

Die Bildung überbrückter σ -Alkyl- π -cyclopentadienyl-metallkomplexe aus Spirocyclopentadienen. Alkylwanderung vom Liganden zum Metall

Peter Eilbracht

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
D-6100 Darmstadt, Petersenstr. 15

Eingegangen am 2. September 1975

Spiro[4.4]nona-1,3-dien (**4**) reagiert mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ sowie mit $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$ ($\text{L}_3 =$ Diäthylenglycol-dimethyläther (Diglyme)) unter C–C-Bindungsspaltung und Wanderung einer Alkylgruppe zu den neuartigen alkylenüberbrückten σ -Alkyl- π -cyclopentadienyl-Komplexen **7** und **9** der entsprechenden Metalle. Während Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**5**) mit Enneacarbonyldiisen unter CO-Insertion den überbrückten Acylkomplex **13** bildet, gewinnt man mit den reaktiven Molybdänkomplexen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$ den gespannten Alkylkomplex **15**. Die vorgestellten Beispiele der Alkylwanderung vom Liganden zum Metall lassen auf einen allgemeinen Reaktionstyp für die Umwandlung übergangsmetallorganischer Cyclopentadienverbindungen schließen.

Formation of Bridged σ -Alkyl- π -cyclopentadienyl Complexes from Spirocyclopentadienes. Alkyl Migration from Ligand to Metal

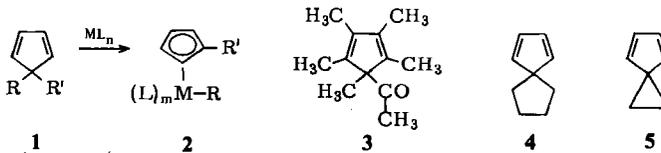
Spiro[4.4]nona-1,3-diene (**4**) reacts with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ as well as with $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$ ($\text{L}_3 =$ diglyme) by C–C bond fission and alkyl migration to form the novel alkylene-bridged σ -alkyl- π -cyclopentadienyl complexes **7** and **9** of the corresponding metals. Spiro[2.4]hepta-4,6-diene (**5**) and $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ form the bridged acyl complex **13** by CO-insertion, whereas the reactive molybdenum complexes $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$ and **5** yield the strained alkyl compound **15**. The examples of alkyl migration from ligand to metal suggest a general type of transformation of cyclopentadiene organo transition metal complexes.

Cyclopentadienderivate besitzen eine ausgeprägte Tendenz, bei Umsetzung mit geeigneten Metallverbindungen π -Cyclopentadienyl-Metall-Komplexe auszubilden¹⁾. Hierbei kann neben der vollständigen Abspaltung eines Substituenten R vom sp^3 -Kohlenstoff des Cyclopentadienderivats auch eine Übertragung von R auf das Zentralatom beobachtet werden (**1** \rightarrow **2**). Derartige Reaktionen ließen sich bei der Umsetzung von Cyclopentadien mit verschiedenen Metallkomplexen für den Fall R = H nachweisen²⁾. Ebenso konnte am Beispiel des 1-Acetyl-pentamethylcyclopentadiens (**3**) die Übertragung der Acetylgruppe beobachtet werden³⁾. Die vorliegende Arbeit zeigt, daß auch die bisher noch nicht beschriebene Übertragung von Alkylgruppen möglich ist und verdeutlicht damit die Verallgemeinerungsfähigkeit des Reaktionstyps.

¹⁾ P. L. Pauson, Proc. Chem. Soc., London 1960, 297.

²⁾ T. H. Whitesides und J. Shelly, J. Organomet. Chem. 92, 215 (1975), dort weitere Literatur.

³⁾ R. B. King, W. M. Douglas und A. Efraty, J. Organomet. Chem. 69, 131 (1974), dort weitere Literatur.



Als leicht zugängliche 1,1-Dialkylcyclopentadiene wurden Spiro[4,4]nona-1,3-dien (4)⁴⁾ sowie Spiro[2,4]hepta-4,6-dien (5)^{4, 5)} mit Enneacarbonyldieisen, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, und reaktiven Molybdän(0)-Komplexen des Typs $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$ ($\text{L}_3 = (\text{CH}_3\text{CN})_3$ ⁶⁾, $(\text{THF})_3$ ^{7, 8)} oder Diäthylenglycoldimethyläther (Diglyme)⁷⁾ umgesetzt.

Spiro[4,4]nona-1,3-dien mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Bei der Umsetzung von Spiro[4,4]nona-1,3-dien (4) mit Enneacarbonyldieisen in siedendem Benzol erhält man nach Grant und Pauson⁹⁾ in etwa 40proz. Ausbeute den Tricarbonyleisenkomplex 6 des Kohlenwasserstoffs. Durch sorgfältige Aufarbeitung läßt sich aus dem Reaktionsgemisch jedoch in geringen Mengen (2%) auch der neuartige

Tab. 1. Physikalische und spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen 7, 9, 11, 13 und 15

	Schmp./Sdp.	IR-Spektrum (Lösungsmittel) ν_{CO} [cm^{-1}]	UV-Spektrum (Lösungsmittel) λ_{max} (lg ϵ) [nm]	¹ H-NMR-Spektrum (Lösungsmittel) (60 MHz) δ [ppm]
7	75°C/10 ⁻³ Torr orangegelbes Öl	Film 1990 1935	(n-Hexan) 348 (3.17) 276s (3.59) 251s (3.75)	(C ₆ D ₆) 4.08 (2H) (\approx t, 1 Hz) 3.97 (2H) (\approx t, 1 Hz) 1.9–1.1 (8H) (m)
13	112°C (Hexan) gelbe Nadeln	(KBr) 2000 1960, 1940 1915 1640, 1620	(n-Hexan) 325 (3.61) 246s (3.83)	(C ₆ D ₆) 5.08 (2H) (\approx t, 2 Hz) 4.72 (2H) (\approx t, 2 Hz) 3.46 (2H) (\approx t, 7.5 Hz) 2.17 (2H) (\approx t, 7.5 Hz)
11	65°C/10 ⁻³ Torr gelbes Öl	(KBr) 2015 1925	(n-Hexan) 353s (3.07) 314 (3.33) 258s (3.82) 222s (4.18)	(CDCl ₃) 5.14 (4H) s 1.95 (3H) s 0.33 (3H) s
9	54°C (Hexan) hellgelbe Blättchen	(KBr) 2000 1904	(n-Hexan) 361s (2.58) 313 (3.38) 254s (3.95) 221s (4.27)	(CDCl ₃) 5.14 (4H) s 2.3 (2H) m 1.7 (6H) m
15	104–106°C (Hexan) orangerote Stäbchen	(KBr) 2000 1895	(n-Hexan) 426 (2.59) 296s (3.60) 262s (3.94) 220 (4.35)	(CCl ₄) 5.2 (4H) (m) 2.94 (2H) (\approx t, 8 Hz) –0.36 (2H) (\approx t, 8 Hz)

⁴⁾ C. F. Wilcox und R. R. Craig, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 3866 (1961).

⁵⁾ K. Alder, H.-J. Ache und F. H. Flock, Chem. Ber. **93**, 1888 (1960).

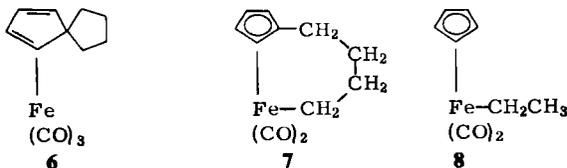
⁶⁾ D. P. Tate, W. R. Knipple und J. M. Augl, Inorg. Chem. **1**, 433 (1962).

⁷⁾ R. P. M. Werner und T. H. Coffield, Chem. Ind. (London) **1960**, 936.

⁸⁾ W. Grimme, Chem. Ber. **100**, 113 (1967).

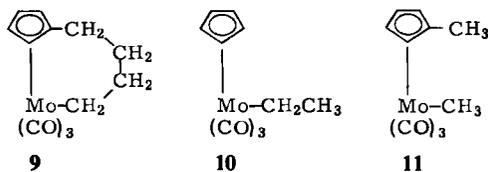
⁹⁾ G. F. Grant und P. L. Pauson, J. Organomet. Chem. **9**, 553 (1967).

alkylenüberbrückte σ -Alkyl- π -cyclopentadienyl-Komplex **7** isolieren. Er bildet sich auch bei Bestrahlung einer Pentanlösung von **4** und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ oder bei Bestrahlung des Tricarbonylisenkomplexes **6** in Pentan bei -50°C . (1-5- η -Butylcyclopentadien-1,4'-diyl)dicarbonylisen (**7**) ähnelt in seinen Eigenschaften (Tabelle 1) den offenkettigen Vergleichssystemen – z. B. **8**¹⁰⁾.



Spiro[4,4]nona-1,3-dien mit $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$

Spiro[4,4]nona-1,3-dien (**4**) setzt sich mit Molybdän(0)-Verbindungen des Typs $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$ in Hexan schon bei Raumtemperatur um, und man erhält neben mehrkernigen Produkten in etwa 20proz. Ausbeute (1-5- η -Butylcyclopentadien-1,4'-diyl)tricarbonylmolybdän (**9**). Wie bei **7** zeigt auch hier ein Vergleich der spektroskopischen Daten von **9** (Tab. 1) mit denen des offenkettigen Äthylkomplexes **10**¹⁰⁾ und dem zu Vergleichszwecken dargestellten Tricarbonyl- η -methyl(1-5- η -methylcyclopentadienyl)-molybdän (**11**) weitgehende Übereinstimmung.



Spiro[2,4]hepta-4,6-dien mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

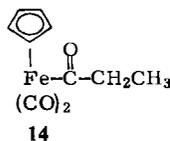
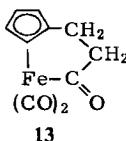
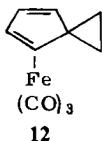
Die Reaktion von Spiro[2,4]hepta-4,6-dien (**5**) mit Eisencarbonylen ist schon von mehreren Gruppen untersucht worden. Während *Hallam* und *Pauson*¹¹⁾ die Umsetzung mit Pentacarbonylisen bei hohen Temperaturen (140°C) durchführten und keine einkernigen Eisenkomplexe isolieren konnten, erhielten *DePuy*, *Kobal* und *Gibson*¹²⁾ mit Enneacarbonyldisen in Äther bei Raumtemperatur in 38proz. Ausbeute eine Verbindung, der sie die Struktur **12** zuordneten. Bei der Nacharbeitung dieser Reaktion in der von den Autoren beschriebenen Weise erhält man jedoch nur geringe Mengen eines solchen Produkts. Erst durch Variation der Aufarbeitung läßt sich die Ausbeute auf 22% steigern. Die nähere Untersuchung der so erhaltenen Verbindung zeigt jedoch, daß es sich hierbei nicht um den Spiroheptadienkomplex **12**, sondern um das überbrückte Acyl- π -cyclopentadienyltricarbonylisen **13** handelt. Dies ist aus den spektroskopischen Daten (Tab. 1) und einem Vergleich mit den Verbindungen **6**⁹⁾ und **14**¹³⁾ zu ersehen. Ein Tricarbonylisenkomplex **12** des Spirodiens **5** kann unter den angegebenen Bedingungen nicht isoliert werden.

¹⁰⁾ T. S. Piper und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 104 (1956).

¹¹⁾ B. F. Hallam und P. L. Pauson, J. Chem. Soc. 1958, 646.

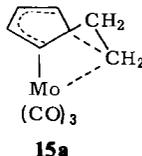
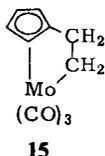
¹²⁾ C. H. DePuy, V. M. Kobal und D. H. Gibson, J. Organomet. Chem. 13, 266 (1968).

¹³⁾ J. A. McCleverty und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1963, 4096.



Spiro[2,4]hepta-4,6-dien mit $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$

Spiro[2,4]hepta-4,6-dien (5) reagiert auch mit den reaktiven Molybdänkomplexen vom Typ $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$ schon bei Raumtemperatur. Man erhält in 17proz. Ausbeute den Molybdänkomplex 15 als orangerote, wenig luftempfindliche Nadeln. Obwohl es sich auch bei diesem Komplex um ein überbrücktes σ -Alkyl- π -cyclopentadienyl-System handelt, weisen die spektroskopischen Daten, besonders das Absorptions- und das NMR-Spektrum (Tab. 1), auffällige Unterschiede gegenüber 9 und den offenkettigen Analoga 10¹⁰⁾ und 11 auf. Es ist daher zu klären, ob die beobachtete bathochrome Verschiebung der ersten Bande um ca. 60 nm und das um 2 ppm nach höherem Feld verschobene Signal der dem Metall benachbarten Methylenprotonen lediglich auf eine bei der Verkürzung der Alkylenbrücke um zwei Glieder auftretende Ringspannung oder auf besondere Bindungsverhältnisse zurückzuführen sind. So könnte z. B. bei einer Wechselwirkung zwischen den C-Atomen 1 und 2' eine Art „Homofulvenkomplex“ 15a vorliegen.



Wie aus einer eingehenden ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchung sowie der Röntgenstrukturanalyse des Tricarbonylmolybdänkomplexes 15 hervorgeht¹⁴⁾, müssen derartige Bindungsverhältnisse jedoch ausgeschlossen werden. Das ungewöhnliche Verhalten von 15 kann daher nur mit einer durch die Äthanobrücke erzeugten Spannung innerhalb des Tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)molybdäns begründet werden.

Diskussion

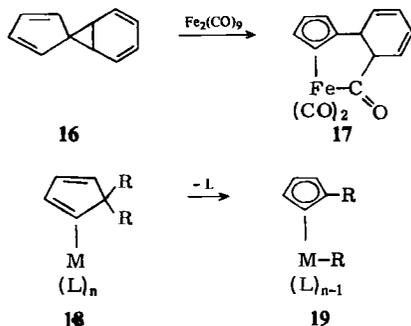
Die vorgestellten Beispiele zeigen, daß die Spirocyclopentadiene 4 und 5 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$ unter Lösung einer C–C-Bindung und Ausbildung überbrückter Cyclopentadienylkomplexe reagieren. Es kann nicht angenommen werden, daß alle Umsetzungen nach einem gemeinsamen Reaktionsmechanismus ablaufen.

Die Bildung des Acylkomplexes 13 aus $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und 5 ist charakteristisch für Kohlenwasserstoffe mit Vinylcyclopropaneinheiten¹⁵⁾ und wurde kürzlich auch an der 5 analogen Spiroverbindung 16 beobachtet, die mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in analoger Weise den Acylkomplex 17 bildet¹⁶⁾. In beiden Fällen können keine ringgeöffneten Produkte ohne CO-Einschiebung – wie bei den übrigen hier beschriebenen Reaktionen – isoliert werden.

¹⁴⁾ S. Braun, P. Eilbracht und H.-J. Lindner, in Vorbereitung.

¹⁵⁾ R. Aumann, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 2631 (1974) und J. Organomet. Chem. **47**, C29 (1973).

¹⁶⁾ R. M. Moriarty, K.-N. Chen, M. R. Churchill und S. W.-Y. Chang, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 3661 (1974).



Während für die Umsetzung des Spiro[2,4]hepta-4,6-diens (5) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ eine direkte Bildung des Acylkomplexes möglich ist¹⁵⁾, verlaufen die übrigen Reaktionen, bei denen keine Acylkomplexe beobachtet werden können, vermutlich unter primärer Bildung eines Cyclopentadienkomplexes vom allgemeinen Typ 18, der unter Austritt eines weiteren Liganden L im Sinne einer „oxidativen Addition“¹⁷⁾ des Metalls an eine C–C-Bindung in den überbrückten σ -Alkyl- π -cyclopentadienyl-Komplex 19 übergeht. Gerade die Reaktionen des Spiro[4,4]nona-1,3-diens (4) zeigen, daß metallinduzierte C–C-Bindungsspaltungen nicht auf gespannte Kohlenwasserstoffe beschränkt sind.

Die hier beobachteten C–C-Bindungsspaltungsreaktionen werden durch die hohe Bildungstendenz des π -Cyclopentadienyl-Liganden gefördert. Für diesen Übergang muß eine freie Koordinationsstelle im Komplex vorhanden sein. Die leichtere Bildung überbrückter σ -Alkyl- π -cyclopentadienyl-Komplexe bei Einsatz von $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$ gegenüber $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ist daher vor allem auf die leichtere Abspaltbarkeit der labilen Liganden L (CH_3CN , THF oder Diglyme) aus den Molybdän(0)-Komplexen zurückzuführen.

Mit der oben erwähnten Wanderung von Wasserstoff und der Acylgruppe läßt sich die hier beschriebene Übertragung von Alkylgruppen vom Liganden zum Metall unter Spaltung einer σ -Bindung zu einem allgemeinen Reaktionstyp zusammenfassen, bei dem 1,1-disubstituierte Cyclopentadienkomplexe 18 unter Verdrängung eines Liganden L und Wanderung eines Substituenten R vom Liganden zum Metall in Cyclopentadienylkomplexe 19 übergehen.

Es ist möglich, daß dieser Reaktionstyp beim nucleophilen¹⁸⁾ und elektrophilen^{18,19)} Angriff auf übergangsmetallgebundene cyclisch konjugierte π -Elektronensysteme und deren Folgereaktionen eine Rolle spielt. Untersuchungen über den mechanistischen Ablauf der beschriebenen Reaktionen sind daher im Gange.

Herrn Prof. Dr. K. Hafner danke ich für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit, der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein, für Sachspenden.

¹⁷⁾ J. Halpern, Acc. Chem. Res. 3, 386 (1970).

¹⁸⁾ D. A. White, Organomet. Chem. Rev., Sect. A 3, 497 (1968).

¹⁹⁾ D. W. Slocum und C. R. Ernst, Organomet. Chem. Rev., Sect. A 6, 337 (1970).

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Reinststickstoffatmosphäre durchgeführt. Zur chromatographischen Trennung wurden Aluminiumoxid der Firma Woelm, Eschwege, und der Firma Macherey, Nagel Co., Düren, (B = basisch, I–IV = Aktivitätsstufen) sowie Säulen der Abmessung 2×40 cm und 3×60 cm verwendet. Die Schmelzpunkte wurden mit einem Heitzischmikroskop der Firma Reichert/Wien bestimmt und sind nicht korrigiert. – IR-Spektren: IR 5 A Beckman Spektralphotometer und 125 Perkin-Elmer Infrarot Gitterspektrophotometer. – UV-Spektren: DK 2 Beckman Spektralphotometer und Cary 17. – NMR-Spektren: A 60 A Varian NMR Spektrometer (TMS als innerer Standard bei $\delta = 0.0$ ppm). – MS: Massenspektrometer Atlas CH 4 B und Varian 311 A (mit Datensystem SS 100) (Direkteinlaß, Elektronenenergie 70 eV). Die massenspektrometrisch bestimmten Mol.-Massen sind auf ^{96}Mo und ^{56}Fe bezogen.

1) (1–5- η -Butylcyclopentadien-1,4'-diyl)dicarbonyleisen (7)

a) *Durch Umsetzung von Spiro[4,4]nona-1,3-dien (4) mit Enneacarbonyldieisen:* Eine Mischung von 15.0 g (41.2 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und 5.0 g (41.6 mmol) **4** in 250 ml absol. Benzol wird entsprechend der Literaturvorschrift⁹⁾ unter Stickstoff 1.5 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen und Filtrieren engt man die dunkelrote Lösung ein, nimmt den öligen Rückstand mit Hexan auf und chromatographiert an Aluminiumoxid (Akt.-St. B IV) mit Hexan. Aus der ersten gelben Fraktion erhält man nach Einengen und Destillieren bei $90^\circ\text{C}/1$ Torr 4.6 g (42%) des Tricarbonylkomplexes **6** als gelbes Öl. Aus der dicht darauf folgenden zweiten gelben Fraktion lassen sich nach dem Eindampfen durch Destillation bei $75^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr ca. 150 mg (2%) des Dicarbonylkomplexes **7** als orangefarbenes, luftempfindliches Öl gewinnen.

UV-, IR- und ^1H -NMR-Spektren: Tab. I.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{FeO}_2$ (232.0) Ber. C 56.94 H 5.21 Gef. C 57.20 H 5.19 Mol.-Masse 232 (M^\oplus)

b) *Bei der Photolyse des Tricarbonyl(1–4- η -spiro[4,4]nona-1,3-dien)eisens (6):* Eine Lösung von 500 mg (1.9 mmol) **6**⁹⁾ in 100 ml absol. Pentan wird bei -50°C unter Stickstoffatmosphäre 5 h bestrahlt (Quecksilberhochdrucklampe Q 81, 70 Watt, Quarzlampengesellschaft, Hanau). Die rotbraune Lösung wird eingedampft, mit Hexan aufgenommen und an Aluminiumoxid (Akt.-St. B IV) mit Hexan chromatographiert. Aus der ersten gelben Fraktion erhält man nach dem Eindampfen i. Vak. und Destillieren des öligen Rückstandes 300 mg (60%) des Ausgangsmaterials. Die zweite gelbe Fraktion ergibt nach dem Eindampfen 25 mg (6%) des Dicarbonylkomplexes **7**.

c) *Durch Photolyse von Spiro[4,4]nona-1,3-dien (4) und Pentacarbonyleisen:* Bei Einsatz von 0.6 g (5 mmol) Spiroverbindung **4** und 2.0 g (10 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 250 ml Pentan, wie unter b), erhält man 500 mg (38%) **6** und 25 mg (2%) **7**.

2) (1–5- η -Butylcyclopentadien-1,4'-diyl)tricarbonylmolybdän (9): 2.64 g (10 mmol) Hexacarbonylmolybdän werden unter Stickstoff mit 1.5 g absol. Diglyme und 5 ml absol. Benzol 6 h auf 120°C erhitzt. Anschließend engt man das Reaktionsgemisch i. Vak., später i. Hochvak., bei 50°C bis zur Trockne ein, schlämmt dann den hellgelben, kristallinen Rückstand mit 25 ml stickstoffgesättigtem absol. Hexan auf und versetzt diese Suspension mit 2.4 g (20 mmol) **4**. Nach 4stündigem Rühren bei 40°C wird das Reaktionsgemisch filtriert, die orangefarbene Lösung eingengt und an Aluminiumoxid (Akt.-St. B IV) mit Hexan chromatographiert. Aus der ersten gelben Fraktion erhält man durch Umkristallisieren aus Hexan bei -60°C 0.65 g (21%) bezogen auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$ des Komplexes als hellgelbe, wenig luftempfindliche Blättchen vom Schmp. 54°C .

UV-, IR- und ^1H -NMR-Spektren: Tab. I.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{MoO}_3$ (300.2) Ber. C 48.02 H 4.03 Gef. C 48.00 H 3.94 Mol.-Masse 300 (M^\oplus)

3) *Tricarbonyl- η -methyl(1-5- η -methylcyclopentadienyl)molybdän (11)*: Eine Mischung von 2.64 g (10 mmol) Hexacarbonylmolybdän und 12 mmol Natrium-methylcyclopentadienid in 30 ml absol. THF wird unter Stickstoff 10 h zum Sieden erhitzt. Anschließend tropft man zu der abgekühlten Lösung bei Raumtemp. 2.8 g (20 mmol) Methyljodid in 10 ml absol. THF und rührt 4 h bei 40°C. Nach dem Einengen i. Vak. destilliert man den gelbbraunen, öligen Rückstand bei 65°C/10⁻³ Torr und erhält 1.8 g (65%, bezogen auf Mo(CO)₆) des Tricarbonylkomplexes 11 als hellgelbes, wenig luftempfindliches Öl, das bei etwa 10°C erstarrt.

UV-, IR- und ¹H-NMR-Spektren: Tab. 1.

C₁₀H₁₀MoO₃ (274.1) Ber. C 43.81 H 3.68 Gef. C 43.88 H 3.69 Mol.-Masse 274 (M[⊕])

4) *Dicarbonyl(3'-oxo-1-5- η -propylcyclopentadien-1,3'-diyl)eisen (13)*: Eine Suspension von 20.0 g (55.0 mmol) Enneacarbonyldieisen in 200 ml absol. Äther werden entsprechend der Literaturvorschrift¹²⁾ unter Stickstoff mit 4.0 g (43.5 mmol) Spiro[2,4]hepta-4,6-dien (5) versetzt und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend filtriert man das dunkelrote Reaktionsgemisch, dampft ein und nimmt den öligen, dunkelroten Rückstand bei Raumtemp. mit 150 ml Hexan auf. Aus dieser Lösung kristallisiert beim Abkühlen auf -20°C nur wenig (ca. 300 mg), stark verunreinigtes Produkt 13 aus. Der braune Rückstand der Hexan-Extraktion wird mit 200 ml siedendem Äther extrahiert und die so erhaltene gelbe Ätherlösung nach dem Filtrieren eingedampft. Den gelben kristallinen Rückstand kristallisiert man aus 200 ml Hexan um und erhält 2.2 g (22%) des Acylkomplexes 13 als wenig luftempfindliche, gelbe Nadeln vom Schmp. 112°C (Lit.¹²⁾ für „12“: Ausb. 38%, Schmp. 108–110°C).

UV-, IR- und ¹H-NMR-Spektren: Tab. 1.

C₁₀H₈FeO₃ (232.0) Ber. C 51.77 H 3.48 Gef. C 51.77 H 3.47 Mol.-Masse 232 (M[⊕])

5) *(1-5- η -Äthylcyclopentadien-1,2'-diyl)tricarbonylmolybdän (15)*: Eine Suspension von 2.64 g (10 mmol) Hexacarbonylmolybdän in 1.34 g (10 mmol) Diäthylenglycoldimethyläther (Diglyme) und 5 ml absol. Benzol wird unter Stickstoff 6 h auf 120°C erhitzt. Während der Umsetzung muß das an den Kolbenwänden haftende Metallcarbonyl mehrfach durch kräftiges Umschütteln in die Reaktionsmischung zurückgebracht werden. Nach weitgehender Umsetzung des Hexacarbonylmolybdäns (ca. 6 h) wird i. Vak., später bei 50°C/10⁻³ Torr, bis zur Trockne eingedampft, der gelbe, kristalline Rückstand unter Stickstoff in 25 ml absol. Hexan suspendiert und mit 3.6 g (40 mmol) 5 4 h bei 40°C gerührt. Die Reaktionslösung chromatographiert man nach dem Filtrieren und Einengen an Aluminiumoxid (Akt.-St. B IV) mit Hexan. Aus der ersten gelborangerfarbenen Fraktion lassen sich durch Umkristallisieren aus Hexan bei -60°C 450 mg (17%, bezogen auf Mo(CO)₆) des Tricarbonylkomplexes 15 als wenig luftempfindliche, orangerote Stäbchen vom Schmp. 104–106°C gewinnen.

UV-, IR- und ¹H-NMR-Spektren: Tab. 1.

C₁₀H₈MoO₃ (272.1) Ber. C 44.14 H 2.96 Gef. C 44.21 H 2.95
Mol.-Masse 271 (osmometr. in C₆H₆) und 272 (M[⊕])

[399/75]