(8), Mo1–O7 234.0(7), Mo2–C1 217.8(8), Mo2–C2 236.6(9), Mo2–C7 185.3(13), Mo2–C8 186.6(9); M1–Mo1–Mo2 118.9(6), M2–Mo2–Mo1 135.1(6), Mo2–C7–O7 173.1(14), Mo2–C8–O8 177.1(16)

Tab. 1. Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoff-Atome von Carbonyl- μ - $\eta^{1:2}$ -carbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)(μ - $\eta^{1:2:3}$ -1,5-hexadien-1,4-diyl)dimolybdän (15)

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B_{eq}</i>
Mo1	0.6893(1)	0.4311(1)	0.2699(1)	2.9(1)
Mo2	0.8300(1)	0.6383(1)	0.3883(1)	3.1(1)
O7	0.8101(6)	0.2756(10)	0.3537(6)	5.1(2)
O8	0.7920(7)	0.5543(12)	0.5918(6)	6.4(3)
C1	0.6846(8)	0.6740(13)	0.3149(7)	2.5(3)
C2	0.6642(8)	0.7090(13)	0.4076(8)	3.0(3)
C3	0.6021(8)	0.5867(14)	0.4530(8)	3.5(3)
C4	0.6176(8)	0.4273(14)	0.4094(8)	3.4(3)
C5	0.5533(8)	0.3690(15)	0.3371(8)	4.1(3)
C6	0.5896(9)	0.2263(15)	0.2977(9)	4.8(3)
C7	0.8245(8)	0.4188(13)	0.3674(8)	4.0(3)
C8	0.8045(8)	0.5895(14)	0.5116(9)	4.4(3)
C11	0.6051(9)	0.4200(16)	0.1231(9)	5.3(4)
C12	0.6494(9)	0.5616(16)	0.1280(8)	4.8(3)
C13	0.7510(9)	0.5432(18)	0.1388(8)	5.3(4)
C14	0.7676(9)	0.3792(17)	0.1360(8)	5.9(4)
C15	0.6773(11)	0.3029(16)	0.1271(9)	6.2(4)
C21	0.9104(10)	0.8807(19)	0.4157(10)	7.8(4)
C22	0.8868(10)	0.8810(16)	0.3252(11)	7.1(4)
C23	0.9328(10)	0.7695(19)	0.2888(10)	7.2(4)
C24	0.9891(10)	0.6806(16)	0.3469(13)	8.9(5)
C25	0.9798(10)	0.7581(20)	0.4350(10)	8.8(4)

naler und ein verbrückender CO-Ligand gebunden. Letzterer ist „side-on“ an Mo1 koordiniert. Der Bindungswinkel Mo2–C7–O7 beträgt 173.1° und ist damit nur geringfügig kleiner als der entsprechende Winkel in $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO})(\text{CO})_2(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_{10})]$ ^[20] mit 175.7°. Etwas größer ist die Differenz der Abstände Mo1–C7 [221.3(8)] und Mo1–O7 [234(7) pm]. Nahezu gleich lang sind Mo2–C7 [185.3(13)] und Mo2–C8 [186.6(9) pm].

Formal verfügen beide Metallzentren über 17 Elektronen, was eine Mo–Mo-Einfachbindung nahelegt, die auch mit dem Mo1–Mo2-Abstand im Einklang ist.

Die CC-Bindungslängen des $\mu\text{-}\eta^{1:2:3}\text{-1,5-Hexadien-1,4-diyl-Brückenliganden}$ liegen bei 150 [C2–C3, C3–C4] und

140 pm [C1–C2, C4–C5, C5–C6], d. h. im typischen Bereich von CC-Einfach- und koordinierten CC-Doppelbindungen. C1 weist zu Mo1 und Mo2 vergleichbare Bindungslängen [212.5(10), 217.8(9) pm] auf. Deutlich länger ist mit 236.7(10) pm der Abstand Mo2–C2. Die Abstände von Mo1 zu den Enyl-C-Atomen C4–C6 liegen im erwarteten Bereich.

Der Torsionswinkel M1–Mo1–M3–C5 (M3 Schwerpunkt von C4–C6 von –54.7°) zeigt, daß das η^3 -Enylsystem relativ zum Cyclopentadienyl-Liganden weder in der *u*- noch in der *o*-Konformation orientiert ist.

$[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (18) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Abb. 2 zeigt eine Projektion des Komplexes, Tab. 2 enthält die Ortskoordinaten der Nichtwasserstoffatome. Der zweikernige Komplex besitzt wie 15 ein cisoides $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4]$ -Gerüst. Der Bindungsabstand Mo1–Mo2 ist mit 309.6(1) pm deutlich länger als in 15, stimmt aber fast mit dem Metall-Metall-Abstand im $\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-Vinyl-Komplex } [\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-C}_2\text{H}_3)(\text{CF}_3\text{COO})]$ (308.5 pm)^[21] überein. Die Entfernung der beiden Mo-Atome von den Ringebenen sind mit 199.0(4) und 203.7(6) pm nahezu gleich, der Torsionswinkel M1–Mo1–Mo2–M2 beträgt 9.6°.

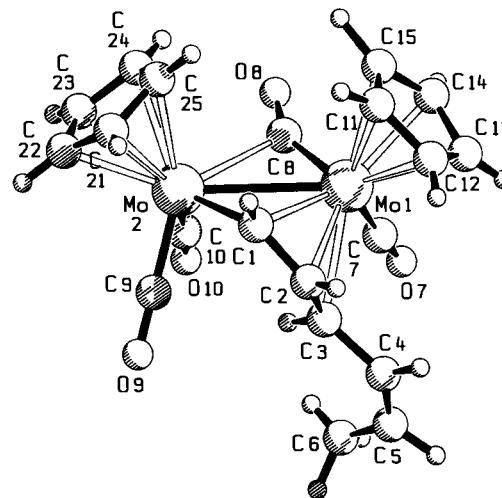


Abb. 2. SCHAKAL-Projektion von Tetracarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)(μ - $\eta^{1:3}$ -E,Z-2,4-hexadien-1-yliden)dimolybdän (18). Die H-Atom-Lagen sind berechnet und sollen die räumlichen Verhältnisse im Komplex verdeutlichen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Mo1–Mo2 309.6(1), Mo1–C1 225.0(5), Mo1–C2 227.7(4), Mo1–C3 247.0(4), Mo1–C8 197.7(3), Mo1–M1 199.0(4), Mo2–C1 211.6(3), Mo2–C8 249.9(4), Mo2–M2 203.7(6), M1–M1–Mo2 132.6(3), M2–Mo2–Mo1 126.2(3), Mo1–C8–O8 151.7(6), Mo2–C8–O8 121.0(5)

Die $\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-2,4-Hexadien-1,1-diyl-Brücke}$ ist durch CC-Verknüpfung von Acetylen-Ligand und 1,3-Butadien mit nachfolgender 1,4-H-Verschiebung entstanden. Sie ist über C1–C3 an Mo1 und über C1 an Mo2 koordiniert. Ein CO-Ligand verbrückt unsymmetrisch die beiden Metall-Zentren, mit Mo1–C8 197.7(3), Mo2–C8 249.9(4) pm und Mo1–C8–O8 151.7(3)°.

Damit verfügen Mo1 und Mo2 formal über 17 Elektronen. Die unsymmetrische CO-Brücke legt einen gewissen Donor-Charakter der Bindung von Mo1 nach Mo2 nahe.

Photoreaktion von (μ - $\eta^{2:2}$ -Acetylen)tetracarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän und -wolfram

Tab. 2. Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoff-Atome von Tetracarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)-(μ - $\eta^{1:3}$ -E,Z-2,4-hexadien-1-yliden)dimolybdän (18)

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{eq}
Mo1	-0.0087(1)	0.2557(1)	0.3161(1)	2.4(1)
Mo2	0.0734(1)	0.3843(1)	0.1732(1)	2.0(1)
O7	-0.3801(4)	0.2798(3)	0.3223(3)	6.1(1)
O8	-0.1755(5)	0.2254(2)	0.1148(2)	5.2(1)
O9	0.0435(5)	0.5598(2)	0.2617(3)	5.6(1)
O10	-0.2931(4)	0.4380(3)	0.1278(3)	5.2(1)
C1	0.1775(6)	0.3585(3)	0.3129(3)	2.9(1)
C2	0.1154(6)	0.3696(3)	0.3949(3)	3.2(1)
C3	-0.0490(6)	0.3904(4)	0.3932(3)	3.3(1)
C4	-0.1173(7)	0.3945(4)	0.4786(3)	4.3(1)
C5	-0.2529(7)	0.4334(4)	0.4872(4)	5.1(2)
C6	-0.3638(8)	0.4813(5)	0.4146(4)	6.9(2)
C7	-0.2420(6)	0.2735(3)	0.3202(3)	3.7(1)
C8	-0.1002(6)	0.2567(3)	0.1821(3)	3.5(1)
C9	0.0569(6)	0.4930(3)	0.2291(3)	3.6(1)
C10	-0.1562(6)	0.4154(3)	0.1439(3)	3.5(1)
C11	0.2141(7)	0.1626(4)	0.3470(4)	4.5(1)
C12	0.1515(8)	0.1706(4)	0.4276(4)	5.0(2)
C13	-0.0106(7)	0.1393(4)	0.4091(4)	5.2(1)
C14	-0.0434(7)	0.1128(4)	0.3166(4)	4.9(2)
C15	0.0946(7)	0.1266(3)	0.2798(4)	4.5(1)
C21	0.3342(7)	0.3831(5)	0.1349(4)	6.6(2)
C22	0.2393(7)	0.4352(4)	0.0742(4)	5.0(1)
C23	0.1195(6)	0.3885(4)	0.0205(3)	4.6(1)
C24	0.1403(7)	0.3072(4)	0.0485(4)	5.7(2)
C25	0.2735(7)	0.3030(4)	0.1199(4)	6.9(2)

Das Fragment Mo2—C1—C2—C3 ist als 1,3-Metalladien zu beschreiben. In 3E-Position befindet sich eine 1-Propen-1-yl-Gruppe, so daß in **18** letztlich eine E,Z-1,3,5-Metallaheptatrien-Einheit vorliegt.

Die Abstände Mo1—C1 225.0(5) und Mo2—C1 211.6(3) pm sind deutlich verschieden und implizieren für Mo2—C1 eine partielle Doppelbindung. C1—C2 139.6(6) und C2—C3 139.9(8) pm unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Der Abstand C4—C5 mit 130.8(9) pm entspricht einer freien CC-Doppelbindung, C3—C4 mit 147.4(6) und C5—C6 mit 148.1(7) pm liegen im Bereich von CC-Einfachbindungen.

Der Torsionswinkel Mo2—C1—C2—C3 von 10.6° und der Bindungswinkel Mo2—C1—C2 von 131.4° zeigen die Abweichungen von der idealen 1,3-Metalladien-Geometrie an.

Die Kohlenstoffatome C3—C6 liegen in einer Ebene, der Diederwinkel zwischen dieser und der 1,3-Metalladien-Ebene beträgt 161.3°.

Bei einem Vergleich von **18** mit $[W_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-CHCHCHCH}_3)]$ und $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-CHCHC(CH}_3)_2)]^{[22,23]}$ sind enge strukturelle Parallelen unübersehbar.

Die Bindungsverhältnisse an Mo1 erinnern auch an den 1,3-Butadien-Komplex $[\text{Mo}\{\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)\}_2(\text{CO})\text{CH}_3(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]^{[19,24]}$ mit verzerrt quadratisch-pyramidaler Koordinationssphäre.

Diskussion

Bei den photochemischen Umsetzungen der Acetylen-Verbindungen **1** und **2** mit Acetylen fallen als Hauptprodukte die rotorangen Komplexe $[\text{M}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu$

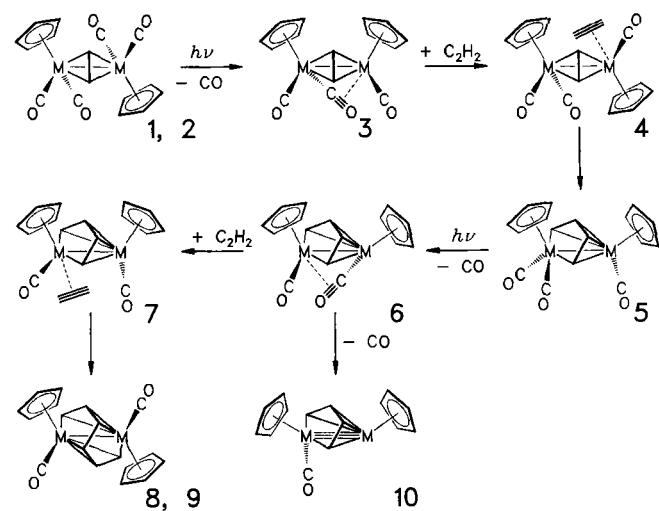
$\eta^{1:3:3:1}\text{-1,3,5-hexatrien-1,6-diyl})]$ [$\text{M} = \text{Mo}$ (**8**), W (**9**)] an. Dies sind die Stammverbindungen der sogenannten „Fly-over“-Komplexe, deren substituierte Vertreter thermisch aus $[\text{Cr}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4]^{[13]}$ oder $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4]^{[14]}$ bei der Reaktion mit 2-Butin, Diphenylacetylen oder Acetylendicarbonsäureestern bzw. durch Reduktion aus $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NCCH}_3)\{\eta^2\text{-C}_2(\text{CH}_3)_2\}_2]\text{BF}_4^{[25]}$ entstehen. Vergleichbare Wolfram-Cobalt-Komplexe enthalten Liganden, die sich aus zwei $\text{C}_2(\text{CF}_3)_2$ -Einheiten aufbauen^[26].

Während photochemisch an **1** oder **2** mit Acetylen bevorzugt „Fly-over“-Liganden mit einer Kettenlänge von sechs C-Atomen entstehen, werden bei thermischen Reaktionen in Abhängigkeit vom Metall und den Substituenten am Alkin auch kürzere und längere Ketten erhalten^[13–15,27–29]. Bei der Umsetzung von $[\text{Cr}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4]$ mit Alkinen bleibt die Kettenlänge auf vier C-Atome beschränkt^[13], ein „Fly-over“-Chrom-Komplex mit C_8H_8 -Ligand kann jedoch durch Umsetzung von Chromocen mit Dinatrium-cyclooctatetraenid durch Ringöffnung erhalten werden^[30].

8 und **9** stellen die Hauptprodukte der Umsetzung von **1** bzw. **2** mit Acetylen dar. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung werden zusätzlich geringe Mengen anderer Produkte erhalten. Diese erlauben jedoch nur eine IR-spektroskopische Charakterisierung. Eine Fraktion aus dem Reaktionsgemisch von **1** weist eine vCO-Bande bei 1730 cm^{-1} auf. Da auch $[\text{Cr}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})(\mu\text{-}\eta^{1:4:1}\text{-C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4)]^{[13]}$ und $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})(\mu\text{-}\eta^{1:4:1}\text{-C}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_4)]^{[31]}$ eine Bande in diesem Bereich zeigen, liegt die Annahme nahe, daß diese Fraktion $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})(\mu\text{-}\eta^{1:4:1}\text{-C}_4\text{H}_4)]$ (**10**) enthält.

Die Entstehung von **8** bzw. **9** sollte primär durch lichtinduzierte CO-Abspaltung aus **1** bzw. **2** über $[\text{M}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-C}_2\text{H}_2)]$ (**3**) und das η^2 -Acetylen-Addukt **4** erfolgen. Durch Insertion von Acetylen in eine M—C-Bindung der zentralen M_2C_2 -Einheit könnte der 2,4-Metallacyclopentadien-Komplex $[\text{M}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3(\mu\text{-}\eta^{1:4:1}\text{-C}_4\text{H}_4)]$ (**5**) resultieren. Auch Bis(μ - $\eta^{2:2}$ -alkin)-Komplexe, die für die Alkin-Oligomerisierung an Chrom- und Molybdän postuliert werden^[13,14], sind als Intermediate nicht auszu-

Schem. 1



schließen. Einkernige Verbindungen dieses Typs sind bekannt^[26].

Durch Abspaltung zweier CO-Liganden entsteht aus **5** das IR-spektroskopisch nachgewiesene Nebenprodukt **10** mit Mo–Mo-Dreifachbindung.

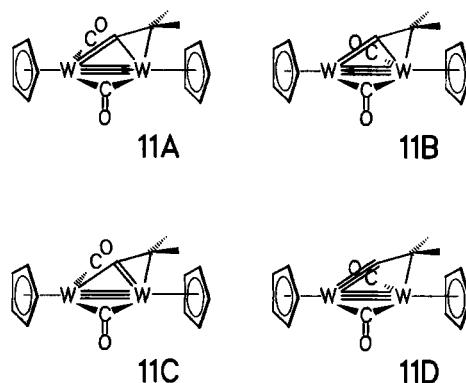
Bevorzugt dürfte **5** unter Substitution eines CO-Liganden durch Acetylen über **6** zu **7** reagieren. Die Insertion des Acetylen-Liganden in eine M–C-Bindung liefert nach Umlagerung **8** bzw. **9**. Bei dem anzunehmenden zweistufigen Aufbau der C₆-Ketten in **8** und **9** ist die koordinative Absättigung der Intermediate und Nebenprodukte mit terminalen, halbverbrückenden und $\mu\text{-}\eta^{1:2}$ -CO-Liganden denkbar. Die 18-Elektronen-Regel wird durch Ausbildung von Metall–Metall-Bindungen unterschiedlicher Ordnung erfüllt.

Der Dicarbonyl-Komplex $[\text{W}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CCH}_2)]$ (**11**), der als Nebenprodukt bei der photochemischen Umsetzung von **2** mit 1,3-Butadien anfällt, enthält einen terminalen und einen verbrückenden Carbonyl-Liganden (1955 s, 1722 m cm⁻¹). Im ¹H-NMR-Spektrum beweisen zwei Cyclopentadienyl-Singulets und ein AB-System mit einer Kopplung von 17.0 Hz einen unsymmetrischen Bau. Das AB-System ist aufgrund dieser großen Kopplungskonstanten einer Methylengruppe zuzuordnen, die für einen Vinyliden- oder Ethylidinyl-Liganden, entstanden durch 1,2-H-Verschiebung am Acetylen, spricht. Die beiden Methylenprotonen zeigen je zwei unterschiedliche ¹⁸³W-¹H-Kopplungen. Die Spin-Spin-Wechselwirkung mit beiden Wolframzentren ist für das Tieffeld-Signal größer (3.0, 8.0 Hz) als für das Hochfeld-Signal (1.5, 4.2 Hz). Da bislang keine ausreichende Substanzmenge zur Aufnahme eines ¹³C-NMR-Spektrums isoliert werden konnte, basieren die Konstitutions-Vorschläge (**11A**–**D**) lediglich auf ¹H-NMR- und IR-spektroskopischen Daten.

Den Vorschlägen wird ein $[\text{W}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2]$ -Fragment mit einem terminalen und einem verbrückenden CO-Liganden zugrundegelegt. Somit besitzen die W-Atome 14 bzw. 12 Elektronen, was einen C₂H₂-Ligand nahelegt, der als 1+3-Elektronendonator fungiert. Insgesamt enthält der Komplex 30 Valenzelektronen und mithin eine W–W-Dreifachbindung.

Der Vinyliden-Ligand kann entweder als 2+2- oder als 1+3-Elektronendonator an die beiden Metallzentren koor-

Schema 2



diniert sein. Im erstgenannten Fall ist ein koordinativer Charakter für die W–W-Bindung zu fordern (**11A**, **11B**). Als 1+3-Elektronendonator fungiert er im Strukturvorschlag **11C**. Schließlich ist noch ein $\mu\text{-}\eta^{1:1}$ -Ethyldinyl-Ligand (**11D**) in Erwägung zu ziehen. Alle Vorschläge sind mit den ¹H-NMR-Daten verträglich.

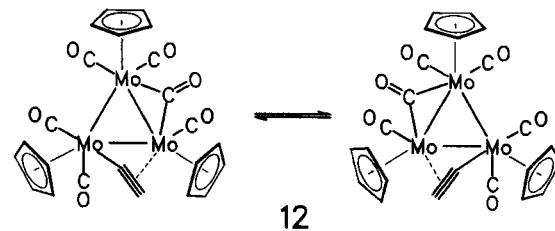
Die photochemische Umsetzung von $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2(\text{CO})_4]$ mit Acetylen führt zu dem Vinyliden-Komplex $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CCH}_2)]$ ^[32]. Die chemischen Verschiebungen der Protonen bei $\delta = 2.37$ und 2.84 und die ²J-Kopplung von 14.0 Hz sind mit den spektroskopischen Daten von **11** vergleichbar. Die Röntgen-Strukturanalyse des μ -Vinyliden-Komplexes $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4\{\mu\text{-C=C(C}_6\text{H}_5\text{)(CH}_2\text{)}_4\text{OMe}\}]$ ^[33] zeigt Bindungslängen und -winkel, die für Bindungsverhältnisse wie in **11C** sprechen.

Der Dreikernkomplex $[\text{Mo}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-}\eta^{1:2}\text{-C}_2\text{H})]$ (**12**) wird als Nebenprodukt bei der Photoreaktion von **1** mit Acetylen oder 1,3-Butadien in olivgrünen Kristallen erhalten. Im vCO-Bereich sind vier Banden terminaler und eine Bande eines verbrückenden CO-Liganden zu erkennen. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum folgen für **12** drei chemisch verschiedene Cyclopentadienyl- und ein Ethinyl-Ligand. An dem Zusammenfallen zweier Cyclopentadienyl-Signale bei höheren Temperaturen ist eine gehinderte Ligandenbewegung ersichtlich.

Ein mit **12** vergleichbarer, zweikerniger $\mu\text{-}\eta^{1:2}$ -Ethinyl-Komplex wird photochemisch aus $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ und Acetylen gebildet^[19,34]. Diesem ist $\text{Li}[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4\{\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-C}_2\text{(C}_6\text{H}_5\text{)}\}]$, welches bei der Umsetzung von $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4]$ mit Lithium-phenylacetylid entsteht^[33], zur Seite zu stellen. Dreikernige μ -Ethinyl-Komplexe der 6. Gruppe sind durch thermische Umsetzung einkerniger Molybdän- und Wolfram-Carbin-Komplexen mit $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Fe}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{11}]$ zugänglich^[35].

Wird für **12** ein cyclischer Bau und ein $\mu\text{-}\eta^{1:2}$ -Ethinyl-Ligand angenommen, so ergibt sich für den 48-Valenzelektronen-Komplex ein Konstitutionsvorschlag, der das temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektrum erklärt. Dieses wäre primär auf einen $\sigma\text{-}\pi$ -Bindungswechsel des $\mu\text{-}\eta^{1:2}$ -Ethinyl-Liganden zwischen zwei Metallzentren zurückzuführen. Gleichzeitig erfolgt ein Bindungswechsel zwischen dem CO-Brückenliganden und einem terminalen CO-Liganden. Eine ähnliche Dynamik wurde an $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{H})(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-C}_2\text{H})]$ ^[36] beobachtet.

Schema 3



Die Aktivierungsbarriere der gehinderten Ligandbewegung wurde mit $\Delta G_{298}^\ddagger = 38.9 \text{ kJ/mol}$ bestimmt. Die gehinderten Bewegungen der Ethinyl-Liganden in $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-C}_2\text{H})]$ sind daher wahrscheinlich sehr langsam.

$\text{H})(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-C}_2\text{H})]$ und $\text{Li}[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4\{\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\}]$ besitzen deutlich höhere freie Aktivierungsenergien als **12**.

Die photochemischen Umsetzungen der Acetylen-Komplexe **1** oder **2** mit 1,3-Butadien führen zu zweikernigen Komplexen, in denen das Dien mit dem Acetylen-Ligand zu Hexadienyl-Liganden verknüpft ist. Mehrheitlich enthalten diese eine $\mu\text{-}\eta^{1:2}$ -Vinylen-Gruppierung. Vergleichbare Bindungsverhältnisse werden für $\mu\text{-}\eta^{1:2}$ -Olefinsyl-Liganden in $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-olefinyl})]$, den Hauptprodukten der Photoreaktion von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen, beobachtet^[19,37–40]. Auch Molybdän-Komplexe mit $\mu\text{-}\eta^{1:2}$ -Vinyl-Brücken sind bekannt^[21,41,42].

Im Hauptprodukt der Umsetzung von **1** mit 1,3-Butadien, $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^{1:2:3}\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (**15**) wurde ein solches Strukturelement neben einer $\mu\text{-}\eta^{1:2}$ -Carbonylgruppe röntgenstrukturanalytisch abgesichert. Da die IR- und ¹H-NMR-spektroskopischen Daten dieses Komplexes leicht mit der Molekülstruktur korreliert werden können, bieten sie sich als Basis zur Konstitutionsermittlung verwandter Komplexe an.

Im IR-Spektrum zeigt **15** eine Bande bei 1898 cm^{-1} , die zweifelsfrei einer terminalen CO-Gruppe zuzuordnen ist. Dagegen ist die zweite Carbonyl-Schwingung bei 1630 cm^{-1} mit drei Bindungstypen vereinbar. Nicht nur Acylgruppen, sondern auch $\mu\text{-CO}$ - oder $\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO}$ -Liganden können in diesem Bereich absorbieren.

Das ¹H-NMR-Spektrum des Kohlenwasserstoff-Liganden von **15** zeigt die charakteristischen Signale einer *E*-monosubstituierten η^3 -Enyl-Gruppe, die sich mit denen von $[\text{Mn}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-C}_4\text{H}_6)]$ ^[19,43,44] und anderen Enyl-Komplexen vergleichen lassen. Ungewöhnlich ist lediglich die starke Hochfeldverschiebung des 4-H-Signals. Weiterhin erkennt man die Signale der $\mu\text{-}\eta^{1:2}$ -Vinylen-Gruppe. η^3 -Enyl- und $\mu\text{-}\eta^{1:2}$ -Vinylen-Einheit sind über eine aliphatische Methylengruppe verbunden. Der Ligand ist mithin durch terminale C–C-Verknüpfung von Acetylen-Ligand und 1,3-Butadien entstanden. Vergleichbare Dien-Alkin-Verknüpfungen wurden bereits für Zirconium- und zweikernige Eisen-, Ruthenium- und Molybdän-Komplexe beschrieben^[45–47].

Komplexe mit $\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO}$ -Liganden sind recht selten. Das erste Beispiel war $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{-PPH}_2)]$ ^[48,49]. Inzwischen sind weitere homo- sowie einige heteronukleare Verbindungen mit $\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO}$ -Liganden, wie $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}]$ ^[50], isoliert worden.

$[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO})(\eta^4\text{-1,3-dien})]$ [$1,3\text{-dien} = 1,3\text{-Butadien, 2-Methyl-1,3-butadien, (E)-1,3-Pentadien und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien}$]^[19,20] sowie auch **15** leiten sich vom in einer Matrix IR-spektroskopisch charakterisierten $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO})]$ ^[51] ab. Anstelle von zwei bzw. drei CO-Liganden ist ein ungesättigter Kohlenwasserstoff als 4- bzw. 6-Elektronendonator an ein oder beide Metallzentren koordiniert.

Es ist bemerkenswert, daß sich die ¹³C-chemischen Verschiebungen terminaler CO- und $\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO}$ -Liganden praktisch nicht unterscheiden. **15** zeigt CO-Signale bei $\delta = 234.3$ und 235.5, die lediglich um 1.2 ppm gegeneinander verschoben sind. Eine sichere Zuordnung zu den beiden recht unterschiedlichen CO-Liganden ist daher unmöglich.

Spektroskopisch kann **16** leicht als das Wolfram-Homologe von **15** erkannt werden. Im IR-Spektrum wird neben der terminalen CO-Gruppe der $\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO}$ -Ligand bei noch niedrigeren Wellenzahlen (1595 cm^{-1}) als in **15** gefunden, was auch an den Komplexen $[\text{M}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO})(\eta^4\text{-1,3-dien})]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$) beobachtet wird^[19,20]. Die ¹H-NMR-Signale des 1,5-Hexadien-1,4-diyl-Liganden von **16** und **15** zeigen lediglich etwas unterschiedliche chemische Verschiebungen.

Ein weiteres Produkt der Umsetzung von **1** mit 1,3-Butadien ist $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-E,Z-2,3-hexadien-1-yliden})]$ (**18**). Die IR- und ¹H-NMR-spektroskopischen Daten korrelieren widerspruchlos mit der röntgenographisch ermittelten Molekülstruktur. Mit Isopren als Dien-Komponente reagiert **1** zu $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-E-5-methyl-2,3-hexadien-1-yliden})]$ (**18a**). Anzahl und Lage der vCO-Banden von **18** und **18a** stimmen überein, was für ihre strukturelle Verwandtschaft spricht. Auch die ¹H-NMR-Spektren von **18** und **18a** unterscheiden sich lediglich substituentenbedingt. Die zusätzliche Methylgruppe von **18a** befindet sich in 5-Stellung. Die C–C-Verknüpfung zwischen Acetylen-Ligand und Isopren verläuft offenbar regiospezifisch.

18 und **18a** gehören zur Gruppe zweikerner Komplexe mit substituierten $\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-2-Propen-1-yliden-Brückenliganden}$ wie $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4\{\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-CHCHC(CH}_3)_2\}]$ ^[23], $[\text{Ru}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-CHCHCHCHC(CH}_3)_2\}]$ ^[52] sowie mit $[\text{W}_2(\text{CO})_5\{\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-CHCHC(CH}_3)_2\}]$ ^[53,54]. Der räumliche Aufbau dieser Komplexe läßt eine 1,3-Metalladien-Einheit erkennen, an die das zweite Metallatom ähnlich wie in $\eta^4\text{-1,3-Butadien-Komplexen}$ koordiniert ist.

In **18** ist der Mo1–C1-Bindung Doppelbindungscharakter zuzusprechen. Am Torsionswinkel Mo1–C1–C2–C3 mit 11.6° ist eine merkliche Abweichung des Metalladiens von der planaren Anordnung zu erkennen.

Komplexe mit unsubstituierten und substituierten $\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-2-Propen-1-yliden-Liganden}$ sind auf vielfältige Weise zugänglich, was die hohe Bildungstendenz der $\text{M}_2(\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-CHCHCH}_2)$ -Einheit unterstreicht. Beispiele sind die thermischen Reaktionen von 3,3-Dimethyl-1-cyclopropen mit $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4]$ ^[22,23] bzw. $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CHCHC}_2\text{H}_5)]$ ^[55,56], die Umsetzung von $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{CH}_3)\text{-OCH}_3\}]$ mit Methylolithium und nachfolgender Protonierung sowie CO-Abspaltung^[57–59].

Auch die thermische oder photochemische Verknüpfung von Acetylen-Derivaten an $[\text{M}_2(\eta^5\text{-L})_2(\text{CO})_4]$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo}; \text{L} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_9\text{H}_7$)^[13,14], $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NCCH}_3)\{\eta^2\text{-C}_2\text{(CH}_3)_2\}_2]\text{BF}_4$ ^[25] oder $[\text{M}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CR}_2)]$ ($\text{M} = \text{Fe, Ru}; \text{R} = \text{H, CH}_3$)^[60,61,52,62,63] führt zu Komplexen dieses Typs. Weiterhin reagieren μ -Carbin-Komplexe wie $[\text{Ru}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CCH}_3)]\text{BF}_4$ mit Ethylen oder Propen zu 1,3-Metalladien-Komplexen^[64].

Photochemisch sind 1,3-Metalladien-Komplexe aus $[\text{W}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_4]$ und 1,3-Butadien^[19,65] sowie aus $[\text{Ru}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})(\mu\text{-CO})_2(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)]$ ^[66] zugänglich. Deren Entstehung wird mit einer 1,4-H-Verschiebung über eine Hydrido-Zwischenstufe erklärt.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches der Umsetzung von **2** mit 1,3-Butadien bleibt $[\text{W}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{1:2:1}\text{-C}_2\text{H}_2\text{CO})(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$ (**21**) als schwerlösliches Kristallpulver zurück. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten die Signale eines *s-cis*-1,3-Butadien-Liganden und einer Vinylen-Gruppierung auf, die unter Berücksichtigung der IR-Bande bei 1672 cm^{-1} einem Oxopropen-1,3-diyl-Liganden zugeordnet wird. In Lösung lagert sich **21** allmählich in **23** um.

Zweikernige Oxopropen-1,3-diyl-Komplexe des Eisens, Rutheniums, Cobalts und Rhodiums, meist als Alkenylketon-Komplexe bezeichnet^[67–72], haben vergleichbare spektroskopische Daten.

Für den *s-cis*-1,3-Butadien-Liganden ist sowohl eine η^4 -als auch eine $\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -Koordination denkbar. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen des *s-cis*-1,3-Butadien-Liganden von **21** mit denen in $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO})(\eta^4\text{-dien})]$ und $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-C}_4\text{H}_6)]$ ^[19, 20] spricht eher für die η^4 -Koordination.

An **21** ist ersichtlich, daß neben der Substitution von CO-Liganden in **1** bzw. **2** durch Butadien, eine Voraussetzung für die C–C-Verknüpfung mit dem Acetylen-Liganden, auch eine CO-Insertion in eine M–C-Bindung möglich ist. CO-Insertionsprodukte treten häufig bei der Umsetzung von Übergangsmetall-Carbonylen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen auf^[73–78].

Bei den Umsetzungen von **1** oder **2** mit 1,3-Butadien ist $[\text{W}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^{1:4}\text{-3-methylen-1,4-pentadien-1-yl})]$ (**20**) das einzige Produkt, in dem die Verknüpfung des Acetylen-Liganden an C-2 des 1,3-Butadiens mit nachfolgender H-Übertragung auf die Wolframzentren erfolgt. Ein Komplex mit vergleichbaren Bindungsverhältnissen entsteht bei der Photoreaktion von $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CO})_4]$ mit 1,3-Cycloheptadien^[19, 79].

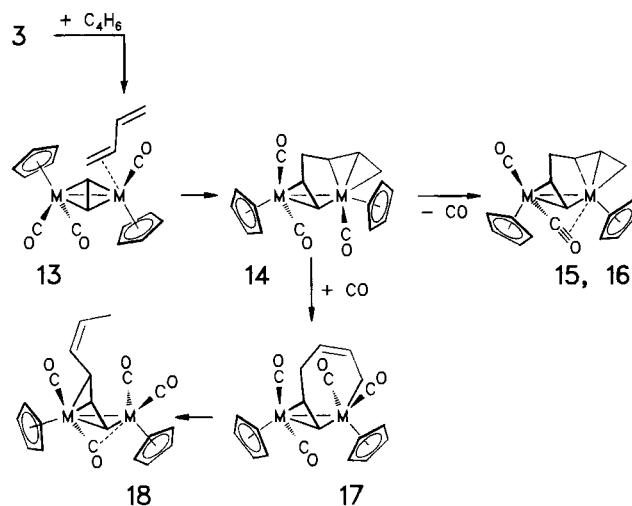
Im Gegensatz zu **15** und **16** besitzt $[\text{W}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{1:2:3}\text{-1,5-hexadien-1,4-diyl})]$ (**23**) zwei terminale CO-Gruppen. Hieraus ist der Schluß zu ziehen, daß der Kohlenwasserstoff-Ligand über C-1, C-2 und C-4–C-6 an ein Wolframatom und über C-1 an das zweite koordiniert ist. Zur Erfüllung der 18-Elektronen-Regel ist zwischen beiden Metallzentren eine Doppelbindung zu formulieren.

Nahe verwandt mit **15**, **16** und **23** ist $[\text{W}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{1:2:1}\text{-1,4-hexadien-1,6-diyl})]$ (**17**). Die vier vCO-Banden sind drei terminalen und einem halbverbrückenden Carbonyl-Liganden zuzuordnen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beweist einen 1,4-Hexadien-1,6-diyl-Liganden, der über C-1, C-2 und C-6 an die beiden Wolframzentren gebunden ist und als 4-Elektronendonator fungiert.

Die Entstehung der Komplexe mit 1,3-Butadien- (**21**) bzw. Hexadienyl-Liganden (**15**, **16**, **17**, **18**, **18a**, **23**) soll im folgenden mit einem einfachen Modell erklärt werden. Als erster Schritt ist wie bei der Reaktion von **1** bzw. **2** mit Acetylen eine photochemische CO-Abspaltung zu **3** anzunehmen. Addition von 1,3-Butadien ergibt **13**, welches auf dreierlei Wege weiterreagieren kann (Schema 4).

Insertive Umlagerung von **13** ergibt einerseits **14**, welches durch CO-Abspaltung zu **15** bzw. dessen Wolframhomologen **16** reagiert. Dagegen sollte CO-Addition an **14** unmittelbar zu **17** führen. Mit Molybdän als Zentralmetall ist ein

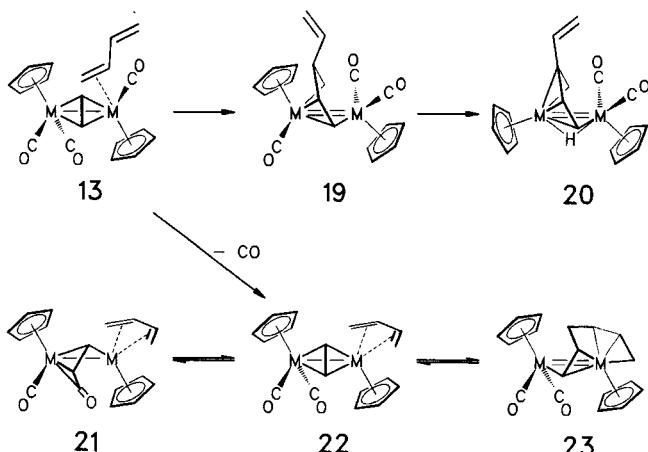
Schema 4



17 entsprichtender Komplex offenbar instabil. Eine 1,4-Verschiebung, möglicherweise über eine Hydrid-Zwischenstufe, sollte zu **18**, mit Isopropen als Dien zu **18a** führen.

Verdrängung eines zweiten CO-Liganden führt zu dem η^4 -Butadien-Komplex **22**, der durch eine CO-Insertion in eine M–C-Bindung mit **21** im Gleichgewicht steht (Schema 5). Dieses Gleichgewicht erklärt zwangsläufig die Entstehung von **23** sowie die Umlagerung von **21** in **23** durch Insertion des η^4 -Butadien-Liganden in eine M–C-Bindung.

Schema 5



Ausgehend von **13** kann auch die Bildung von **20** erklärt werden. Hier lagert sich nur eine Doppelbindung des Butadiens in eine M–C-Bindung ein. Für das entstehende Intermediat **19** sind zwei Konstitutionen denkbar, in denen der Elektronenmangel entweder durch einen $\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO}$ -Brückenliganden oder eine Mo–Mo-Doppelbindung ausgeglichen wird. Hydridübertragung aus der β -Position und CO-Abspaltung ergibt schließlich **20**.

Mit Butadien reagieren die homologen Molybdän- und Wolfram-Komplexe **1** und **2** trotz gleicher Koordinationsosphäre zu unterschiedlichen Produkten, wobei mit Wolfram als Zentralmetall mitunter Komplexe isolierbar sind, deren

Photoreaktion von ($\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -Acetylen)tetracarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän und -wolfram

Molybdän-Homologe offenbar nur als Intermediate durchlaufen werden.

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

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß unter Stickstoffschutz durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren mit Natrium/Benzophenon oder Phosphorpentoxid getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Das zur Säulenchromatographie verwendete Aluminiumoxid wurde 4 h bei 453 K i. Hochvak. ausgeheizt und mit 5% stickstoffgesättigtem Wasser desaktiviert.

Die UV-Bestrahlungen wurden in Duran-Apparaturen mit einer 700-W-Hg-Tauchlampe (TQ 718, Original Hanau Heraeus Quarzlampen GmbH, Hanau) durchgeführt. Während der Bestrahlung taucht der Photoreaktor in ein mit einem Kryostaten (SK 80D, Lauda) temperiertes Methanol-Bad. Zur Durchmischung und um abgespaltenes Kohlenmonoxid auszutreiben, wird ein leichter N₂-Strom durch den Reaktionsraum geleitet. Die erhaltenen Produktgemische werden bei tiefen Temperaturen säulenchromatographisch in die Komponenten aufgetrennt.

IR (2100–1550 cm⁻¹): Perkin-Elmer Modell 297. — NMR: Puls-FT-NMR-Spektrometer WP 200 (Bruker) bei 200 MHz (¹H) und 50.28 MHz (¹³C). — CH-Elementaranalysen: Microanalyzer 240 (Perkin-Elmer).

Die Ausgangsverbindungen [M₂(η^5 -C₅H₅)₂(CO)₄($\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -C₂H₂)] [M = Mo (1), W (2)] wurden nach modifizierten Literaturvorschriften dargestellt^[9,10].

Photochemische Umsetzung von [Mo₂(η^5 -C₅H₅)₂(CO)₄($\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -C₂H₂)] (1) mit Acetylen: Eine Lösung von 1.30 g (2.82 mmol) 1 in 700 ml THF wird bei 213 K etwa 5 min mit Acetylen gesättigt und 45 min bestrahlt. Die Farbe der Lösung ändert sich von Hellrot nach Braun, das IR-Spektrum zeigt die Banden eines Dicarbonyls. Nach Einengen der Lösung auf 15 ml wird über Al₂O₃ filtriert, das Filtrat zur Trockne gebracht und der Rückstand in 5 ml Toluol/Dichlormethan (3:1) aufgenommen. Die Lösung wird an Al₂O₃ bei 263 K chromatographiert.

1. Fraktion (n-Pantan/Ether 6:1): Rote Lösung. Hexacarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän und nicht umgesetztes 1.

2. Fraktion (n-Pantan/Ether 4:1): Orangerote Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand aus n-Pantan/Ether (2:1) umkristallisiert. Dicarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)($\mu\text{-}\eta^{1:3:3:1}$ -1,3,5-hexatrien-1,6-diyl)dimolybdän (8) wird als orangefarbenes Pulver erhalten. Ausb. 515 mg (40%, bez. auf 1). — IR (n-Pantan/THF 1:1): v(CO) = 1940 (s), 1895 (m) cm⁻¹. — ¹H-NMR (C₆D₆, 293 K): δ = 8.38 (m, 2H, 1-, 6-H), 5.26 (m, 2H, 2-, 5-H), 3.29 (m, 2H, 3-, 4-H), 4.22 (s, 10H, C₅H₅); J₁₂ = 5.25, J₁₃ = 1.5, J₂₃ = 2.8, J₂₄ = 1.2, J₃₄ = 6.0 Hz.

C₁₈H₁₆Mo₂O₂ (456.2) Ber. C 47.39 H 3.54
Gef. C 47.20 H 3.58

3. Fraktion (n-Pantan/Ether 1:1): Hellgrüne Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird Hexacarbonyltris(η^5 -cyclopentadienyl)($\mu\text{-}\eta^{1:2}$ -ethinyl)trimolybdän (12) erhalten. Olivgrüne Kristalle. Ausb. 143 mg (5%, bez. auf 1). — IR (THF): v(CO) = 1960 (m), 1950 (s), 1928 (s), 1900 (m), 1715 (m) cm⁻¹. — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 200 K): δ = 4.58 (s, 5H, C₅H₅), 5.14 (s, 5H, C₅H₅), 5.22 (s, 5), 6.45 (s, 1H, C₂H).

C₂₃H₁₆Mo₃O₆ (676.2) Ber. C 40.85 H 2.39
Gef. C 39.20 H 2.50

4. Fraktion (n-Pantan/Ether 1:3): Rote Lösung. Die erste Hälfte enthält einen Dicarbonyl-Komplex [v(CO) 1925, 1600 cm⁻¹], die

zweite einen Monocarbonyl-Komplex [v(CO) 1730 cm⁻¹]. Mit einiger Sicherheit handelt es sich bei diesem Komplex um ($\mu\text{-}\eta^{1:4:1}$ -1,3-Butadien-1,4-diyl)carbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (10). Eine Isolierung der Komplexe gelang jedoch nicht.

5. Fraktion (THF): Grüne Lösung. Dicarbonyl-Komplex [v(CO) 1870, 1605 cm⁻¹]. Eine Isolierung der Verbindung gelang nicht.

Photochemische Umsetzung von [W₂(η^5 -C₅H₅)₂(CO)₄($\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -C₂H₂)] (2) mit Acetylen: Lösungen von 1.50 g (2.36 mmol) bzw. 1.80 g (2.83 mmol) 2 in 700 ml n-Pantan/THF (1:1) werden bei 213 K 5 min mit Acetylen gesättigt. Anschließend wird bei gleicher Temperatur 90 bzw. 115 min mit UV-Licht bestrahlt, die vereinigten dunkelbraunen Reaktionslösungen werden i. Vak. bei 253 K eingeeengt und über Al₂O₃ (253 K) filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein rotes Kristallpulver, das hauptsächlich aus Dicarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)($\mu\text{-}\eta^{1:3:3:1}$ -1,3,5-hexatrien-1,6-diyl)diwolfram (9) besteht. Zweimaliges Waschen mit n-Pantan/THF (4:1) ergibt analysenreines 9. Aus der eingeengten Waschlösung kann durch Chromatographie an Al₂O₃ mit n-Pantan (253 K) neben mehreren nicht näher charakterisierbaren Zonen weiteres 9 erhalten werden. Rote Kristalle, Ausb. 1.32 g (40%, bez. auf 2). — IR (n-Pantan/THF 1:1): v(CO) = 1930 (s), 1878 (s) cm⁻¹. — ¹H-NMR (C₆D₆, 293 K): δ = 8.07 (m, 2H, 1-, 6-H), 6.05 (m, 2H, 2-, 5-H), 2.70 (m, 2H, 3-, 4-H), 4.18 (s, 10H, C₅H₅); J₁₂ = 5.0, J₁₃ = 1.3, J₂₃ = 2.5, J₂₄ = 1.2, J₃₄ = 5.5 Hz. — ¹³C-NMR (C₇D₈, 293 K): δ = 131.3 (d, J = 144, C-1, -6), 96.4 (d, J = 151, C-2, -5), 59.4 (d, J = 162, C-3, -4), 81.2 (d, C₅H₅), 220.8 (s, CO).

C₁₈H₁₆O₂W₂ (632.0) Ber. C 34.21 H 2.55
Gef. C 33.60 H 2.44

Photochemische Umsetzung von 1 mit 1,3-Butadien: In eine Lösung von 1.13 g (2.47 mmol) 1 in 700 ml n-Pantan/THF (1:1) werden bei 223 K 5 ml 1,3-Butadien kondensiert. Das Reaktionsgemisch wird 1 h mit UV-Licht bestrahlt. Danach ist die Ausgangsverbindung nahezu vollständig aufgebraucht. Die braungrüne Lösung wird i. Vak. auf etwa 5 ml eingeengt und an Al₂O₃ bei 253 K grob aufgetrennt.

1. Hauptfraktion (n-Pantan/Ether 1:1): Braunrote Lösung.

2. Hauptfraktion (n-Pantan/Ether 1:1): Violettblaue Lösung.

3. Hauptfraktion (n-Pantan/Ether 1:1): Dunkelgrüne Lösung, aus der beim Einengen 12 auskristallisiert.

4. Hauptfraktion (n-Pantan/Ether 1:2): Braungrüne Lösung.

5. Hauptfraktion (n-Pantan/THF 3:1, THF): Braungrüne Lösung, die erst mit reinem THF vollständig eluiert wird.

Die Hauptfraktionen 1, 2, 4 und 5 werden nochmals getrennt chromatographiert. Lediglich aus der 2. und 4. Hauptfraktion lassen sich definierte Verbindungen isolieren. Die 2. Hauptfraktion liefert mit n-Pantan/Ether (1:1) zwei Fraktionen:

1. Fraktion: Gelbgrüne Lösung. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. wird der Rückstand aus n-Pantan/Ether (1:1) umkristallisiert und liefert Carbonyl- $\mu\text{-}\eta^{1:2}$ -carbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)-($\mu\text{-}\eta^{1:2:3}$ -1,5-hexadien-1,4-diyl)dimolybdän (15). Goldglänzende Blättchen. Ausb. 135 mg (12%, bez. auf 1). — IR (n-Pantan/THF 1:1): v(CO) = 1898, 1630 cm⁻¹. — ¹H-NMR (C₇H₈, 293 K): δ = 7.70 (d, 1H, 1-H), 4.51 (ddd, 1H, 2-H), 3.08 (m, 1H, 3-H), 3.20 (m, 1H, 3'-H), −0.20 (ddd, 1H, 4-H), 4.79 (ddd, 1H, 5-H), 1.13 (dd, 1H, 6Z-H), 2.36 (dd, 1H, 6E-H), 4.64 (s, 5H, C₅H₅), 5.16 (s, 5H, C₅H₅); J₁₂ = 7.25, J₂₃ = 1.4, J_{23'} = 2.3, J_{33'} = 13.0, J₃₄ = 7.0, J_{34'} = 6.0, J₄₅ = 7.0, J_{56E} = 6.3, J_{56Z} = 8.5, J_{6E6Z} = 1.5 Hz. — ¹³C-NMR (C₇D₈, 253 K): δ = 149.3 (d, J = 153 Hz, C-1), 102.7 (d, J = 157 Hz, C-2), 39.3 (t, J = 126 Hz, C-3), 75.3 (d, J = 169 Hz, C-4), 78.7 (d, J = 147 Hz, C-5), 44.8 (t, J = 159 Hz, C-6), 88.8 (s, C₅H₅), 91.3 (s, C₅H₅), 234.3 (s, CO), 235.5 (s, CO).

C₁₈H₁₈Mo₂O₂ (458.2) Ber. C 47.18 H 3.96
Gef. C 47.30 H 4.02

2. Teilfraktion: Violettbraune Lösung, die sich nur unvollständig von **15** abtrennen lässt. Nach mehrmaliger Chromatographie fällt eine violettrete Lösung an, IR: 1932, 1870 cm^{-1} , die zugrundeliegende Verbindung kann nicht in Substanz isoliert werden.

Die 4. Hauptfraktion ergibt an Al_2O_3 mit *n*-Pentan/Ether zwci Fraktionen.

1. Fraktion: Hellgrüne Lösung, die sich jedoch nach kurzer Zcit zersetzt.

2. Fraktion: Rotorange Lösung. Nach Einengen kristallisiert *Tetracarbonylbis(η⁵-cyclopentadienyl)(μ-η^{1:2}-E,Z-2,4-hexadien-1-yliden)dimolybdän* (**18**) analysieren aus. Rote Stäbchen, Ausb. 60 mg (5%, bez. auf **1**). — IR (THF): v(CO) = 1942 (s), 1910 (s), 1848 (s), 1782 (m) cm^{-1} . — ¹H-NMR (CD_2Cl_2 , 293 K): δ = 9.75 (dd, 1H, 1-H), 5.70 (ddd, 1H, 2-H), 2.66 (ddd, 1H, 3-H), 5.32 (tq, 1H, 4-H), 5.47 (dq, 1H, 5-H), 1.62 (dd, 3H, 6-H), 5.02 (s, 5H, C_5H_5), 5.17 (s, 5H, C_5H_5); J_{12} = 8.5, J_{13} = 1.3, J_{23} = 10.5, J_{34} = 10.5, J_{45} = 10.5, J_{46} = 1.5, J_{56} = 6.8 Hz.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Mo}_2\text{O}_4$ (514.2) Ber. C 46.71 H 3.53
Gef. C 45.00 H 3.42

Photochemische Umsetzung von [Mo₂(η⁵-C₅H₅)₂(CO)₄(μ-η^{2:2}-C₂H₂)] (**1**) mit 2-Methyl-1,3-butadien: Eine Lösung von 250 mg (0.54 mmol) **1** und 2 ml Isopren in 200 ml *n*-Pentan/Ether (1:1) wird 40 min bei 243 K mit UV-Licht bestrahlt. Die braungrüne Lösung wird i. Vak. auf etwa 5 ml eingeengt und an Al_2O_3 bei 253 K chromatographiert. Als einziges Produkt wird *Tetracarbonylbis(η⁵-cyclopentadienyl)(μ-η^{1:3}-E,Z-5-methyl-2,4-hexadien-1-yliden)dimolybdän* (**18a**) isoliert. Hellrotes Kristallpulver, Ausb. 10 mg (4%, bez. auf **1**). — IR (THF): v(CO) = 1950 (s), 1915 (s) cm^{-1} . — ¹H-NMR (C_6D_6 , 293 K): 9.35 (d, 1H, 1-H), 5.30 (dd, 1H, 2-H), 3.25 (dd, 1H, 3-H), 5.12 (d, 1H, 4-H), 1.65 (s, 3H, 5-H), 1.87 (s, 3H, 6-H), 5.30 (s, 5H, C_5H_5), 5.91 (s, 5H, C_5H_5); J_{12} = 8.5, J_{23} = 10.0, J_{34} = 11.5 Hz.

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Mo}_2\text{O}_4$ (528.3) Ber. C 47.75 H 3.82
Gef. C 47.20 H 3.60

Photochemische Umsetzung von [W₂(η⁵-C₅H₅)₂(CO)₄(μ-η^{2:2}-C₂H₂)] (**2**) mit 1,3-Butadien: In eine Lösung von 1.60 g (2.52 mmol) **2** in 700 ml *n*-Pentan/THF (1:1) werden bei 223 K etwa 5 ml 1,3-Butadien kondensiert, danach wird 100 min bestrahlt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Der dunkelbraune, teilweise kristalline Rückstand wird viermal mit je 15 ml THF extrahiert.

Die orangeroten Extrakte 2, 3 und 4 werden vereinigt, auf etwa 10 ml eingeengt und mit *n*-Pentan versetzt. Hierbei fällt (*η⁴-1,3-Butadien*)carbonylbis(η⁵-cyclopentadienyl)(μ-η^{1:2:1}-3-oxo-1-propen-1,3-diyli)diwolfram (**21**) an. Orange Kristalle, Ausb. 95 mg (6%, bez. auf **2**). — IR (THF): v(CO) = 1921 (s), 1672 (m) cm^{-1} . — ¹H-NMR (CD_3COCD_3 , 297 K): C_4H_6 : δ = 1.89 (dd, 1H, 1E-H), 1.48 (dd, 2H, 1Z, 4Z-H), 4.35 (m, 1H, 2-H), 4.91 (m, 1H, 3-H), 3.25 (dd, 1H, 4E-H); J_{1E1Z} = 1.0, J_{1E2} = 7.25, J_{1Z2} = 7.25, J_{23} = 6.0, J_{34E} = 6.5, J_{34Z} = 6.5, J_{4E4Z} = 1.5 Hz; $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}$: 7.59 (d, 1H, 1-H), 5.26 (d, 1H, 2-H); J_{12} = 9.25 Hz; C_5H_5 : 4.67 (s, 5H, C_5H_5), 5.06 (s, 5H, C_5H_5).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{W}_2$ (634.0) Ber. C 34.10 H 2.86
Gef. C 34.30 H 2.68

Der Extrakt 1 wird bei 253 K über Al_2O_3 zuerst mit *n*-Pentan/Ether (1:1), dann mit THF in zwei Hauptfraktionen aufgetrennt. Diese werden bei 253 K vom Solvens befreit und einer Feintrennung unterworfen. Der Rückstand der 1. Hauptfraktion wird in 5 ml Ether gelöst und an Al_2O_3 chromatographiert.

1. Fraktion, *n*-Pentan/Ether (5:1): **2**.

2. Fraktion, *n*-Pentan/Ether (3:1): Gelbbraune Lösung, nicht charakterisierbar.

3. Fraktion, *n*-Pentan/Ether (3:1): Intensiv orangefarbene Lösung, aus der bereits beim Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. bei

243 K leuchtend rotorange Kristalle von *Dicarbonylbis(η⁵-cyclopentadienyl)(μ-hydrido)(μ-η^{1:4}-3-methylen-1,4-pentadien-1-yl)diwolfram* (**20**) ausfallen. Ausb. 100 mg (6%, bez. auf **2**). — IR (*n*-Pentan/THF 1:1): ν = 1960 (w, W-H), 1910 (s, CO), 1825 (s, CO) cm^{-1} . — ¹H-NMR (C_7D_8 , 293 K): δ = 4.80 (dd, 1H, 1-H), 4.55 (d, 1H, 2-H), 1.37 (d, 1H, 1'-H), 2.07 (d, 1H, 1''-H), 5.48 (dd, 1H, 4-H), 4.62 (dd, 1H, 5E-H), 5.02 (dd, 1H, 5Z-H), 4.72 (s, 5H, C_5H_5), 5.35 (s, 5H, C_5H_5), -16.51 (d, 1H, WH); J_{12} = 6.2, $J_{1\text{WH}}$ = 2.5, $J_{1\text{1''}}$ = 3.5, J_{45E} = 10.5, J_{45Z} = 16.5, J_{SESZ} = 1.5, $J_{183\text{WH}}$ = 46.8, 56.0 Hz.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{W}_2$ (634.0) Ber. C 34.10 H 2.86
Gef. C 34.40 H 2.84

4. Fraktion, *n*-Pentan/Ether (3:1): Zwei nicht vollständig aufgetrennte, dunkelbraune Zonen. Nach mehrmaliger erneuter Chromatographie unter IR-Kontrolle mit *n*-Pentan/Ether (3:1–2:1) wird zuerst eine rotbraune Lösung abgetrennt, die *Carbonyl-μ-η^{1:2:3}-1,5-hexadien-1,4-diyli)diwolfram* (**16**) enthält. Rotbraunes Pulver, Ausb. 20 mg (1%, bez. auf **2**). — IR (THF): v(CO) = 1910 (s), 1595 (m) cm^{-1} . — ¹H-NMR (CD_2Cl_2 , 293 K): δ = 7.11 (d, 1H, 1-H), 4.51 (ddd, 1H, 2-H), 2.51 (m, 1H, 3-H), 3.15 (m, 1H, 3'-H), -0.84 (ddd, 1H, 4-H), 5.40 (ddd, 1H, 5-H), 0.83 (dd, 1H, 6Z-H), 1.58 (dd, 1H, 6E-H), 4.95 (s, 5H, C_5H_5), 5.41 (s, 5H, C_5H_5); J_{12} = 8.0, J_{23} = 1.0, $J_{23'}$ = 2.5, $J_{33'}$ = 13.5, J_{34} = 7.5, $J_{34'}$ = 5.5, J_{45} = 5.5, J_{56E} = 5.3, J_{56Z} = 6.0, J_{6E6Z} = 1.8 Hz.

Aus der zweiten Lösung lässt sich nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. *Dicarbonylbis(η⁵-cyclopentadienyl)(μ-η^{1:2:3}-1,5-hexadien-1,4-diyli)J* (**23**) in lediglich für eine IR- und ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung ausreichender Menge gewinnen. Rotbraunes Pulver. — IR (*n*-Pentan/THF 1:1): v(CO) = 1923 (s), 1866 (s) cm^{-1} . — ¹H-NMR (CD_2Cl_2 , 293 K): 6.44 (dd, 1H, 1-H), 5.71 (ddd, 1H, 2-H), H 1.99 (ddd, 1H, 3-H), 2.81 (dddd, 1H, 3'-H), 2.27 (ddd, 1H, 4-H), 4.15 (ddd, 1H, 5-H), 0.89 (dd, 1H, 6E-H), 0.98 (dd, 1H, 6Z-H), 4.98 (s, 5H, C_5H_5), 5.09 (s, 5H, C_5H_5); J_{12} = 8.0, $J_{13'}$ = 1.0, J_{23} = 1.5, $J_{23'}$ = 2.6, $J_{33'}$ = 13.5, J_{34} = 6.5, $J_{34'}$ = 5.5, J_{45} = 8.5, J_{56E} = 5.8, J_{56Z} = 8.5, J_{6E6Z} = 1.5 Hz.

5. Fraktion, *n*-Pentan/Ether (1:1): Braungrüne Lösung, nicht charakterisierbar.

Der Rückstand der 2. Hauptfraktion wird in etwa 5 ml *n*-Pentan/THF (1:1) aufgenommen und bei 253 K an Al_2O_3 mit *n*-Pentan/THF (2:1) chromatographiert.

1. Fraktion: Rotbraune Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus *n*-Pentan/THF (3:1) wird *Dicarbonylbis(η⁵-cyclopentadienyl)(μ-η^{1:2}-vinyliden)diwolfram* (**11**) isoliert. Rotbraune Blättchen, Ausb. 30 mg (2%, bez. auf **2**). — IR (*n*-Pentan/THF 1:1): v(CO) = 1955 (s), 1722 (m) cm^{-1} . — ¹H-NMR (C_7D_8 , 293 K): δ = 2.82 (d, 1H, 1-H), 3.35 (d, 1H, 2-H), 5.06 (s, 5H, C_5H_5), 5.37 (s, 5H, C_5H_5); J_{12} = 17.0, J_{1W} = 4.2, 1.5, J_{2W} = 8.5, 3.0 Hz.

2. Fraktion: Rotbraune Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird ein rotbraunes Kristallpulver erhalten, das IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch als *Tetracarbonylbis(η⁵-cyclopentadienyl)-(μ-η^{1:2:1}-1,4-hexadien-1,6-diyli)diwolfram* (**17**) charakterisiert wird. Ausb. 20 mg (1%, bez. auf **2**). — IR (THF): v(CO) = 1945 (s), 1910 (s), 1849 (s), 1772 (m) cm^{-1} . — ¹H-NMR (CD_2Cl_2 , 293 K): δ = 7.51 (dd, 1H, 1-H), 4.64 (dd, 1H, 2-H), 2.13 (dddd, 1H, 3-H), 2.69 (ddd, 1H, 3'-H), 5.62 (dddd, 1H, 4-H), 6.29 (dddd, 1H, 5-H), 2.93 (ddd, 1H, 6-H), 3.36 (ddd, 1H, 6'-H), 5.31 (s, 5H, C_5H_5), 5.91 (s, 5H, C_5H_5); J_{12} = 11.7, J_{13} = 1.0, J_{23} = 10.0, $J_{33'}$ = 15.0, J_{34} = 3.0, $J_{34'}$ = 9.0, J_{45} = 11.5, J_{46} = 1.8, $J_{46'}$ = 2.5, J_{56} = 4.5, $J_{56'}$ = 0.2, J_{66} = 16.5 Hz.

3. Fraktion: Graubraune Lösung. Nicht charakterisierbar.

4. Fraktion: Gelbe Lösung. Nach Einengen werden geringe Mengen **21** isoliert.

Röntgenstrukturanalysen von $[Mo_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)(\mu-\eta^{1:2}-CO)(\mu-\eta^{1:2:3}-C_5H_5)]$ (**15**) und $[Mo_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_4(\mu-\eta^{1:3}-C_5H_8)]$ (**18**): Die Röntgendiffraktometerdaten von **15** und **18** wurden auf einem CAD4-Vierkreis-Diffraktometer (Enraf-Nonius) gesammelt. Die Strukturen wurden durch Patterson- und Differenz-Fourier-Synthese gelöst. Die H-Atome sind anhand der geometrischen Umgebung der C-Atome berechnet und die Lageparameter in Abhängigkeit von den Bewegungen der zugehörigen C-Atome frei verfeinert. Tab. 3 enthält die röntgenographischen Daten.

Tab. 3. Daten zur Kristallstrukturbestimmung von Carbonyl- μ - $\eta^{1:2}$ -carbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)- $(\mu-\eta^{1:2:3}-1,5$ -hexadien-1,4-diyldimolybdän (**15**) und Tetracarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)- $(\mu-\eta^{1:3}-E,Z-2,4$ -hexadien-1-yliden)dimolybdän (**18**) bei 20°C, Mo-K_α-Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm

Summenformel	$C_{18}H_{18}O_2Mo_2$	$C_{20}H_{18}O_4Mo_2$
M(X)	458.22 g·mol ⁻¹	514.24 g·mol ⁻¹
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/n$
<i>a</i>	1358.3(2) pm	828.1(2) pm
<i>b</i>	832.8(1) pm	1584.7(4) pm
<i>c</i>	1426.8(3) pm	1474.0(4) pm
α	90.00°	90.00°
β	94.73(1)°	100.86(2)°
γ	90.00°	90.00°
<i>V</i>	1.6085(8) nm ³	1.8986(15) nm ³
<i>Z</i>	4	4
ρ (ber)	1.89 g·cm ⁻³	1.80 g·cm ⁻³
Kristallgröße (mm)	$0.12 \times 0.32 \times 0.20$	$0.14 \times 0.36 \times 0.16$
Absorptionskoeffizient	15.265 cm ⁻¹	13.106 cm ⁻¹
Absorptionskorrektur	empirisch	empirisch
Maximale Transmission	86.13 %	79.09 %
Minimale Transmission	61.37 %	65.64 %
Scan-Methode	ω -Scan	ω - θ -Scan
2θ -Meßbereich	4.00 - 45.00°	3.00 - 45.00°
Meßgeschwindigkeit	1.03 - 5.03 °/min	0.85 - 4.01 °/min
Reflexbreite	0.85 + 0.35tan(θ)	0.70 + 0.35tan(θ)
gemessene Reflexe	2089	2472
beobachtete Reflexe	1387	2171
Ablehnungskriterium	$I_{obs} < 2.00\sigma(I_{obs})$	$I_{obs} < 2.00\sigma(I_{obs})$
R(int)	0.027	0.020
Parameterzahl	199	307
R	0.049	0.028
R _w	0.037	0.026
Instabilitätsfaktor p	0.005	0.005
Letzter Shift/esd	0.00	0.07
Restelektronendichte	580 e·nm ⁻³	450 e·nm ⁻³

Strukturfaktorenlisten sind auf Wunsch bei den Autoren abrufbar. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55867, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1: 86391-51-7 / 2: 63511-19-3 / 8: 138009-21-9 / 9: 138059-64-0 / 10: 138009-22-0 / 11: 138009-23-1 / 12: 138009-24-2 / 15: 138059-65-1 / 16: 138059-66-2 / 17: 138059-67-3 / 18: 138009-25-3 / 18a: 138009-20-8 / 20: 138009-26-4 / 21: 138009-27-5 / 23: 138009-28-6 / C₂H₂: 74-86-2 / C₄H₆: 106-99-0 / C₅H₈: 78-79-5

[¹¹] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, *Liebigs Ann. Chem.* **1948**, 560, 1–92.

[¹²] U. Krüerke, W. Hübel, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2829–2856.

[¹³] O. S. Mills, G. Robinson, *Proc. Chem. Soc.* **1959**, 156–157.

- [¹⁴] P. L. Pauson, *Tetrahedron* **1985**, 41, 5855–5860.
- [¹⁵] R. S. Dickson, P. J. Fraser, *Austr. J. Chem.* **1970**, 23, 475–480.
- [¹⁶] R. S. Dickson, P. J. Fraser, B. M. Gatehouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2278–2282.
- [¹⁷] R. S. Dickson, P. J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.* **1974**, 12, 323–377.
- [¹⁸] D. Osella, S. Aime, D. Boccardo, M. Castiglioni, L. Milone, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 100, 97–105.
- [¹⁹] R. J. Klingler, W. Butler, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3535–3536.
- [²⁰] D. S. Ginley, C. R. Bock, M. S. Wrighton, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, 23, 85–92.
- [²¹] M. A. Greaney, J. S. Merola, T. R. Halbert, *Organometallics* **1985**, 4, 2057–2058.
- [²²] S. A. R. Knox, R. F. D. Stansfield, F. G. A. Stone, M. J. Winter, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 221–223.
- [²³] S. A. R. Knox, R. F. D. Stansfield, F. G. A. Stone, M. J. Winter, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 173–185.
- [²⁴] M. Green, P. A. Kale, R. J. Mercer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 375–377.
- [²⁵] W. I. Bailey, Jr. M. H. Chisholm, F. A. Cotton, L. A. Rankel, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5764–5773.
- [²⁶] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725–739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711–725.
- [²⁷] S. A. R. Knox, R. F. D. Stansfield, F. G. A. Stone, M. J. Winter, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 167–172.
- [²⁸] M. Griffiths, S. A. R. Knox, R. F. D. Stansfield, F. G. A. Stone, M. J. Winter, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 159–165.
- [²⁹] C. G. Kreiter, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, 26, 297.
- [³⁰] C. G. Kreiter, G. Wendt, J. Kaub, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 346, 35–58.
- [³¹] J. A. Beck, S. A. R. Knox, G. H. Riding, G. E. Taylor, M. J. Winter, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 202, C49–C52.
- [³²] G. K. Barker, W. E. Carroll, M. Green, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1071–1072.
- [³³] W. E. Carroll, M. Green, A. G. Orpen, C. J. Schaverien, I. D. Williams, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1021–1030.
- [³⁴] C. G. Kreiter, G. Wendt, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 333, 47–59.
- [³⁵] L. Brammer, M. Green, A. G. Orpen, K. E. Paddick, D. R. Saunders, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 657–667.
- [³⁶] J. L. Davidson, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, A. N. Keith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 749–750.
- [³⁷] M. Green, N. C. Norman, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1269–1271.
- [³⁸] A. M. Boileau, A. G. Orpen, R. F. D. Stansfield, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 187–193.
- [³⁹] M. Green, N. C. Norman, A. G. Orpen, C. J. Schaverien, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2455–2465.
- [⁴⁰] W. Geibel, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 160, 139–147.
- [⁴¹] S. Slater, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 946–947.
- [⁴²] N. M. Doherty, C. Elschenbroich, H. J. Kneuper, S. A. R. Knox, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 170–171.
- [⁴³] R. J. Mercer, M. Green, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 567–569.
- [⁴⁴] K. H. Franzreb, C. G. Kreiter, *Z. Naturforsch., Teil B* **1984**, 39, 81–85.
- [⁴⁵] M. Green, K. Marsden, I. D. Salter, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 446–447.
- [⁴⁶] K. H. Franzreb, C. G. Kreiter, *Z. Naturforsch., Teil B* **1982**, 37, 1058–1069.
- [⁴⁷] K. H. Franzreb, C. G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.* **1983**, 246, 189–195.
- [⁴⁸] C. G. Kreiter, K. H. Franzreb, W. Michels, U. Schubert, *Z. Naturforsch., Teil B* **1985**, 40, 1188–1198.
- [⁴⁹] P. O. Nubel, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 644–652.
- [⁵⁰] P. O. Nubel, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3474–3484.
- [⁵¹] K. Endrich, R. Korswagen, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1906–1926.
- [⁵²] R. F. Gerlach, D. N. Duffy, M. D. Curtis, *Organometallics* **1983**, 2, 1172–1178.
- [⁵³] C. G. Kreiter, W. Lipps, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 191–192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 201–202.

- [⁴⁴] C.-G. Kreiter, W. Lipps, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 973–988.
- [⁴⁵] A. Nakamura, K. Tatsumi, H. Yasuda, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 120–126.
- [⁴⁶] M. Bottrell, R. Davies, R. Goddard, M. Green, R. P. Hughes, B. Lewis, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1252–1261.
- [⁴⁷] M. Green, R. J. Mercer, A. G. Orpen, C. J. Schaverien, I. D. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1971–1982.
- [⁴⁸] C. J. Commons, B. F. Hoskins, *Austr. J. Chem.* **1975**, *28*, 1663–1672.
- [⁴⁹] R. Colton, C. J. Commons, *Austr. J. Chem.* **1975**, *28*, 1673–1680.
- [⁵⁰] A. A. Pasynskii, Yu. V. Skripin, I. L. Eremenko, V. T. Kalinin-kov, G. G. Aleksandrov, V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *165*, 49–56.
- [⁵¹] R. H. Hooker, K. A. Mahmoud, A. J. Rest, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *254*, C25–C28.
- [⁵²] P. Q. Adams, D. L. Davies, A. F. Dyke, S. A. R. Knox, K. A. Mead, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 222–224.
- [⁵³] J. Levisalles, F. Rose-Munch, H. Rudler, J.-C. Daran, Y. Drom-zee, Y. Jeannin, D. Ades, M. Fontanille, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1055–1057.
- [⁵⁴] J. Levisalles, F. Rose-Munch, H. Rudler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 152–154.
- [⁵⁵] M. Green, A. G. Orpen, C. J. Schaverien, I. D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1399–1401.
- [⁵⁶] M. Green, A. G. Orpen, C. J. Schaverien, I. D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem., Dalton Trans.* **1987**, 1313–1318.
- [⁵⁷] J. Levisalles, H. Rudler, F. Dahan, Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *187*, 233–242.
- [⁵⁸] J. Levisalles, H. Rudler, Y. Jeannin, F. Dahan, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *178*, C8–C12.
- [⁵⁹] A. Parlier, M. Rudler, H. Rudler, J. C. Daran, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *323*, 353–370.
- [⁶⁰] A. F. Dyke, S. A. R. Knox, P. J. Naish, G. E. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 803–805.
- [⁶¹] S. A. R. Knox, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 81–89.
- [⁶²] C. E. Sumner, Jr., J. A. Collier, R. Pettit, *Organometallics* **1982**, *1*, 1350–1360.
- [⁶³] D. Navarre, A. Parlier, H. Rudler, J. C. Daran, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *322*, 103–109.
- [⁶⁴] A. F. Dyke, J. E. Guerchais, S. A. R. Knox, J. Roué, R. L. Short, G. E. Taylor, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 537–538.
- [⁶⁵] C. G. Kreiter, G. Wendt, J. Kaub, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 215–222.
- [⁶⁶] G. S. Lewandos, S. A. R. Knox, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2703–2707.
- [⁶⁷] A. F. Dyke, S. A. R. Knox, P. J. Naish, G. E. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1297–1307.
- [⁶⁸] W. A. Herrmann, C. Bauer, A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *256*, 147–168.
- [⁶⁹] H. G. Alt, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2862–2866.
- [⁷⁰] H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 149–163.
- [⁷¹] H. G. Alt, H. E. Engelhardt, U. Thewalt, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 165–177.
- [⁷²] A. F. Dyke, S. A. R. Knox, P. J. Naish, G. E. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 409–410.
- [⁷³] E. J. Kuhlmann, J. J. Alexander, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 195–225.
- [⁷⁴] R. Burt, M. Cooke, M. Green, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 2981–2986.
- [⁷⁵] S. R. Finnimore, S. A. R. Knox, G. E. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 411–412.
- [⁷⁶] I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *51*, 1–39.
- [⁷⁷] R. S. Dickson, B. M. Gatehouse, M. C. Nesbit, G. N. Pain, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *215*, 97–109.
- [⁷⁸] R. S. Dickson, G. S. Evans, G. D. Fallon, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *236*, C49–C52.
- [⁷⁹] C. G. Kreiter, G. Wendt, J. Kaub, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, 307–319.

[376/91]