

Gehinderte Ligandbewegungen in Übergangsmetallkomplexen, XXXIII¹⁾

(η^2 - und η^4 -Dien)[2-(η^5 -cyclopentadienyl)ethyl]molybdän-Carbonyle

Cornelius G. Kreiter*, Wolfgang Michels und Martin Wenz

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

Eingegangen am 9. Dezember 1985

Tricarbonyl[2-(η^5 -cyclopentadienyl)ethyl]molybdän (**1**) reagiert photochemisch mit 1,3-Butadien (**2**), (*E*)-1,3-Pentadien (**3**) bzw. 2-Methyl-1,3-butadien (**4**) zu den korrespondierenden η^2 - und η^4 -Dien-Komplexen. Stufenweise werden Dicarbonyl[2-(η^5 -cyclopentadienyl)ethyl](η^2 -dien)molybdän (**5**, **8**, **11**) und Carbonyl[2-(η^5 -cyclopentadienyl)ethyl](η^4 -dien)molybdän (**6**, **9**, **12**) gebildet. Insertion des 1,3-Butadiens in die Mo–C- σ -Bindung von **5** ergibt Dicarbonyl[6-(η^5 -cyclopentadienyl)- η^3 -(*E*)-2-hexenyl]molybdän (**7**) als Nebenprodukt. Gleichermaßen reagiert **8** zu dem entsprechenden [6-(η^5 -Cyclopentadienyl)- η^3 -(*E,E*)-1-methyl-2-hexenyl]-Chelatkomplex **10**. Die η^2 -Dien-Liganden in **5**, **8**, **11** zeigen gehinderte Rotation um die Achse durch die Mitte der CC-Doppelbindung und das Zentralatom. Zwei unterschiedliche Rotamere können bei tiefen Temperaturen beobachtet werden. Die Energiebarrieren wurden durch Linienform-Analyse zu $\Delta G_{300}^\ddagger = 62.0 \pm 0.2$ kJ/mol für **5**, $\Delta G_{280}^\ddagger = 66.2 \pm 0.2$ kJ/mol für **8** und $\Delta G_{298}^\ddagger = 61.0 \pm 0.2$ kJ/mol für **11** ermittelt. Komplex **9** ist in einer, **12** in beiden der zwei möglichen diastereomeren Formen erhältlich.

Hindered Ligand Movements in Transition Metal Complexes, XXXIII¹⁾

(η^2 - and η^4 -Diene)[2-(η^5 -cyclopentadienyl)ethyl]molybdenum Carbonyls

Tricarbonyl[2-(η^5 -cyclopentadienyl)ethyl]molybdenum (**1**) reacts photochemically with 1,3-butadiene (**2**), (*E*)-1,3-pentadiene (**3**) or 2-methyl-1,3-butadiene (**4**), respectively, to give the corresponding η^2 - and η^4 -diene complexes. Stepwise, dicarbonyl[2-(η^5 -cyclopentadienyl)ethyl](η^2 -diene)molybdenum (**5**, **8**, **11**) and carbonyl[2-(η^5 -cyclopentadienyl)ethyl](η^4 -diene)molybdenum (**6**, **9**, **12**) are formed. Insertion of 1,3-butadiene into the Mo–C- σ -bond of **5** yields dicarbonyl[6-(η^5 -cyclopentadienyl)- η^3 -(*E*)-2-hexenyl]molybdenum (**7**) as a by-product. Similarly, **8** reacts to the corresponding [6-(η^5 -cyclopentadienyl)- η^3 -(*E,E*)-1-methyl-2-hexenyl] chelate complex **10**. The η^2 -diene ligands in **5**, **8**, **11** show hindered rotation around the axis through the center of the coordinated CC-double bond and the central atom. Two different rotamers can be observed at low temperatures. The energy barriers were determined by band shape analyses to be $\Delta G_{300}^\ddagger = 62.0 \pm 0.2$ kJ/mol for **5**, $\Delta G_{280}^\ddagger = 66.2 \pm 0.2$ kJ/mol for **8**, and $\Delta G_{298}^\ddagger = 61.0 \pm 0.2$ kJ/mol for **11**. Complex **9** is obtained in one, **12** in both of the two possible diastereomeric forms.

[(η^5 -C₅H₅)Mo(CO)₃CH₃]-Komplexe (M = Mo, W²⁾) reagieren unter photochemischen Bedingungen recht unterschiedlich mit konjugierten Dienen. Während die Wolfram-Verbindung in glatter Reaktion [(η^5 -C₅H₅)W(CO)(COCH₃)(η^4 -dien)]

Tab. 1. $\nu(\text{CO})$ -Banden (in cm^{-1}) und Kraftkonstanten (in N/m) der Komplexe **5–12** in *n*-Hexan-Lösung. Bandenintensitäten: m = mittelstark, s = stark

	A_1	B_1	k	k_i
5	1975 m	1918 s	1530	45
8	1975 m	1905 s	1520	55
11	1983 m	1915 s	1534	54
7	1955 s	1875 s	1482	62
10	1950 s	1875 s	1478	58
6	1935 m		1512	
9	1920 m		1488	
12	1931 m		1501	

Dagegen sind die Intensitäten der $\nu(\text{CO})$ -Banden der Dicarbonyl-Komplexe **7**, **10** nahezu gleich. Andeutungsweise ist hier die A_1 -Schwingung intensiver als die B_1 -Schwingung. Dies weist auf angulare $\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Gruppen mit einem Winkel kleiner 90° hin.

Die Monocarbonyl-Komplexe liefern naturgemäß nur eine $\nu(\text{CO})$ -Bande. Diese ist im Falle von **6**, **9**, **12**, vor allem für die beiden Letztgenannten, auffällig breit und von geringer Intensität.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **5–12** sind gemäß der strukturellen Verwandtschaft der Komplexe in drei Gruppen zusammengefaßt (Tab. 2).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe **5**, **8**, **11** sind temperaturabhängig. Unterhalb etwa 240 K werden die Tieftemperaturgrenzspektren erhalten. Die Hochtemperaturform wird selbst bei 350 K noch nicht für alle Signale erreicht. Messungen über diese Temperatur hinaus scheitern an der begrenzten thermischen Beständigkeit von **5**, **8**, **11**.

Bei 230 K zeigt **5** zwanzig Signale zwischen $\delta = -0.5$ und 5.5 (Abb. 1), von denen zwei vierfache, drei doppelte und die übrigen einfache Intensität aufweisen. Durch Homo-Entkopplungsexperimente läßt sich die Verknüpfung dieser Signale über ihre Kopplungskonstanten in insgesamt sechs verschiedenen Mehrspin-Systemen ermitteln. Man findet zwei 6-Spin-Systeme, deren chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten für zwei unterschiedliche η^2 -1,3-Butadien-Liganden sprechen. Die Signale der koordinierten Vinyl-Einheit liegen zwischen $\delta = 1.8$ und 3.2, die der unkoordinierten zwischen $\delta = 4.6$ und 5.3. Charakteristisch für die koordinierte Vinyl-Einheit ist die Zunahme der geminalen und Verringerung der vicinalen Kopplungskonstanten im Vergleich zur freien Vinyl-Einheit. Aus der Größe der $^3J(2,3)$ -Kopplung von 10 Hz folgt, daß der η^2 -1,3-Butadien-Ligand in **5** vorzugsweise die *s-trans*-Konformation einnimmt.

Stark hochfeldverschoben und bei $\delta = 3.5$ liegen die Signale zweier ABXY-Spinsysteme. Diese entsprechen zwei aliphatischen Ethylen-Einheiten. Die Hochfeldverschiebung je einer Methylengruppe zeigt deren σ -Bindung zum Molybdän an. Weiter beobachtet man zwischen 3.7 und 4.9 ppm ein ABXY- und ein AA'XX'-Spinsystem. Die Signale des ersteren besitzen Doppeltriplett-Struktur. Die Größe der Kopplungskonstanten 2.7 und 1.8 Hz ist charakteristisch für einen monosubstituierten $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}$ -Liganden. Die Differenzierung der Protonen in 2,5- und 3,4-Stellung zeigt eine asymmetrische Umgebung an. Auch das AA'XX'-Spinsystem gehört einem $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}$ -Liganden an und zeigt Pseudotriplett-Struktur an beiden Signalen. Aus den vier 4-Spinsystemen folgt unmittelbar, daß in **5** zwei diastereomere Enantiomerenpaare mit $[2-(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl)ethyl}]$ -Liganden vorliegen. Aufgrund der $\nu(\text{CO})$ -Banden kann man mit Sicherheit eine transoide Anordnung der $\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Gruppe und damit, legt man für **5** die gleiche verzerrt pyramidal quadratische Koordinationssphäre

zugrunde, die Koordination des η^2 -1,3-Butadien-Liganden transoid zur Mo—C- σ -Bindung festlegen.

Die diastereomeren $[(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)]$ -Komplexe **5a**, **5b** sollten strukturell weitgehend $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^{11,12}$ entsprechen. In diesem Komplex beträgt der Torsionswinkel zwischen der CC-Doppelbindung des Ethylen-Liganden und der lokalen C_5 -Achse des $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Rings 90° . Somit sollten sich die beiden Isomeren **5a**, **5b** lediglich in der Stellung des freien Vinylrestes relativ zu dem $[2-(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl)ethyl}]$ -Liganden unterscheiden.

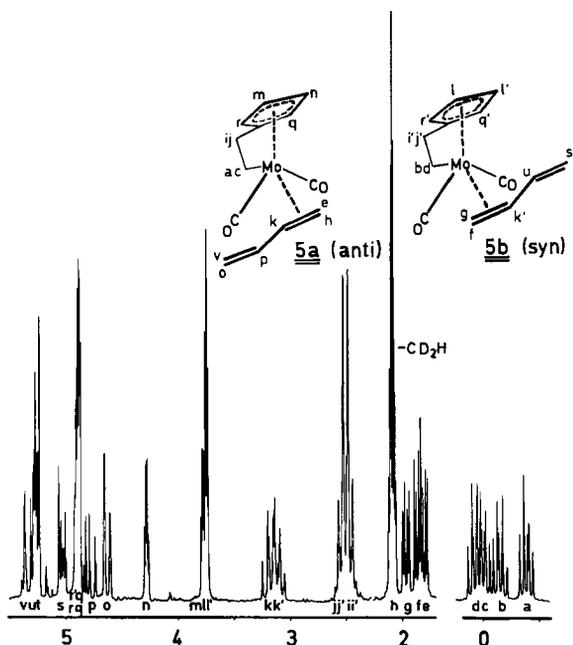


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** bei 230 K

Da der η^2 -1,3-Butadien-Ligand in **5a**, **5b** die *s-trans*-Konformation bevorzugt, sollten 3-H und *E*-4-H stärker abgeschirmt sein, wenn der unkoordinierte Vinylrest zum Fünfring weist, als wenn er die entgegengesetzte Position einnimmt. Da in **5b** für 3-H und *E*-4-H eine stärkere Abschirmung als in **5a** erhalten wird, folgt, daß in **5b** der freie Vinylrest des η^2 -1,3-Butadien-Liganden zum Fünfring (*syn*), in **5a** in die entgegengesetzte Richtung (*anti*) orientiert ist.

Da **5a**, **5b** gleiche Populationen besitzen, ist eine Zuordnung der Signale der $[2-(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl)ethyl}]$ -Liganden zu den beiden Formen nicht ohne zusätzliche Annahmen möglich. Die in Tab. 2 vorgenommene Zuordnung basiert auf der Überlegung, daß in **5a** die freie Vinylgruppe die chemischen Verschiebungen der 1'-Ethylenprotonen, in **5b** die der 3,4-Cyclopentadienyl-Protonen stärker differenzieren sollte. Daß diese Überlegung realistisch ist, folgt aus den Spektren von **11a**, **11b**, bei denen eine entsprechende Signalzuordnung durch die unterschiedlichen Populationen der *syn*- und *anti*-Form untermauert wird.

Während sich die chemischen Verschiebungen der Protonen der freien Vinylgruppen in **5a**, **5b** deutlich voneinander unterscheiden, sind die Unterschiede von *E*-1-H und *Z*-1-H

sowie von 2-H der koordinierten Vinylgruppe bemerkenswert klein. Dies zeigt, daß diese vom Ringstrom des $\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$ -Liganden nur wenig beeinflusst werden.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Chemische Verschiebungen in δ ppm rel. TMS (1. und 2. Datenzeile) und $^1\text{H-}^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten in Hz (3. bis 5. Datenzeile)

Komplex	$\underline{\epsilon}$ -1-H	$\underline{\zeta}$ -1H	2-H	3-H	$\underline{\epsilon}$ -4-H	$\underline{\zeta}$ -4-H	2',2''-H	1',1''-H	Cp: 2,5-H	3,4-H	Solvens	T [K]		
<u>5a</u>	1.84	1.97	3.13	5.28	5.00	5.20	2.46	2.54	-0.14	0.08	4.87	3.74	C_7D_8	230
		3.6	12.1	9.9	9.8	1.9		12.0	7.2	7.6				
			8.5		16.8				9.9	9.6				
									7.2					
<u>5b</u>	1.82	2.07	3.17	4.84	4.60	5.29	2.47	2.54	-0.37	0.00	4.87	3.76		4.28
		3.4	12.5	10.2	10.0	1.6		12.0	7.3	7.4				
			9.7		16.7				9.6	10.3				
									7.1					
<u>8a</u>	2.13	1.91	3.30	4.96	1.84 ^{a)}	5.61	2.49	2.55	-0.15	0.09	4.96	3.80	C_7D_8	233
		3.5	12.8	10.5	1.5	6.6		14.9	7.5	7.1				
			8.7		15.0				9.7	8.6				
									8.3					
<u>8b</u>	2.00	1.95	3.30	4.62	1.63 ^{a)}	5.70	2.50	2.54	-0.39	0.02	4.96	3.86		4.41
		3.5	12.2	10.5	1.5	6.6		14.3	7.2	7.6				
			8.5		15.0				9.0	8.8				
									7.7					
<u>11a</u>	2.48	2.06	3.76	1.26 ^{a)}	4.95	4.83	3.01	3.01	-0.18	0.00	5.62	4.74	CD_2Cl_2	243
		3.9	13.0		1.3			13.0	8.5	7.5		5.64	4.77	
			9.0						9.1	8.7				
<u>11b</u>	1.85	2.66	3.15	1.97 ^{a)}	4.45	4.24	2.90	3.06	-0.30	-0.16	5.55	3.56		4.87
		3.6	13.2					13.0	b)	5.0		5.73		
			9.3						b)	10.5				
									7.5					
<u>6</u>	2.65	1.60	5.74	5.02	2.26	1.56	3.50	3.46	-0.76	0.74	5.17	4.66	C_6D_6	293
		1.8	8.6	5.0	7.8	3.3		12.5	6.8	6.5		5.83	5.54	
			7.0	1.0	1.1	10.0			11.0	10.8				
			1.8		1.0				4.8					
<u>9</u>	2.62	1.69	5.64	4.95	1.99 ^{a)}	2.26	3.46	3.50	-0.90	0.74	5.20	5.08	C_6D_6	293
		1.7	8.8	5.0		6.5		12.3	6.5	6.5		5.94	5.18	
			7.0	0.7		9.5			10.9	10.9				
									4.5					
<u>12a</u>	1.53	0.47	2.38 ^{a)}	4.47	1.48	0.23	2.76	2.64	-1.69	-0.33	4.23	4.67	CD_2Cl_2	273
		<1.0			7.9	3.5		12.5	6.7	6.7		5.17	4.97	
			1.9		9.5				10.7	11.0				
									4.5					
<u>12b</u>	1.39	0.64	2.10 ^{a)}	4.77	1.53	0.25	2.66	2.58	-1.95	-0.65	5.03	3.97		5.37
		2.9			6.9	1.9		12.5	6.3	6.0		4.68		
			1.8		7.8				10.1	10.2				
									6.0					
	$\underline{\epsilon}$ -1'-H	$\underline{\zeta}$ -1'-H	2'-H	$\underline{\zeta}$ -3'-H	4'-H	5'-H	6'-H	2,5-H	3,4-H					
<u>7</u>	2.93	0.93	3.85	2.05	1.36	2.53	1.85	4.79	5.02				COCl_2	293
		1.4	10.5	9.8	3.3			5.53	5.13					
			7.3											
<u>10</u>	2.09 ^{a)}	2.08	3.75	2.26	1.36	2.49	1.61	4.68	4.99				C_6D_6	293
			9.0	9.5	1.71	2.60	1.71	5.53	5.08					

a) Methylsignal. — b) Kopplungskonstanten können nicht bestimmt werden.

Obwohl das Hochtemperaturgrenzspektrum von **5** nicht erreicht wird, zeigen bei 350 K bereits viele Signale die Formen für den raschen Austausch zwischen **5a** und **5b**. Es ist klar zu erkennen, daß weder ein Wechsel der koordinierten und unkoordinierten Vinylgruppen erfolgt, noch die koordinierte Vinylgruppe thermisch induziert dem Molybdän beide Seiten abwechselnd zuwendet. Wie bei anderen η^2 -Olefin-Komplexen^{13,14} erfolgt auch in **5** eine gehinderte Rotation um die Achse durch die Mitte der koordinierten CC-Doppelbindung und das Molybdän. An der Formänderung der Signale von E-1-H und Z-1-H kann die Aktivierungsbarriere mit $\Delta G_{300}^\ddagger = 62.0 \pm 0.2$ kJ/mol bestimmt werden.

Die ¹H-NMR-Spektren von **8a**, **8b** und **11a**, **11b** unterscheiden sich von denen von **5a**, **5b** lediglich substituentenbedingt. So findet man in **8b** eine deutlich höhere Abschirmung von 3-H und 5-H als in **8a**, was wiederum *anti*-Konfiguration für **8a** und *syn*-Konfiguration für **8b** nahelegt.

In **11a**, **11b** ist eine etwas andere sterische Situation zu berücksichtigen. Wie bei **8a**, **8b** ist zwar auch in **11a**, **11b** ausschließlich die unsubstituierte CC-Doppelbindung an Molybdän koordiniert, doch ist im Falle des η^2 -2-Methyl-1,3-butadien-Liganden aufgrund des höheren Platzbedarfs der Methylgruppe im Vergleich zur Methylengruppe eine *s-cis*-Konformation zu diskutieren. Legt man diese bei der Analyse des Spektrums zugrunde, so wird die Hochfeldverschiebung von Z-4-H und E-4-H im *syn*-Isomeren **11b** unmittelbar verständlich. Die Tieffeldverschiebung der 2-Methylgruppe ist auf den Einfluß des benachbarten CO-Liganden zurückzuführen.

Im Gegensatz zu **5** und **8** zeigt **11** deutlich unterschiedliche Populationen der *anti*- (0.64) und *syn*-Form (0.36) als Folge des sterisch anspruchsvolleren Isopropenylrestes.

Für **8** wurde die Rotationsbarriere des η^2 -(E)-1,3-Pentadien-Liganden anhand der 5-Methylsignale zu $\Delta G_{280}^\ddagger = 66.2 \pm 0.2$ kJ/mol, für **11** anhand der E-4-H-, Z-4-H-Signale zu $\Delta G_{298}^\ddagger = 61.0 \pm 0.2$ kJ/mol bestimmt. Die recht hohen Rotationsbarrieren sprechen für eine starke Rückbindung der η^2 -Dien-Liganden.

Verhältnismäßig einfach sind die ¹H-NMR-Spektren von **6**, **9**, **12**. Über einen weiten Temperaturbereich werden keine Signalformänderungen registriert, d.h. die Komplexe sind relativ zur NMR-Zeitskala starr oder bevorzugen überwiegend eine von zwei möglichen Formen, so daß deren Umwandlung nicht NMR-spektroskopisch erfaßt werden kann.

Für **6** wird ein 6-Spin-System erhalten, welches einem η^4 -1,3-Butadien-Liganden zuzuordnen ist. Die ³J(2,3)-Kopplungskonstante mit 5.0 Hz zeigt nun allerdings die *s-cis*-Konformation für den Dien-Liganden an. Auffällig unterscheiden sich die Kopplungen innerhalb der beiden Vinylhälften. Die eine, Z-1-H, E-1-H und 2-H umfassend, zeigt deutlich kleinere vicinale und geminale Kopplungskonstanten als die 3-H, Z-4-H und E-4-H umfassende (Abb. 2).

Für die Protonen des [2-(η^5 -Cyclopentadienyl)ethyl]-Liganden werden ähnlich wie für **5a**, **5b** ein ABXY-System der Ethylen-Einheit erhalten. Mit 6.5 Hz ist die geminale Kopplungskonstante der an das Molybdän σ -gebundenen Methylengruppe überraschend klein, die übrigen Kopplungskonstanten liegen im üblichen Bereich aliphatischer Ethylen-Gruppen. Für den Fünfring wird ein ABCD-System registriert. Die einzelnen Signale zeigen die charakteristische Doppeltrippelt-Struktur.

Damit ist **6** hinreichend als (η^4 -1,3-Butadien)carbonyl[2-(η^5 -cyclopentadienyl)ethyl]-molybdän charakterisiert. Die chemischen Verschiebungen von Z-1-H, Z-4-H und 2-H, 3-H legen den Schluß nahe, daß in **6** der Dienligand mit C-1, C-4 dem Cyclopentadienylring zugewandt ist, d.h. *o*-Konfiguration¹⁵ besitzt. Die recht unterschiedlichen Kopplungen innerhalb der beiden Vinylhälften des η^4 -1,3-Butadien-Liganden erklären sich durch die verschiedenen chemischen Umgebungen der CC-Doppelbindungen. Man kann erwarten, daß die Vinyl-Einheit transoid zur Mo-C- σ -Bindung ähnliche Kopplungen wie in **5** zeigen

sollte, was für 3-H, Z-4-H, E-4-H zutrifft. Die zum CO-Liganden transoid stehende Vinylhälfte sollte aufgrund des geringeren Donorvermögens des CO-Liganden einen kleineren p-Charakter der C-Atome aufweisen. Dieser spiegelt sich vor allem in den geminalen Kopplungskonstanten wider¹⁶. An der kleinen $^2J(1E, 1Z)$ -Kopplung ist zu ersehen, daß die 1-CC-Doppelbindung zum CO-Liganden transoid steht.

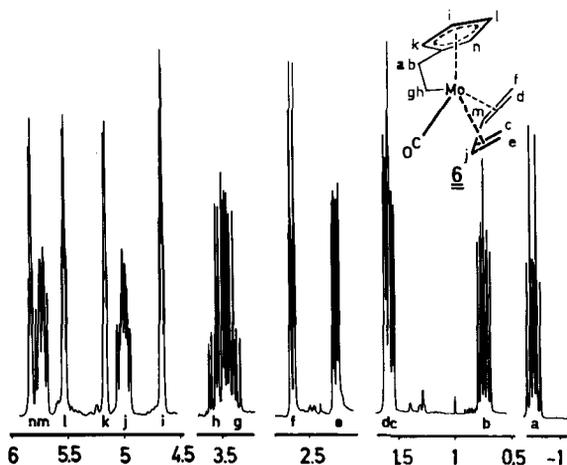


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum von 6

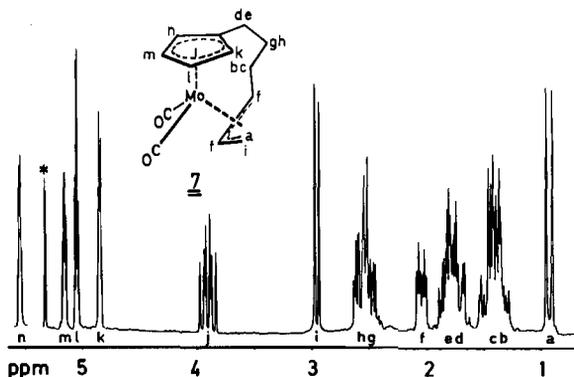


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektrum von 7

Beim Übergang von 6 zu 9 wären, gleiche Grundstruktur vorausgesetzt, zwei Diastereomere zu erwarten, die sich in der Stellung der 5-Methylgruppe voneinander unterscheiden. Man findet jedoch im ^1H -NMR-Spektrum von 9 nur die Signale einer Form. Überträgt man die an 6 erarbeiteten Vorstellungen auf 9, so folgt, daß die 1-CC-Doppelbindung transoid zum CO-, die 3-CC-Doppelbindung transoid zur Mo-C- σ -Bindung steht.

Komplex 12 bildet dagegen zwei Diastereomere 12a, 12b mit den Populationen 0.65 und 0.35 aus. Aufgrund der geminalen Kopplungskonstanten $^2J(1E, 1Z)$ und $^2J(4E, 4Z)$ können

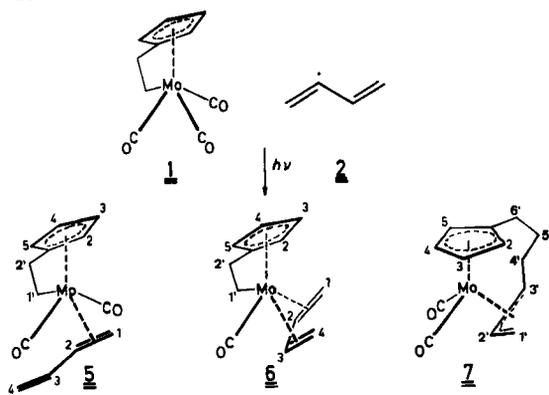
die Konstitutionen eindeutig festgelegt werden. Danach ist in **12a** die 1-CC-, in **12b** die 3-CC-Doppelbindung des 2-Methyl-1,3-butadien-Liganden transoid zum CO-Liganden angeordnet.

Die Spektren von **7** und **10** unterscheiden sich deutlich von denen der übrigen Komplexe. Für **7** erkennt man die vier eng aufgespaltenen Doppeltripletts eines monosubstituierten η^5 -C₅H₄R-Liganden in asymmetrischer Umgebung, weiterhin sieben Signale (1 : 2 : 2 : 1 : 2 : 1 : 1), von denen die vier einfacher Intensität für einen *E*-monosubstituierten η^3 -Allyl-Liganden¹⁷⁾ typisch sind. Die restlichen drei Signale zeigen ein komplexes Aufspaltungsmuster mit erkennbarer AB-Grundstruktur (Abb. 3). Sie sind einer Propan-1,3-diyll-Einheit zuzuordnen, die als Brücke zwischen den beiden anderen Gruppen fungiert. Daraus folgt, daß **7** ein Dicarboxyl[6-(η^5 -cyclopentadienyl)- η^3 -(*E*)-2-hexenyl]molybdän-Komplex ist. Entsprechend enthält **10** den [6-(η^5 -Cyclopentadienyl)- η^3 -(*E,E*)-1-methyl-2-hexenyl]-Chelatliganden.

Diskussion

Die photochemische Umsetzung von Tricarbonyl[2-(η^5 -cyclopentadienyl)ethyl]-molybdän (**1**)⁹⁾ mit den einfachen konjugierten Dienen **2–4** liefert drei bzw. zwei Produkte (Schema 1). Zuerst werden durch Ersatz eines CO-Liganden transoid zur Mo–C- σ -Bindung die η^2 -Dienkomplexe **5**, **8**, **11** gebildet. Durch längere Bestrahlung können diese unter Abspaltung eines zweiten CO-Liganden in die η^4 -Dien-Komplexe **6**, **9**, **12** übergeführt werden. Daneben werden im geringen Umfang durch Insertion der Diene **2** bzw. **3** in die Mo–C- σ -Bindung von **5**, **8** [6-(η^5 -Cyclopentadienyl)-2-hexenyl- bzw. -1-methyl-2-hexenyl]-Komplexe (**7**, **10**) gebildet.

Schema 1

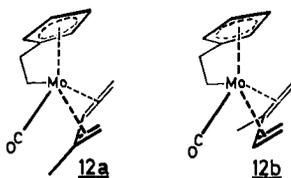


Die η^2 -Dien-Komplexe **5**, **8**, **11** tragen entscheidend zum Verständnis der Photochemie von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ mit konjugierten Dienen bei. Während Intermediate vom Typ $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)(\eta^2\text{-dien})]$ nicht nachweisbar sind und unmittelbar durch CO-Insertion in die Mo–C- σ -Bindung in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\eta^4\text{-dien})]$ (nur faßbar mit dien = 1,3-Cyclopentadien¹⁾) und diese in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\eta^{3:2}\text{-enylketon})]$ ⁴⁾ übergehen, sind **5**, **8**, **11** sowohl photochemisch wie auch thermisch bemerkenswert stabil.

An **8**, **11** ist weiterhin zu ersehen, daß substituierte, konjugierte Diene ausschließlich über die unsubstituierten Doppelbindungen an ein Metallzentrum koordiniert werden. Ein entsprechendes Verhalten substituerter 1,3-Diene wurde an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CH}_3)(\eta^2\text{-dien})]$ -Komplexen beobachtet¹⁸⁾. Für die Bevorzugung der unsubstituierten Vinylgruppe bei der Komplexbildung sind offenbar nur sterische Gründe ausschlaggebend. Die geringfügig erhöhte Elektronendichte an der methylierten Vinylgruppe bewirkt dagegen keine Bevorzugung der Komplexbildung.

Den Grund für die Stabilität von **5**, **8**, **11** sehen wir in den besonderen sterischen Gegebenheiten, die der $[2-(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl)ethyl}]$ -Chelatligand der Koordinationssphäre aufprägt (Abb. 1). Während in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3\text{R}]$ -Komplexen die Winkel zwischen der lokalen C_5 -Achse des $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Liganden und die übrigen Liganden etwa gleich sind und in guter Näherung eine quasi quadratisch-pyramidale Koordinationssphäre gegeben ist, bewirkt der $[2-(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl)ethyl}]$ -Ligand eine deutliche Differenzierung dieser Winkel. Die experimentellen Befunde zeigen, daß die zur $\text{Mo}-\text{C}-\sigma$ -Bindung transoide Position sterisch nur wenig gehindert ist. Selbst sperrige Olefin-Liganden wie z. B. *cis*-2-Buten¹⁹⁾ lassen sich problemlos in diese Position einführen. Die sterischen Wechselwirkungen eines Olefin-Liganden in einem $[(\eta^{5:1}\text{-C}_3\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-olefin})]$ -Komplex sind viel geringer als in anderen Komplexen wie $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-olefin})]$ ^{13,20,21)}, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})(\eta^2\text{-olefin})]$ ^{13,20,22)}, $[\text{Cr}(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n(\eta^2\text{-olefin})]$ ($n = 1, 2$; $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3, \text{P}(\text{OCH}_3)_3$)^{14,23,24)} oder $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2\text{CH}_3(\eta^2\text{-olefin})]$ ¹²⁾.

Da in **1** das Platzangebot der zur $\text{Mo}-\text{C}-\sigma$ -Bindung transoiden Position groß ist, ist das der übrigen Positionen naturgemäß verringert. Dies wird durch **9**, welches ausschließlich in einer von zwei möglichen diastereomeren Formen gebildet wird, illustriert. Erwartungsgemäß wird die substituierte CC-Doppelbindung des (*E*)-1,3-Pentadiens in der zur $\text{Mo}-\text{C}-\sigma$ -Bindung transoiden Position, die unsubstituierte dagegen transoid zum CO-Liganden koordiniert. Bei der Entstehung von **9** wechselt somit diese Bindung ihre Koordinationsstelle. Auch die Methylgruppe von 2-Methyl-1,3-butadien steuert noch etwas das Verhältnis der beiden Diastereomeren **12a**, **12b**, so daß überwiegend die unsubstituierte CC-Doppelbindung transoid zum CO-Liganden koordiniert wird.



Insertionsreaktionen von Dienen in Metall-C- σ -Bindungen konnten, photochemisch induziert, an $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{R}]$ -Komplexen²⁵⁾ nachgewiesen werden. Man kann solche Reaktionen zur Synthese von η^3 -Enyl-Komplexen ausnutzen. Die Insertionsprodukte **7**, **10** zeigen, daß auch an Molybdän vergleichbare Reaktionen

möglich sind. Ob **7**, **10** direkt aus **5**, **8** durch intramolekulare Reaktion entstehen, oder ob freies Dien in die Mo—C- σ -Bindung inseriert wird, ist anhand des vorliegenden Materials nicht zu entscheiden.

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

Experimenteller Teil

Um Feuchtigkeit und Sauerstoff auszuschließen, wurden alle Arbeiten unter N₂-Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden mit Natrium/Benzophenon bzw. Phosphorpentoxid absolutiert und stickstoffgesättigt. Das zur Chromatographie verwendete Al₂O₃, neutral (Macherey, Nagel & Co.), wurde 8 h i. Hochvak. bei 433 K ausgeheizt und nach dem Abkühlen mit 5% Wasser desaktiviert.

Photoreaktor: Duran, kühlbar. UV-Lampe TQ 150 (Original Hanau Heraeus Quarzlampe GmbH). IR-Spektren: Gitterspektrometer 297 (Perkin-Elmer). ¹H-NMR: WP 200, 200 MHz (Bruker). C,H-Elementaranalyse: Microanalyzer 240 (Perkin-Elmer).

1. *Tricarbonyl[2-(η^5 -cyclopentadienyl)ethyl]molybdän (1)*: In Abwandlung der Literaturvorschrift⁵⁾ werden 6.0 g (19.7 mmol) [Mo(CO)₃(CH₃CN)₃]⁶⁾ in 400 ml *n*-Hexan suspendiert und nach Zugabe von 7.2 g (78.1 mmol) Spiro[2.4]hepta-4,6-dien^{7,8)} 48 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte gemäß Lit.⁵⁾

Die niedrigere Reaktionstemperatur verlangsamt die Polymerisation von Spiro[2.4]hepta-4,6-dien und ergibt somit eine höhere Ausbeute. Ausb. an **1** 1.45 g (27%, bezogen auf [Mo(CO)₃(CH₃CN)₃]).

2. (η^2 -1,3-Butadien)dicarbonyl[2-(η^5 -cyclopentadienyl)ethyl]molybdän (**5**), (η^4 -1,3-Butadien)carbonyl[2-(η^5 -cyclopentadienyl)ethyl]molybdän (**6**) und Dicarbonyl[6-(η^5 -cyclopentadienyl)- η^3 -(*E*)-2-hexenyl]molybdän (**7**): In eine Lösung von 545 mg (2.00 mmol) **1** in 300 ml *n*-Pentan werden bei 253 K 7 ml 1,3-Butadien (**2**) einkondensiert. Man bestrahlt unter regelmäßiger Probennahme und IR-Kontrolle das Reaktionsgemisch so lange, bis **1** weitgehend aufgebraucht ist (40 min). Während der Bestrahlung ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von Orange nach Braungrün. Man engt die Lösung i. Hochvak. auf ca. 5 ml ein und chromatographiert an Al₂O₃ bei 273 K mit *n*-Pentan als Laufmittel. Die **1.** Fraktion enthält ein Gemisch aus **5** und **6**. Nach dreimaliger Chromatographie an Al₂O₃ kann **5** von **6** abgetrennt werden. **5** wird aus *n*-Hexan bei 243 K umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet. Gelbe Blättchen, Ausb. 80 mg (13%, bezogen auf **1**). Die **2.** Fraktion enthält **6**. Sie wird auf ca. 7 ml eingengt und auf 243 K gekühlt. Orangegelbe Blättchen. Ausb. 165 mg (30%, bezogen auf **1**). Mit *n*-Pentan/Ether (10:1) wird eine dritte, grünbraune Fraktion erhalten, die aus **7** besteht. Man entfernt das Solvens i. Hochvak., nimmt den Rückstand in 5 ml *n*-Hexan auf und kristallisiert bei 243 K um. Grünbraune Kristalle, Ausb. 130 mg (22%, bezogen auf **1**).

5, C₁₃H₁₄MoO₂ (298.2) Ber. C 52.36 H 4.73 Gef. C 51.8 H 4.54

6, C₁₂H₁₄MoO (270.2) Ber. C 53.35 H 5.22 Gef. C 52.9 H 5.11

7, C₁₃H₁₄MoO₂ (298.2) Ber. C 52.36 H 4.73 Gef. C 52.0 H 4.76

3. Dicarbonyl[2-(η^5 -cyclopentadienyl)ethyl][η^2 -(*E*)-1,3-pentadien]molybdän (**8**) und Dicarbonyl[6-(η^5 -cyclopentadienyl)- η^3 -(*E,E*)-1-methyl-2-hexenyl]molybdän (**10**): Eine Lösung von 620 mg (2.2 mmol) **1** und 2 ml (*E*)-1,3-Pentadien (**3**) in 300 ml *n*-Hexan wird bei 220 K solange mit einer UV-Lampe bestrahlt, bis **1** praktisch aufgebraucht ist (50 min). Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 2. beschrieben. Mit *n*-Hexan als Laufmittel wird zuerst noch

vorhandenes **1** abgetrennt. Die zweite Zone enthält **8**. Man engt das Eluat auf ca. 5 ml ein und läßt bei 243 K auskristallisieren. Gelbe Kristalle, Ausb. 330 mg (48%, bezogen auf **1**). Mit *n*-Hexan/Ether (9:1) wird eine dritte Zone eluiert. Sie enthält **10**. Man zieht das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in 5 ml *n*-Hexan auf und läßt bei 243 K auskristallisieren. Grünbraune Kristalle, Ausb. 144 mg (21%, bezogen auf **1**).

8, C₁₄H₁₆MoO₂ (312.2) Ber. C 53.86 H 5.17 Gef. C 53.3 H 5.13

10, C₁₄H₁₆MoO₂ (312.2) Ber. C 53.86 H 5.17 Gef. C 53.2 H 5.10

4. Carbonyl[2-(η^5 -cyclopentadienyl)ethyl][η^4 -(*E*)-1,3-pentadien]molybdän (**9**): Eine Lösung von 200 mg (0.64 mmol) **8** in 300 ml *n*-Hexan wird bei 250 K 20 min lang mit UV-Licht bestrahlt. Dabei verlieren die $\nu(\text{CO})$ -Banden von **8** sukzessive an Intensität und werden durch andere, wenig intensive ersetzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt wie unter 2. beschrieben. Die 1. Zone enthält **9**, welches noch mit **8** verunreinigt ist. Nach dreimaliger Chromatographie wird **9** in reiner Form erhalten. Oranges Öl, Ausb. 80 mg (44%, bezogen auf **8**). Die 2. Zone, die mit *n*-Hexan/Ether (9:1) eluiert wird, enthält geringe Mengen an **10**.

9, C₁₃H₁₆MoO (284.2) Ber. C 54.94 H 5.67 Gef. C 54.7 H 5.64

5. Dicarbonyl[2-(η^5 -cyclopentadienyl)ethyl](η^2 -2-methyl-1,3-butadien)molybdän (**11**) und Carbonyl[2-(η^5 -cyclopentadienyl)ethyl](η^4 -2-methyl-1,3-butadien)molybdän (**12**): Eine Lösung von 583 mg (2.14 mmol) **1** und 5 ml 2-Methyl-1,3-butadien (**4**) in 300 ml *n*-Pentan wird bei 218 K mit UV-Licht bestrahlt, wobei man mit N₂ das abgespaltene CO aus dem Reaktionsgemisch spült. Nach 2 h ist **1** weitgehend aufgebraucht. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch wird über Filterflocken filtriert, bei 243 K i. Hochvak. eingengt und bei 223 K an Al₂O₃ mit *n*-Pentan chromatographiert. Die 1. Zone enthält **1**, die 2. und 3. Zone sind nicht gegeneinander abgesetzt und werden daher in kleinen Fraktionen aufgefangen und IR-spektroskopisch identifiziert. Mit *n*-Pentan/Ether (9:1) wird eine grüne, 4. Zone erhalten, die darin gelöste Verbindung konnte jedoch infolge leichter Zersetzung nicht charakterisiert werden. Die 2. Zone enthält **12**, man engt i. Hochvak. auf ca. 5 ml ein und läßt bei 243 K auskristallisieren. Gelbe Kristalle, Ausb. 110 mg (19%, bezogen auf **1**). Die vereinigten Fraktionen der 3. Zone enthalten **11** und geringe Mengen an **12**. Durch zweimalige Chromatographie kann **12** abgetrennt werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird **11** als gelbes Öl erhalten, welches sich i. Hochvak. nach 2 d in ein gelbes Pulver umwandelt. Ausb. 58 mg (8.4%, bezogen auf **1**).

11, C₁₄H₁₆MoO₂ (312.2) Ber. C 53.86 H 5.17 Gef. C 53.1 H 5.16

12, C₁₃H₁₆MoO (284.2) Ber. C 54.94 H 5.67 Gef. C 54.0 H 5.67

CAS-Registry-Nummern

1: 66060-42-2 / **2**: 106-99-0 / **3**: 2004-70-8 / **4**: 78-79-5 / **5**: 100765-01-3 / **6**: 100765-02-4 / **7**: 100765-03-5 / **8**: 100765-04-6 / **9**: 100765-05-7 / **10**: 100765-06-8 / **11**: 100765-07-9 / **12a**: 100765-08-0 / **12b**: 100838-37-7 / Mo(CO)₃(CH₃CN)₃: 15038-48-9 / Spiro[2.4]hepta-4,6-dien: 765-46-8

¹⁾ XXXII. Mittell.: C. G. Kreiter, J. Kögler und K. Nist, J. Organomet. Chem., i. Druck.

²⁾ T. S. Piper und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 104 (1956).

³⁾ C. G. Kreiter, K. Nist und J. Kögler, Z. Naturforsch., Teil B, i. Druck.

⁴⁾ K. Nist, Dissertation, Univ. Kaiserslautern 1984.

⁵⁾ P. Eilbracht, Chem. Ber. **109**, 1429 (1976).

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

- ⁷⁾ K. Alder, H. J. Ache und F. H. Flock, Chem. Ber. **93**, 1888 (1960).
- ⁸⁾ C. F. Wilcox und R. R. Craig, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1866 (1961).
- ⁹⁾ R. B. King, Inorg. Chem. **2**, 936 (1963).
- ¹⁰⁾ A. R. Manning, J. Chem. Soc. A **1968**, 651.
- ¹¹⁾ H. G. Alt, J. Organomet. Chem. **127**, 349 (1977).
- ¹²⁾ H. G. Alt, J. A. Schwärzle und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. **153**, C7 (1978).
- ¹³⁾ H. G. Alt, M. Herberhold, C. G. Kreiter und H. Strack, J. Organomet. Chem. **77**, 353 (1974).
- ¹⁴⁾ U. Koemm, C. G. Kreiter und H. Strack, J. Organomet. Chem. **148**, 179 (1978).
- ¹⁵⁾ C. G. Kreiter und S. Özkar, J. Organomet. Chem. **152**, C13 (1978).
- ¹⁶⁾ H. Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1973.
- ¹⁷⁾ C. G. Kreiter und W. Lipps, Chem. Ber. **115**, 973 (1982).
- ¹⁸⁾ H. Lehmkuhl, C. Naydowski, F. Danowski, M. Bellenbaum, R. Benn, A. Rufinska, G. Schroth, R. Mynott und S. Pasynkiewicz, Chem. Ber. **117**, 3231 (1984).
- ¹⁹⁾ M. Wenz, Diplomarbeit, Univ. Kaiserslautern 1984.
- ²⁰⁾ H. G. Alt, M. Herberhold, C. G. Kreiter und H. Strack, J. Organomet. Chem. **102**, 491 (1975).
- ²¹⁾ M. Herberhold, G. O. Wiedersatz und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. **104**, 209 (1976).
- ²²⁾ M. Herberhold, H. G. Alt und C. G. Kreiter, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 300.
- ²³⁾ U. Koemm und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. **240**, 27 (1982).
- ²⁴⁾ C. G. Kreiter und U. Koemm, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 943 (1983).
- ²⁵⁾ W. Lipps und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. **241**, 185 (1983).

[288/85]