

Acetylen-Komplexe des Molybdänocens: Synthese durch Ligandensubstitution an Bis(η^5 -cyclopentadienyl)[(*Z*)-stilben]-molybdän, einem Molybdänocen-Derivat mit substitutionslabilem Olefin

Gerhard E. Herberich* und Jun Okuda

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Professor-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 23. November 1983

Bei der Wiederholung der Reaktion von Molybdänocendihydrid, $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2$ (**1**), mit Diphenylacetylen konnte das (*Z*)-Stilben-Addukt des Molybdänocens, $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2[(\text{Z})\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5]$ (**3**), isoliert und charakterisiert werden. Der olefinische Ligand in **3** erweist sich als substitutionslabil: Verschiedene substituierte Acetylene $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ reagieren mit **3** glatt zu den Acetylen-Komplexen **2f–m** des Molybdänocens, $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{RC}\equiv\text{CR}')$. Der Einfluß der Acetylen-substituenten R und R' in dieser Verbindungsklasse wird im Hinblick auf ihre elektronischen Eigenschaften untersucht.

Acetylene Complexes of Molybdenocene: Synthesis via Ligand Substitution Reactions of Bis(η^5 -cyclopentadienyl)[(*Z*)-stilbene]molybdenum, a Molybdenocene Derivative with Substitution-labile Olefin

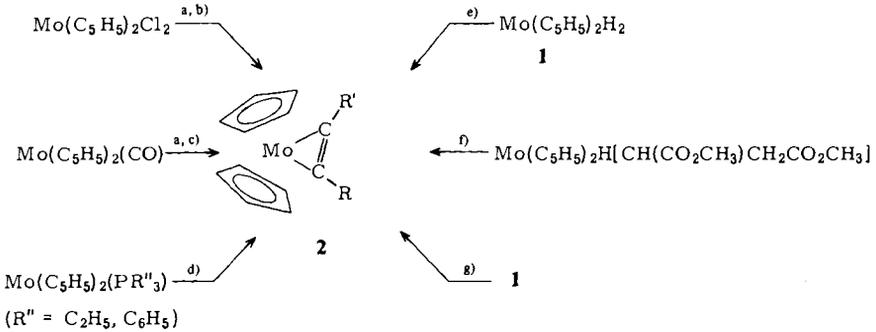
The reinvestigation of the reaction of molybdenocene dihydride, $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2$ (**1**), with diphenylacetylene led to the isolation and characterization of the (*Z*)-stilbene complex of molybdenocene, $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2[(\text{Z})\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5]$ (**3**). The olefin ligand in this complex is found to be rather labile and substitution reactions with various substituted acetylenes $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ readily gave the acetylene complexes of molybdenocene, $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{RC}\equiv\text{CR}')$ (**2f–m**). The effect of the acetylene substituents R and R' in these compounds is discussed in terms of their electronic properties.

Das in Substanz nicht bekannte Bis(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän oder Molybdänocen kann unter anderem aus Molybdänocendihydrid (**1**) durch photolytische H_2 -Eliminierung erzeugt werden¹⁾ und ist mit Hilfe der Matrixisolierungsmethode bei tiefen Temperaturen einer spektroskopischen Untersuchung zugänglich gemacht worden²⁾. Die Addition von Acetylenen $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ an Molybdänocen führt zu stabilen Komplexen des Typs $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{RC}\equiv\text{CR}')$ (**2**), die zur Klasse der gewinkelten Metallocene gehören³⁾. In der Literatur werden mehrere Wege zur Darstellung dieser Komplexe **2** beschrieben, die jeweils als Abfangreaktion intermediär gebildeten Molybdänocens aufgefaßt werden. In Schema 1 sind die bekannten Reaktionen zusammengefaßt.

Den ersten Acetylen-Komplex des Molybdänocens, **2a**, haben *Nakamura* und *Otsuka*⁹⁾ durch thermische Umsetzung des Dihydrids **1** mit Diphenylacetylen im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 2 in guter Ausbeute erhalten. Die Autoren erklären den Reak-

tionsablauf durch das zwischenzeitliche Auftreten eines Vinylhydrids $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_5)$ mit anschließender reduktiver Eliminierung von (*Z*)-Stilben und Abfangen des so gebildeten Molybdänocens durch das zweite Molekül Diphenylacetylen.

Schema 1



a) + $\text{RC}\equiv\text{CR}'$, -b) NaHg_x , -2 NaCl ; **2a-e**^{4,5)}; $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3)$ ⁶⁾, -

c) $h\nu$, -CO; **2a, b, d**⁷⁾, -d) + $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$, Δ , - PR''_3 ; **2a**¹⁾, -

e) + $\text{HC}\equiv\text{CH}$, $h\nu$, - H_2 ; **2b**¹⁾. -f) + $\text{F}_3\text{CC}\equiv\text{CCF}_3$, Δ , - $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$, **2e**⁸⁾. -

g) + 2 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$, -(*Z*)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$; **2a**⁹⁾.

2	a	b	c	d	e
R	C_6H_5	H	H	CH_3	CF_3
R'	C_6H_5	H	CH_3	CH_3	CF_3

Wir haben bei der Suche nach einer ergiebigen Synthese der Acetylen-Komplexe **2** diese Reaktion wiederholt. Dabei sind wir zu einem tieferen Verständnis der Reaktion gelangt und haben dadurch eine einfache und allgemeine Synthesemethode für die Molybdänocen-Acetylen-Komplexe **2** gefunden.

Ergebnisse

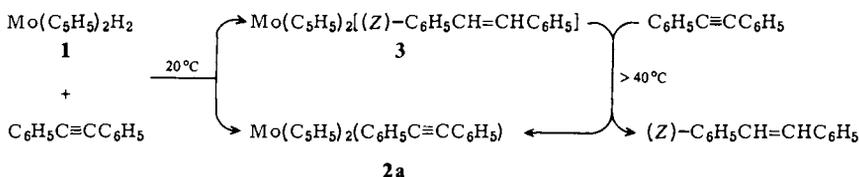
I. Reaktion von Molybdänocendihydrid (**1**) mit Diphenylacetylen

Versetzt man die leuchtend gelbe Lösung von Dihydrid **1** in C_6D_6 mit einem 2–5-fachen Überschuß an Diphenylacetylen, so wird sie innerhalb von 30 min rotbraun. ¹H-NMR-spektroskopisch stellt man einen raschen Verbrauch an **1** und das Auftauchen von drei neuen, etwa gleich intensiven Singulets im Bereich der C_5H_5 -Resonanzen fest. Eines davon kann aufgrund der chemischen Verschiebung dem Diphenylacetylen-Komplex **2a** zugeordnet werden. Bei Raumtemperatur bleibt die Reaktion dann praktisch stehen; erwärmt man aber auf 40°C , so verschwinden langsam die zwei unbekannt Signale, und das Singulett des Komplexes **2a** wächst. Ferner wird parallel hierzu die Bildung von (*Z*)-Stilben registriert. Die Lösung färbt sich von Rotbraun nach

Rotviolett, der Farbe des Komplexes **2a**. Die beiden unbekanntenen Signale stammen von einer Zwischenstufe, die weiter unten als der bisher unbekannte (*Z*)-Stilben-Komplex $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2[(\text{Z})\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5]$ (**3**) identifiziert wird.

Offensichtlich läßt sich die Reaktion des Dihydrids **1** mit Diphenylacetylen in zwei Teilschritte unterteilen: Zunächst reagiert das Dihydrid **1** mit Diphenylacetylen zum (*Z*)-Stilben-Komplex **3** und zum Diphenylacetylen-Komplex **2a** im Verhältnis von ca. 2:1. Vermutlich erzeugt also das von *Nakamura* und *Otsuka* postulierte Vinylhydrid unter reduktiver Eliminierung von (*Z*)-Stilben Molybdänocen, das in einer Konkurrenzreaktion einerseits zum (*Z*)-Stilben-Komplex **3** rekombiniert, andererseits von Diphenylacetylen zu **2a** abgefangen wird. Anschließend wird **3** in einem langsamen Folgeschritt durch Ligandensubstitution zum Diphenylacetylen-Komplex **2a** umgesetzt. Der Experimentalbefund wird durch Schema 2 wiedergegeben.

Schema 2



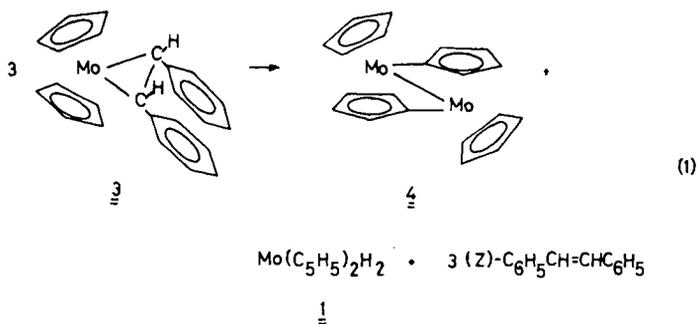
II. Der (*Z*)-Stilben-Komplex **3**

Um die Bildung des Diphenylacetylen-Komplexes **2a** im ersten Schritt weitgehend zu unterdrücken, wird bei der präparativen Darstellung des (*Z*)-Stilben-Komplexes **3** zu einer Toluol-Lösung von Dihydrid **1** bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von 1.1 Äquivalent Diphenylacetylen in Toluol/Pentan getropft. Durch Kristallisation aus CH_2Cl_2 wird **3** in Form sehr luftempfindlicher rotvioletter Kristalle mit 60–76% Ausbeute gewonnen.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** in CS_2 zeigt neben Phenyl-Protonen zwei Singulets bei 3.61 und 4.24 ppm für die nicht äquivalenten Protonen der beiden C_5H_5 -Ringe und bei 3.49 ppm das infolge der Komplexbildung um 3.08 ppm hochfeldverschobene Signal der olefinischen Protonen. Im Massenspektrum registriert man bei Elektronenstoßionisation in hoher Intensität die Ionen des Stilbens, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$, und seiner Fragmente und wesentlich weniger intensiv das Molybdänocen-Ion $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Mo}^+$. Im Felddesorptionsmassenspektrum kann hingegen der Molekülpeak gefunden werden.

Der Komplex **3** ist unter strengem Luftausschluß bei 0°C einige Monate haltbar. Die Lösung ist empfindlich gegen Erwärmen über Raumtemperatur wie auch gegen Bestrahlung. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch lassen sich nach Thermolyse einer Lösung von **3** in C_6D_6 bei 40°C hauptsächlich zwei Produkte in ungefähr gleichem Verhältnis neben freiem (*Z*)-Stilben aufgrund ihrer jeweils sehr charakteristischen Signalmuster identifizieren: Zum einen das Dihydrid **1**, zum anderen das dimere Dehydromolybdänocen, $\text{Mo}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2$ (**4**), das bei verschiedenen Reaktionen mit Molybdänocen-Derivaten entsteht¹⁰⁻¹³). Schematisch kann für die Thermolyse Gl. (1) angegeben werden, die auch für die Photolyse von **3** in C_6D_6 mit einer Hg-Mitteldrucklampe bei Raumtemperatur gilt. Bei der Photolyse ist jedoch der relative Anteil des Dihydrids **1**,

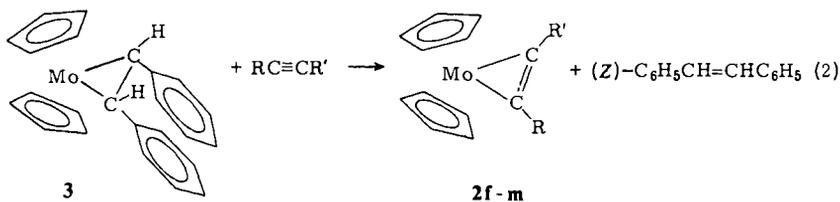
das ja selbst photolabil ist¹⁾, im Produktgemisch geringer. Es ist dabei sehr bemerkenswert, daß der (Z)-Stilben-Komplex bei Bestrahlung wesentlich schneller als das Dihydrid zerfällt.



Die beschriebenen Beobachtungen deuten auf eine ausgesprochene Schwäche der Bindung zwischen dem Molybdänocen-Fragment und dem (Z)-Stilben-Liganden in **3** hin. Diese Labilität des olefinischen Liganden ermöglicht die Substitution des (Z)-Stilbens in **3** durch verschiedenste σ -Donator- π -Acceptor-Liganden, von denen der Fall der Acetylene weiter unten im einzelnen behandelt wird. Andere Olefin-Komplexe des Molybdänocens^{4,9,14,15)} scheinen vergleichsweise recht robust: Der Ethylen-Komplex $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ widersetzt sich einem Austausch gegen Triorganylphosphane in der Schmelze bei 90°C¹⁵⁾.

III. Acetylen-Komplexe des Molybdänocens

Die Substitutionsreaktionen des (Z)-Stilben-Komplexes **3** mit überschüssigem Acetylen-Derivat $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ werden durch Gl. (2) beschrieben. Sie laufen in C_6D_6 bei etwa 50°C innerhalb von maximal 6 Stunden ¹H-NMR-spektroskopisch praktisch ohne Nebenreaktionen ab. Eine Zunahme der Austauschgeschwindigkeit ist mit steigender Acceptor-eigenschaft des Acetylens zu verzeichnen: Dicyanacetylen reagiert mit **3** bereits bei -78°C spontan zu **2m**, mit der Substitution gegen Bis(trimethylsilyl)acetylen konkurriert oberhalb 50°C die oben beschriebene Thermolyse.

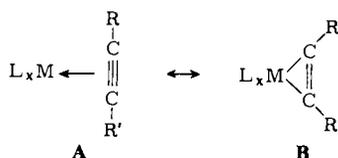


2	f	g	h	i	j	k	l	m
R	Si(CH ₃) ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	CN
R'	Si(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	H	4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	CN

Die präparative Darstellung und Isolierung der neuen Acetylen-Komplexe **2f** – **m** gelingt glatt nach entsprechender Reaktionsführung und Chromatographie an Al_2O_3 . Die Daten der neuen Komplexe sind in Tabelle 2 und 3 zusammengestellt. Die Luftempfindlichkeit der Verbindungen nimmt zwar mit der elektronenziehenden Fähigkeit der Acetylen-substituenten ab, jedoch ist nur der grüne Dicyanacetylen-Komplex **2m** leicht gegenüber Luft beständig. Die extreme Luftempfindlichkeit hat im Falle des Komplexes **2f** eine elementaranalytische Charakterisierung verhindert. Die Konstitution der Komplexe folgt unschwer aus den ^1H -NMR-, IR- und Massenspektren. Die Beschreibung als Bis(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän-Komplexe mit einem dihapto-gebundenen Acetylen-Liganden steht in vollem Einklang mit den Daten der bereits bekannten Komplexe **2a** – **e** und den Röntgenstrukturanalysen des Diphenylacetylen-Komplexes **2a**¹⁶⁾ und des Methylcyclopentadienyl-Analogons des Hexafluor-2-buten-Komplexes **2e**⁶⁾.

Diskussion

Die Bindung zwischen einem Olefin und einem einkernigen Übergangsmetall-Komplexfragment ML_x beschreibt das Dewar-Chatt-Duncanson-Modell mit Hilfe eines Synergismus von σ -Donator- und π -Acceptor-Bindung¹⁷⁾. Dieses Bindungsmodell kann auf die entsprechenden Acetylen-Komplexe $\text{ML}_x(\text{RC}\equiv\text{CR}')$ übertragen werden^{18,19)}, wobei beide orthogonal zueinander stehenden π -Orbitale des Acetylen-Liganden mit dem Komplexfragment ML_x wechselwirken können²⁰⁻²²⁾. Für elektronenreiche Metallzentren wird die Rückbindung vom Metall-HOMO in das π^* -Acceptor-Orbital des Acetylens essentiell, und die mesomere Grenzformel **B** (Metallacyclopropen²³⁾) dominiert gegenüber der Formel **A** einer reinen σ -Donator-Bindung.



Im Falle des Molybdänocen-Fragments hat *Thomas*⁵⁾ durch die Gegenüberstellung ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischer Daten der Komplexe **2b** und **e** einerseits und von Cyclopropen und 1-Methylcyclopropen andererseits gezeigt, daß die betreffenden Komplexe am besten als Molybdänacyclopropene zu beschreiben sind. Strukturelle Befunde wie die Länge der acetylenischen C – C-Bindung und das Ausmaß der Abknickung der Substituenten R und R' des Acetylens vom Metall weg (englisch als "bending back" bezeichnet) sprechen deutlich für eine starke Wechselwirkung aufgrund der Rückbindung von Molybdänocen zum Acetylen^{6,16)}.

Als ein vielbeachtetes Kriterium für die Bedeutung der Rückbindung ist die Frequenzverschiebung der Valenzschwingung für die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung im freien und koordinierten Acetylen $\Delta\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ herangezogen worden²⁰⁾. So ist in Komplexen des Typs $\text{ML}_2(\text{RC}\equiv\text{CR}')$ mit Ni, Pd und Pt als Zentralatom M und Triorganylphosphanen und -arsanen als Coliganden L die Größe von $\Delta\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ als eine gute Sonde für die C – C-Bindungsordnung des koordinierten Acetylens und somit für das Ausmaß der Rückbindung vom Metall zum Acetylen erkannt worden^{18,20,24)}.

Tab. 1. Verschiebung der $\nu_{C\equiv C}$ -Frequenz von freiem und koordiniertem Acetylen $RC\equiv CR'$ in Acetylen-Komplexen des Molybdänocens **2**

	R	R'	$\nu_{C\equiv C}$ (frei) [cm ⁻¹]	$\nu_{C\equiv C}$ (koord.) [cm ⁻¹]	$\Delta\nu_{C\equiv C}$ [cm ⁻¹]	$\frac{\sigma_1^R + \sigma_1^{R'}}{2}$
2f	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃	2107	1732 ^{b)}	375	-0.11
2d	CH ₃	CH ₃	2233	1830 ^{a)}	403	-0.01
2c	CH ₃	H	2150	1736 ^{a)}	414	-0.005
2b	H	H	1974	1613 ^{a)}	361	0
2g	CH ₃	C ₆ H ₅	2234	1797	437	0.055
2h	H	C ₆ H ₅	2111	1715	396	0.06
2i	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄	2212	1777 ^{b)}	435	0.10
2a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2223	1774 ^{a)}	449	0.12
2j	H	CO ₂ CH ₃	2130	1731 ^{b)}	399	0.16
2k	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	2228	1763	465	0.22
2l	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	2256	1783	473	0.32
2e	CF ₃	CF ₃	2300	1782 ^{a)}	518	0.40
2m	CN	CN	2218	1684	534	0.57

a) Werte nach Lit. 4,5,9), Aufnahmebedingungen unbekannt. – b) Mittelwert der beiden aufgespaltenen Banden. – c) Werte nach Lit. 26).

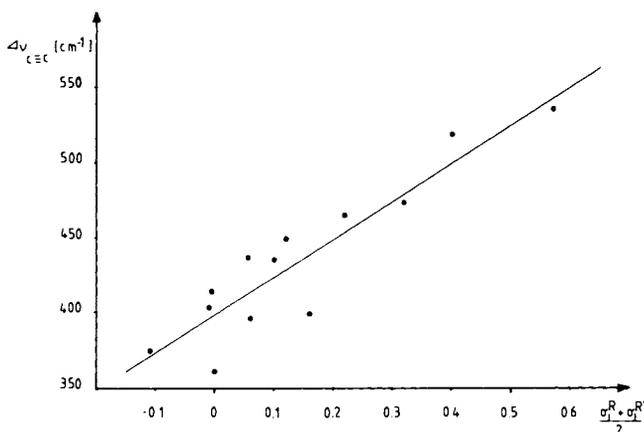


Abb. 1. Korrelation der $\Delta\nu_{C\equiv C}$ -Werte der Komplexe **2** (Tab. 1) mit den Mittelwerten der beiden Substituentenkonstanten für R und R' $\frac{\sigma_1^R + \sigma_1^{R'}}{2}$

In Tab. 1 sind die Werte von $\Delta\nu_{C\equiv C}$ für alle bekannten Acetylen-Komplexe des Molybdänocens aufgeführt. $\Delta\nu_{C\equiv C}$ nimmt mit der Acceptorstärke des Acetylens $RC\equiv CR'$ zu. Die Analyse der Daten ergibt eine lineare Korrelation zwischen der Frequenzverschiebung $\Delta\nu_{C\equiv C}$ ²⁵⁾ und dem Mittelwert der induktiven Substituentenkonstanten σ_1 ²⁶⁾ (Abb. 1); dabei fallen die Werte für R = H und/oder R' = H deutlich heraus, was molekularmechanisch verständlich ist. Der Korrelationskoeffizient beträgt 0.91 für das gesamte Datenmaterial und 0.979 für die Fälle mit R, R' ≠ H. Diese Beziehung bestätigt,

daß das Molybdänocen-Fragment ein elektronenreiches Metallzentrum aufweist und daß für die Bindung zum Acetylen die Rückbindung ausschlaggebend ist. Daß gerade die σ_f -Werte (die ja im wesentlichen die induktive und nur sehr wenig die mesomere Substituentenwirkung erfassen²⁷⁾) eine gute Korrelation ergeben, bedeutet, daß die Lage des π^* -Acceptor-Orbitals im Acetylen und somit das Ausmaß des Elektronenflusses vom Metall-HOMO in das π^* -Orbital hauptsächlich durch den induktiven Effekt und nicht durch den Mesomerie-Effekt der Acetylen-substituenten R und R' beeinflusst wird. In einer ähnlichen Untersuchung hat *Ittel*²⁸⁾ aus der Analyse der $\nu_{N\equiv C}$ -Frequenzen in Komplexen des Typs $Ni[CNC(CH_3)_3]_2(RC\equiv CR')$ gefolgert, daß die Elektronendichte aus der Rückbindung mehr im C-C-Gerüst des Acetylen lokalisiert ist.

Die ausgeprägte Labilität der Bindung zwischen (Z)-Stilben und dem Molybdänocen-Fragment erklären wir im Lichte des oben erörterten Bindungsmodells mit elektronischen und im besonderen Maße mit sterischen Einflüssen: Das π^* -Acceptor-Orbital des (Z)-Stilbens ist nicht ausgesprochen niedrig und die Rückbindung vom Metall somit nicht besonders stark²⁹⁾. Die beiden *cis*-ständigen Phenyl-Gruppen üben zudem eine erhebliche sterische Belastung auf die Molybdänocen-Olefin-Bindung aus. Der hohe sterische Anspruch des Molybdänocen-Fragments ist beispielsweise bei der Röntgenstrukturanalyse des Vinylhydrids $Mo(C_5H_5)_2H[(Z)-C(CO_2CH_3)=CHCO_2CH_3]$ aufgezeigt worden³⁰⁾.

Schließlich weisen wir noch darauf hin, daß die hier beschriebene Synthese von Molybdänocen-Acetylen-Komplexen **2** allgemeiner als die bisher bekannten Verfahren (Schema 1) ist und sich besonders vorteilhaft bei den Acetylenen anwenden läßt, die mit Molybdänocendihydrid (**1**) zu stabilen Vinylhydriden reagieren; die Komplexe **2j** – **m** sind Beispiele für diese Situation.

Der (Z)-Stilben-Komplex **3** ergibt auch mit anderen ungesättigten Substraten Substitutionsreaktionen; in einigen Fällen wird Isomerisierung zum (E)-Stilben-Komplex beobachtet³¹⁾. Diese vielseitigen Reaktionen werden Gegenstand einer weiteren Publikation sein.

Wir danken Herrn Prof. Dr. J. Müller, Technische Universität Berlin, für die Aufnahme von FD-Massenspektren. Unsere Arbeit wurde durch den *Fonds der Chemischen Industrie* großzügig gefördert.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter N_2 mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden wie üblich gereinigt, getrocknet und unter N_2 destilliert. Bei sehr empfindlichen Substanzen wurden sie zusätzlich kurz vor Gebrauch durch einen Einfrier-Auftau-Zyklus i. Vak. sorgfältig entgast. – Für die Chromatographie wurde mit 7% H_2O desaktiviertes Al_2O_3 verwendet. – Phenylpropionsäure-methylester wurde durch Veresterung der Säure, Bis(4-methylphenyl)acetylen aus 4,4'-Dimethylbenzil nach Lit.³²⁾ und Dicyanacetylen aus Acetylendicarbonsäure-dimethylester nach Lit.³³⁾ hergestellt. Die Synthese von Molybdänocendihydrid (**1**) erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von *Green* und *Knowles*³⁴⁾. – 1H -NMR-Spektren: NM-C-60 HL (60 MHz) der Firma Jeol. – Massenspektren: Varian MAT CH 5 – DF (70 eV). – IR-Spektren: IR-Spektrometer 580 der Firma Perkin-Elmer.

Präparative und analytische Daten von **2f** – **m** sind in Tab. 2, 3 enthalten.

Tab. 2. Präparative Daten und C,H-Analysen der Komplexe 2

	Summen- formel	Molmasse (MS) ^{a)}	Analyse C H	Ausb. (%) bez. auf 3	Farbe	Schmp./Zers. (°C)
2f	C ₁₈ H ₂₈ Si ₂ Mo	Ber. 396.5 Gef. 398	— ^{b)}	15	hellorange	79 – 81 / >180
2g	C ₁₉ H ₁₈ Mo	Ber. 342.3 Gef. 344	Ber. 66.67 5.30 Gef. 66.54 5.34	35	orange	80 – 81 / >190
2h	C ₁₈ H ₁₆ Mo	Ber. 328.3 Gef. 330	Ber. 65.86 4.91 Gef. 65.35 4.89	43	hellbraun	118 – 120 / >190
2i	C ₂₆ H ₂₄ Mo	Ber. 432.4 Gef. 434	Ber. 72.22 5.59 Gef. 72.06 5.68	72	rotviolett	169 – 170 / >230
2j	C ₁₄ H ₁₄ O ₂ Mo	Ber. 310.2 Gef. 312	Ber. 54.21 4.55 Gef. 54.27 4.47	51	orangerot	104 – 105 / >180
2k	C ₂₀ H ₁₈ O ₂ Mo	Ber. 386.3 Gef. 388	Ber. 62.18 4.70 Gef. 62.02 4.71	57	dunkel- violett	139 – 140 / >200
2l	C ₁₆ H ₁₆ O ₄ Mo	Ber. 368.2 Gef. 370	Ber. 52.19 4.38 Gef. 52.18 4.35	70	rotorange	162 – 163 / >220
2m	C ₁₄ H ₁₀ N ₂ Mo	Ber. 302.2 Gef. 304	Ber. 55.65 3.34 Gef. 55.39 3.46	78	grün	— / 265

^{a)} Massenzahl der häufigsten Isotopenkombination des Molekülpeaks; für Fragmentierungsmuster siehe Lit. 4, 5, 9). — ^{b)} Nicht bestimmt.

Tab. 3. ¹H-NMR- und IR-Spektren der Komplexe 2

	¹ H-NMR ^{a)} C ₅ H ₅ (s, 10H)	R, R'	IR ^{b)} ν _{C≡C}	Sonstige
2f	3.98	0.17 s (18H, Si(CH ₃) ₃)	1750, 1713	1253 (SiCH ₃)
2g	4.27	2.59 s (3H, CH ₃), 6.90 – 7.36 m (5H, C ₆ H ₅)	1797	
2h	4.39	7.15 – 7.48 m (5H, C ₆ H ₅), 7.59 s (1H, ≡CH)	1715	
2i	4.44	2.36 s (6H, CH ₃), 7.11, 7.59 (AA'XX', 8H, C ₆ H ₄)	1781, 1773	
2j	4.61	3.71 s (3H, OCH ₃), 7.58 s (1H, ≡CH)	1733, 1729	1663 (C=O)
2k	4.61	3.73 s (3H, OCH ₃), 7.19 – 7.39 m (3H, C ₆ H ₅), 7.52 – 7.57 m (2H, C ₆ H ₅)	1763	1678 (C=O)
2l	4.73	3.66 s (6H, OCH ₃)	1783	1679 (C=O)
2m	4.85 ^{c)}	—	1684	2180 (CN)

^{a)} δ-Werte [ppm], gegen int. TMS, 60 MHz, CS₂. — ^{b)} KBr-Preßling, gegen Polystyrol, [cm⁻¹].
— ^{c)} In CD₂Cl₂.

1. *Bis(cyclopentadienyl)((Z)-1,2-diphenylethen)molybdän* (3): Zu einer Lösung von 5.0 g (22 mmol) Molybdänocendihydrid (1) in 150 ml Toluol wird unter Rühren innerhalb von 2 h bei Raumtemp. die Lösung von 4.3 g (24 mmol) Diphenylacetylen in 10 ml Toluol und 90 ml Pentan getropft. Die orangebraune Lösung wird anschließend i. Vak. bis zur Trockne eingengt, der Rückstand mit 20 ml Pentan extrahiert und in 40 ml CH₂Cl₂ gelöst. Nach Filtrieren durch eine

Glasfritte wird die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und auf -20°C abgekühlt. Man erhält 4.9–5.8 g (12.1–14.3 mmol) **3** als sehr luftempfindliche rotviolette Nadeln. Die Aufarbeitung der Mutterlauge ergibt weitere 0.5–1.0 g (1.2–2.5 mmol; Gesamtausbe. ca. 60–76%, bez. auf **1**). Analysenreine Proben werden durch zweimalige Kristallisation aus Toluol/Pentan oder CH_2Cl_2 erhalten, Schmp. $108-110^{\circ}\text{C}$ (Zers.). Gut löslich in Toluol, CH_2Cl_2 und THF, kaum löslich in Pentan und Ether. – $^1\text{H-NMR}$ (int. TMS, CS_2): $\delta = 3.49$ s (2 CH), 3.61 s, 4.24 s (2 C_5H_5), 6.56–6.91 m (2 C_6H_5). – MS (70 eV; $I_{\text{rel.}}$): $m/e = 228$ (13%; $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Mo}^+$), 180 (100; $\text{C}_{14}\text{H}_{12}^+$). – MS (FD): $m/e = 408$ (M^+).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Mo}$ (406.4) Ber. C 70.93 H 5.46 Gef. C 70.65 H 5.42

2. *Bis(cyclopentadienyl)[bis(trimethylsilyl)acetylen]molybdän (2f)*: Eine Lösung von 810 mg (2.0 mmol) **3** und 1.4 g (8.0 mmol) Bis(trimethylsilyl)acetylen in 20 ml Toluol wird 16 h auf 45°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird eingengt und an Al_2O_3 (Säule 2×40 cm) chromatographiert. Mit Pentan wird eine rasch wandernde orangefarbene Zone eluiert. Das Eluat wird eingengt und erneut wie oben chromatographiert. Durch vorsichtiges Einengen und langsames Abkühlen auf -78°C erhält man 120 mg (0.30 mmol; 15%, bez. auf **3**) spektroskopisch reines **2f** als extrem luftempfindliche hellorangefarbene Schuppen, löslich in allen üblichen organischen Lösungsmitteln.

3. *Bis(cyclopentadienyl)(1-phenylpropin)molybdän (2g)*: Eine Lösung von 410 mg (1.0 mmol) **3** wird mit 250 μl (232 mg; 2.0 mmol) 1-Phenylpropin in 10 ml Toluol versetzt und 16 h auf 50°C erwärmt. Die dunkelorangefarbene Lösung wird eingengt und an Al_2O_3 (Säule 2×20 cm) chromatographiert. Mit 50 ml Pentan wird überschüssiges Acetylen mit (*Z*)-Stilben als schwach gelbliche Bande eluiert. Elution mit Pentan/Ether-Gemisch (4:1) liefert eine orangefarbene Zone, die nach Abziehen des Eluens und zweimaliger Kristallisation aus Pentan 120 mg (0.35 mmol; 35%, bez. auf **3**) **2g** als extrem luftempfindliche orangefarbene Plättchen ergibt, löslich in allen üblichen organischen Lösungsmitteln. Analysenreine Proben erhält man durch zügige Sublimation bei $110^{\circ}\text{C}/10^{-5}$ bar gegen einen wassergekühlten Finger.

4. *Bis(cyclopentadienyl)(phenylacetylen)molybdän (2h)*: Eine Lösung von 810 mg (2.0 mmol) **3** wird mit 550 μl (510 mg; 5.0 mmol) Phenylacetylen in 25 ml Toluol versetzt und 16 h auf 60°C erwärmt. Man engt das Reaktionsgemisch ein, extrahiert mit 4×10 ml Ether, filtriert die vereinigten Extrakte über eine 2.5-cm-Schicht von Al_2O_3 , engt das Filtrat bis zum Auftreten von öligen Streifen ein und kühlt dann auf -20°C ab. Zweimalige Kristallisation aus Ether ergibt 280 mg (0.86 mmol; 43%, bez. auf **3**) **2h** als sehr luftempfindliche hellbraune Nadeln, kaum löslich in Pentan, gut löslich in anderen üblichen organischen Lösungsmitteln.

5. *[Bis(4-methylphenyl)acetylen]bis(cyclopentadienyl)molybdän (2i)*: Die Lösung von 410 mg (1.0 mmol) **3** und 310 mg (1.5 mmol) Bis(4-methylphenyl)acetylen in 20 ml Toluol wird 7 h auf 60°C erwärmt. Die braunviolette Lösung wird eingengt und an Al_2O_3 (Säule 2×20 cm) chromatographiert. Nach Elution mit 100 ml Pentan wird mit Pentan/Toluol (2.5:1) eine rotviolette Bande entwickelt, welche ein weinrotes Eluat ergibt. Einengen, Kristallisieren aus wenig Pentan und Umkristallisieren aus Pentan/Toluol bei -20°C liefert 310 mg (0.72 mmol; 72%, bez. auf **3**) **2i** als luftempfindliche rotviolette Plättchen, kaum löslich in Pentan und Ether, gut löslich in Toluol, CH_2Cl_2 und THF.

6. *Bis(cyclopentadienyl)(propionsäure-methylester)molybdän (2j)*: Die Lösung von 835 mg (2.1 mmol) **3** und 250 μl (236 mg; 2.8 mmol) Propionsäure-methylester in 20 ml THF wird 6 h auf 60°C erwärmt. Das orangefarbene Reaktionsgemisch wird eingengt und der ölige Rückstand mit 3×10 ml Ether extrahiert. Die Extrakte werden durch eine 3-cm-Schicht von Al_2O_3 filtriert, und das orangefarbene Filtrat wird vorsichtig eingengt. Langsames Abkühlen auf -78°C ergibt 330 mg (1.1 mmol; 51%, bez. auf **3**) **2j** als extrem luftempfindliche orangefarbene Kristalle, löslich in al-

len üblichen organischen Lösungsmitteln außer in Pentan. Analysenreine Proben erhält man durch Sublimation bei $90^{\circ}\text{C}/10^{-5}$ bar gegen einen wassergekühlten Finger.

7. *Bis(cyclopentadienyl)(phenylpropioisäure-methylester)molybdän (2k)*: Eine Lösung von 410 mg (1.0 mmol) **3** und 170 mg (1.1 mmol) Phenylpropioisäure-methylester in 10 ml Toluol wird 6 h auf 60°C erwärmt. Nach Einengen wird an Al_2O_3 (Säule 2×20 cm) chromatographiert. Nach Elution mit 50 ml Pentan wird mit CH_2Cl_2 eine bräunlich graue Zone eluiert. Erneute Chromatographie wie oben ergibt ein grauviolettes Eluat, das nach Abziehen des Eluens und Kristallisation aus Ether bei -20°C 220 mg (0.57 mmol; 57%, bez. auf **3**) **2k** als luftempfindliche dunkelviolette Prismen liefert, kaum löslich in Kohlenwasserstoffen, löslich in Ether, CH_2Cl_2 und THF.

8. *(Acetylendicarbonsäure-dimethylester)bis(cyclopentadienyl)molybdän (21)*: Eine Lösung von 780 mg (1.9 mmol) **3** und 0.5 ml (560 mg; 3.9 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 25 ml Toluol wird 2 h auf 60°C erwärmt. Die dunkelrote Lösung wird eingengt und an Al_2O_3 (Säule 2×20 cm) chromatographiert. Nach Elution mit 150 ml Pentan wird mit CH_2Cl_2 eine braune Zone eluiert, die ein orangefarbenes Eluat ergibt. Das Eluens wird abgezogen, und zweimalige Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan liefert 490 mg (1.3 mmol; 70%, bez. auf **3**) **21** als rot-orangefarbene Kristalle, die etwas luftempfindlich sind und sich in Toluol, CH_2Cl_2 und THF gut, in Ether, CS_2 und Pentan nicht lösen.

9. *Bis(cyclopentadienyl)(dicyanacetylen)molybdän (2m)*: In eine auf -78°C gekühlte Lösung von 260 mg (0.60 mmol) **3** in 20 ml THF werden unter gutem Rühren ca. 200 mg (2.6 mmol) Dicyanacetylen (hergestellt aus 1.0 g (9 mmol) Acetylendicarbonboxamid) kondensiert. Die Lösung färbt sich infolge der Polymerisation von Dicyanacetylen sofort schwarz. Man bringt die Lösung langsam auf Raumtemp., engt ein und chromatographiert an Al_2O_3 (Säule 2×20 cm). Mit Pentan wird eine nicht näher untersuchte braune Zone, mit CH_2Cl_2 eine grüne Zone eluiert. Nach Abziehen des Eluens und Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan bei -20°C erhält man 140 mg (0.47 mmol; 78%, bez. auf **3**) **2m** als luftbeständige grüne Kristalle, löslich in CH_2Cl_2 und Aceton, kaum löslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

- 1) G. L. Geoffroy und M. G. Bradley, *Inorg. Chem.* **17**, 2410 (1978).
- 2) J. Chetwynd-Talbot, P. Grebenik und R. N. Perutz, *Inorg. Chem.* **21**, 3647 (1982).
- 3) J. W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1729 (1976).
- 4) J. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1838 (1973).
- 5) J. L. Thomas, *Inorg. Chem.* **17**, 1507 (1978).
- 6) J. L. Petersen und J. W. Egan jr., *Inorg. Chem.* **20**, 2883 (1981).
- 7) K. L. T. Wong, J. L. Thomas und H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3694 (1974).
- 8) A. Nakamura und S. Otsuka, *J. Mol. Catal.* **1**, 285 (1975/76).
- 9) A. Nakamura und S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1886 (1972).
- 10) M. Berry, N. J. Cooper, M. L. H. Green und S. J. Simpson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 29.
- 11) M. del Carmen Barral, M. L. H. Green und R. Jimenez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 2495.
- 12) B. Meunier und K. Prout, *Acta Crystallogr., Sect. B* **35**, 2558 (1979).
- 13) J. A. Marsella und K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1747 (1980).
- 14) A. Nakamura und S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7262 (1973).
- 15) F. W. S. Benfield und M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1324.
- 16) A. De Cian, J. Colin, M. Schappacher, L. Ricard und R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1850 (1981).
- 17) M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **18**, C 79 (1951); J. Chatt und L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939; M. J. S. Dewar und G. P. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 783 (1979).
- 18) E. O. Greaves, C. J. L. Lock und P. M. Maitlis, *Can. J. Chem.* **46**, 3879 (1968); P. M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium*, Bd. 1, S. 123, Academic Press, New York 1971.
- 19) J. H. Nelson, K. S. Wheelock, L. C. Cusachs und H. B. Jonassen, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7005 (1969).

- 20) S. Otsuka und A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.* **14**, 245 (1976).
- 21) M. Simonetta und A. Gavezzotti in S. Patai (Hrsg.), *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond*, Bd. I, S. 42, Wiley, New York 1978.
- 22) K. Tatsumi, R. Hoffmann und J. L. Templeton, *Inorg. Chem.* **21**, 466 (1982).
- 23) F. R. Hartley, *Angew. Chem.* **84**, 657 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 596 (1972).
- 24) D. H. Farrar und N. C. Payne, *J. Organomet. Chem.* **220**, 251 (1981).
- 25) Die Valenzschwingungsfrequenzen $\nu_{C \equiv C}$ sind nicht unter einheitlichen Bedingungen gemessen.
- 26) M. Charton, *Prog. Phys. Org. Chem.* **13**, 119 (1981).
- 27) C. G. Swain und E. C. Lupton, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4328 (1968).
- 28) S. D. Ittel, *Inorg. Chem.* **16**, 2589 (1977).
- 29) S. D. Ittel und J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **74**, 121 (1974).
- 30) G. E. Herberich, B. Hessner und J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **254**, 317 (1983).
- 31) G. E. Herberich und J. Okuda, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 32) T. Mukaiyama, H. Nambu und T. Kumamoto, *J. Org. Chem.* **29**, 2243 (1964).
- 33) A. J. Saggiomo, *J. Org. Chem.* **22**, 1171 (1957).
- 34) M. L. H. Green und P. J. Knowles, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 989.

[372/83]