

Notizen / Notes

Molybdänkomplexe mit hochalkylierten Cyclopentadienyl-Liganden

Helmut Sitzmann

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

Eingegangen am 6. März 1990

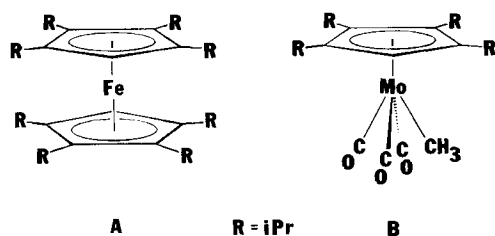
Key Words: Molybdenum complexes / Cyclopentadienyl, tri-, tetra-, and pentaalkylated

Molybdenum Complexes with Highly Alkylated Cyclopentadienyl Ligands

Reaction of hexacarbonylmolybdenum with 1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadiene gives $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_4\text{H})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}]$ (**1**), which on treatment with 2,5-norbornadiene is dehydrogenated to $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_4\text{H})\text{Mo}(\text{CO})_2]\}_2(\text{Mo}\equiv\text{Mo})$ (**2**). The mixed-substituted dimolybdenum complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_4\text{H})]$ (**6**) is accessible, e.g., from $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_4\text{H})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Na}]$ (**3**). Complex **3** yields $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_4\text{H})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (**4**) with CuCl_2 and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_4\text{H})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{SiHMe}_2]$ (**5**) with Me_2HSiCl . Low-temperature $^1\text{H-NMR}$ spectra of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ (**7**), synthesized from $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Na}]$ and MeI , show the signals of two isomers with different orientation of the isopropyl groups about the five-membered ring. ΔG^\ddagger of isopropyl rotation has been calculated to be $55.6 \pm 4 \text{ kJ/mol}$. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Na}]$ reacts with MeI to form $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ (**8**).

Reaction of hexacarbonylmolybdenum with 1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadiene gives $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_4\text{H})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}]$ (**1**), which on treatment with 2,5-norbornadiene is dehydrogenated to $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_4\text{H})\text{Mo}(\text{CO})_2]\}_2(\text{Mo}\equiv\text{Mo})$ (**2**). The mixed-substituted dimolybdenum complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_4\text{H})]$ (**6**) is accessible, e.g., from $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_4\text{H})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Na}]$ (**3**). Complex **3** yields $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_4\text{H})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (**4**) with CuCl_2 and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_4\text{H})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{SiHMe}_2]$ (**5**) with Me_2HSiCl . Low-temperature $^1\text{H-NMR}$ spectra of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ (**7**), synthesized from $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Na}]$ and MeI , show the signals of two isomers with different orientation of the isopropyl groups about the five-membered ring. ΔG^\ddagger of isopropyl rotation has been calculated to be $55.6 \pm 4 \text{ kJ/mol}$. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Na}]$ reacts with MeI to form $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-1,2,4})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ (**8**).

Von hoch alkylierten Cyclopentadienylliganden kann man die Stabilisierung von Metall-Metall-Mehrfachbindungen erwarten. Die Synthese von Tetracarbonylbis(tetraisopropylcyclopentadienyl)dimolybdän($\text{Mo}\equiv\text{Mo}$) knüpft an die kürzlich von mir beschriebene Synthese der ersten Tetraisopropylcyclopentadienylkomplexe **A** und **B**¹⁾ an und zielt ab auf eine vergleichende Untersuchung der Reaktivität von **2**.



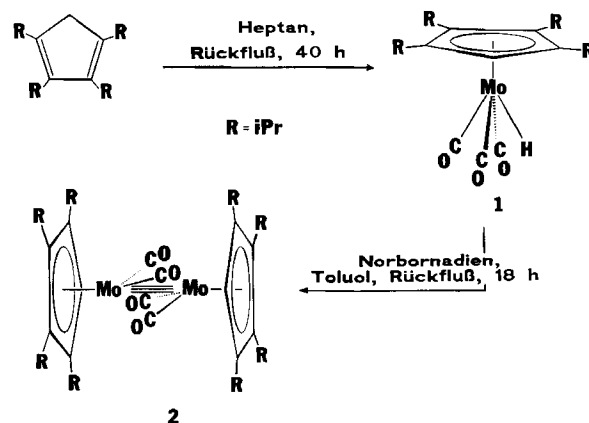
Ergebnisse und Diskussion

Synthesen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_4\text{H})_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4](\text{Mo}\equiv\text{Mo})$ (**2**)

Der Versuch, **2** analog zum $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Derivat²⁾ aus 1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadien und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in thermischer Reaktion herzustellen, ergibt nur Spuren des Zweikernkomplexes **2**. Das Hauptprodukt der Umsetzung, Tricarbonylhydrido(tetraisopropylcyclopentadienyl)molybdän (**1**), läßt sich in hoher Ausbeute isolieren, wenn die Reaktion in Heptan ausgeführt wird.

In siedendem Toluol erhält man nach 40 Stunden neben **1** und $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-Toluol})$ ³⁾ auch geringe Mengen des Zweikernkomplexes **2**. Mit 92% Ausbeute wird **2** aus dem Hydrid **1** durch Umsetzung mit 2,5-Norbornadien in siedendem Toluol erhalten, wobei CO eliminiert wird. Das Hydrid **1** bildet farblose Kriställchen, die sich schon mit Sauerstoffspuren bräunlich-violett verfärben. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt neben den zwei Septetts und vier Dubletts für den Tetraisopropylcyclopentadienyl-Liganden das charakteri-

stische Signal für den Hydridliganden bei $\delta = -4.98$ [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Derivat: $\delta = -5.42$ ^{4a)}, $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Derivat: -5.41 ^{4b)}]. Während für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}]$ eine Zersetzungstemperatur von $50\text{--}52^\circ\text{C}$ gefunden wurde, lassen sich $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}]$ und **1** unzersetzt auf über 90°C erwärmen. Auf eine besondere Stabilität in Lösung deutet der glatte Verlauf der thermischen Synthese von **1**. Weder das $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ - noch das $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Derivat lassen sich direkt aus dem Cyclopentadien und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ herstellen^{4c)}.



Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **1** beobachtet man bei 223 K zwei Dubletts im Intensitätsverhältnis 2:1 im Carbonylbereich. Das intensitätsstärkere Signal mit $^2J_{\text{CH}} = 17 \text{ Hz}$ entspricht den zum Hydridliganden *cis*-ständigen Carbonylgruppen. Die *trans*-ständige CO-Gruppe zeigt mit $^2J_{\text{CH}} = 6 \text{ Hz}$ eine kleinere Kopplungskonstante. Bei Raumtemperatur findet man aufgrund einer *cis/trans*-Isomerisierung nur ein breites Signal. In Anlehnung an Untersuchungen von quadratisch-pyramidalen Komplexen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{H}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)⁵⁾ kann ein trigonal-bipyra-

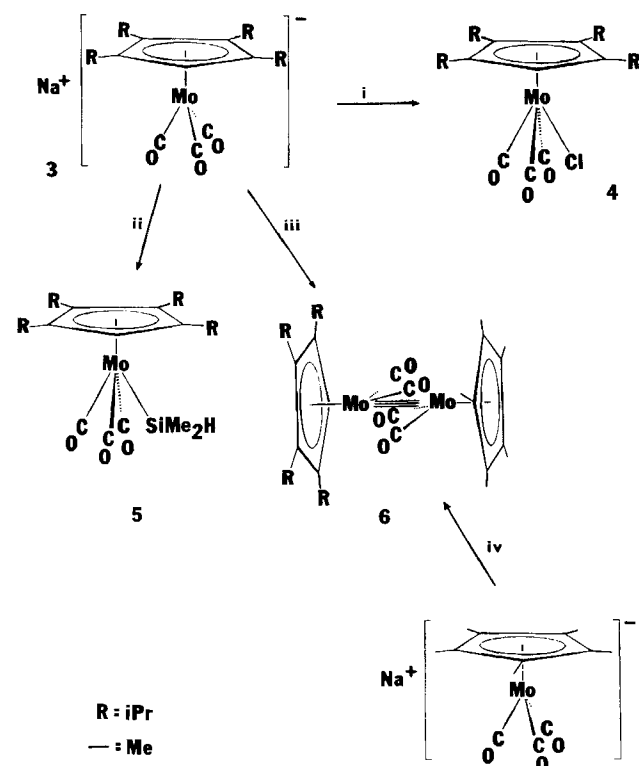
midaler Übergangszustand für die Isomerisierung angenommen werden.

Reaktionen mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_4\text{H})\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{Na}$ (3)

Das Natriummolybdat **3**¹⁾ zeigt im ¹H-NMR-Spektrum das für Tetraisopropylcyclopentadienyl-Liganden typische Signalmuster, im ¹³C-NMR-Spektrum darüber hinaus die Absorption der Carbonyl-C-Atome bei $\delta = 240$. Oxidation von **3** mit überschüssigem CuCl_2 ergibt ziegelrotes, nach chromatographischer Aufarbeitung kristallines Tricarbonylchloro(tetraisopropylcyclopentadienyl)molybdän (**4**). Zusätzlich zu den Signalen des Fünfringliganden findet man im ¹³C-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur zwei Singulets im Intensitätsverhältnis 2:1 im Carbonylbereich (NMR-Daten in Tab. 1 und 2). Mit Chlordimethylsilan bildet **3** unter NaCl-Eliminierung Tricarbonyl(dimethylsilyl)(tetraisopropylcyclopentadienyl)molybdän (**5**). Dem MoSiMe_2H -Strukturelement entsprechen im ¹H-NMR-Spektrum ein Septett bei $\delta = 5.07$ und ein korrespondierendes Dublett bei $\delta = 0.79$ mit einer Kopplungskonstanten von 3.8 Hz, im ¹³C-NMR-Spektrum ein Quartett mit $^1J_{\text{CH}} = 123$ Hz bei $\delta = 3.0$. Die SiH-Valenzschwingung wird im IR-Spektrum bei 2097 cm^{-1} beobachtet. Im Vergleich mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{SiCl}(\text{CH}_3)\text{H}]$ ⁶⁾ ($\nu_{\text{SiH}} = 2014\text{ cm}^{-1}$) sind die Carbonylbanden von **5** um $13\text{--}26\text{ cm}^{-1}$ zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, was auf eine deutlich stärkere Metall-Carbonyl-Rückbindung schließen läßt (IR-Daten siehe Tab. 1).

Aus **3** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ und ebenso umgekehrt aus **4** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{Na}$ läßt sich der gemischtsubstituierte Zweikernkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_4\text{H})(\text{CO})_2\text{Mo} \equiv \text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$ (**6**) herstellen.

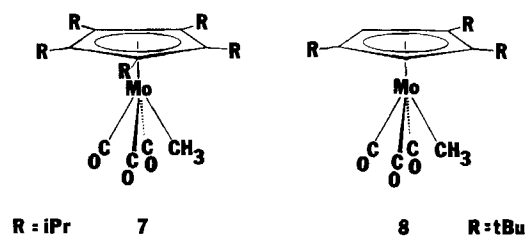
Schema 1. Reaktionen mit dem Natriummolybdat **3**



i: CuCl_2 , THF. — ii: ClSiMe_2H , Petrolether. — iii: 1. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$, THF; 2. Toluol, Rückfluß, 20 h. — iv: 1. **4**, THF; 2. Toluol, Rückfluß, 20 h.

Tricarbonylmethyl(pentaisopropylcyclopentadienyl)- und -(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)molybdän (**7** und **8**)

Analog zur Synthese von **B**¹⁾ wurde aus (Pentaisopropylcyclopentadienyl)natrium⁷⁾ und Hexacarbonylmolybdän in THF eine Lösung des entsprechenden Metallates hergestellt und in situ mit Methyljodid alkyliert. 1,2,4-(Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)natrium wurde aus dem Cyclopentadien⁷⁾ und Natriumamid in situ erzeugt und ebenso zu **8** umgesetzt. **7** und **8** zeigen im IR-Spektrum das typische Bandenmuster mit je einer starken Bande oberhalb 2000 cm^{-1} und einer sehr starken Absorption bei 1927 (**7**) und 1938 cm^{-1} (**8**).



Bei 373 K zeigt **7** ein einfaches ¹H-NMR-Spektrum, bestehend aus einem Septett für die fünf Isopropyl-Methinprotonen, einem Dublett für die 30 Isopropyl-Methylprotonen und einem Singulett für die metallgebundene Methylgruppe. Die Signale verbreitern sich beim Abkühlen bis zur Koaleszenztemperatur ($T_c = 288\text{ K}$), bei weiterer Temperaturerniedrigung findet man als Folge des Einfrierens der Isopropylgruppenrotation die Signale zweier verschiedener Moleküle im Integralverhältnis 4:3. Die überwiegende Komponente **7A** zeigt für den Fünfring ein Septett für die fünf Methinprotonen und zwei Dubletts für je fünf Isopropyl-Methylgruppen. Bei selektiver Entkopplung durch Einstrahlen auf eines der beiden Dubletts erhält man jeweils ein Quartett für die fünf Methinprotonen. Diese Befunde sind im Einklang mit der schaufelradähnlichen Konformation, die durch geordnetes „Einrasten“ der fünf Isopropylgruppen entsteht. Fünf metallnahe Methylgruppen unter und fünf über der Ringebene flankieren in dieser Anordnung die fünf Methinprotonen, welche sich gleichsinnig um den Ring herum ausrichten. Die lokale C_5 -Symmetrie der $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ -Gruppierung wird infolge der Chiralität des Pentaisopropylcyclopentadienyl-Liganden aufgehoben. Daher treten im ¹³C-NMR-Spektrum bei tiefer Temperatur drei Signale für die drei CO-Liganden auf.

Das zweite Isomere **7B** zeigt bei 193 K im ¹H-NMR-Spektrum fünf Septetts für die fünf Methinprotonen, von denen zwei teilweise durch das Septett von **7A** verdeckt sind. Von den zehn entsprechenden Dubletts für die zehn Isopropyl-Methylgruppen sind nur drei ganz und eines zur Hälfte zu sehen, während die übrigen Signale unter den beiden Dubletts der Komponente **7A** liegen. Im ¹³C-NMR-Spektrum findet man jedoch alle fünf Ring-C-Signale sowie 13 der 15 erwarteten Signale für die zehn Methyl- und die fünf Methin-C-Atome gut aufgelöst neben den drei intensitätsstarken Signalen (zwei Methyl-, ein Methin-C-Signal) der Isopropylgruppen von **7A**. Auch **7B** zeigt im ¹³C-NMR-Spektrum drei Signale im Carbonylbereich, davon zwei dicht benachbart, eines deutlich tiefelfeldverschoben wie bei **7A**. Abb. 1 zeigt ¹³C-NMR-Spektren von **7**.

Diese Beobachtungen lassen sich durch das Ausscheren einer der fünf Isopropylgruppen aus der schaufelradähnlichen Konformation des Ringes erklären, bei der anstelle des Methin-H-Atoms eine Methylgruppe der betreffenden Isopropylgruppe in der Ringebene liegt. Schema 2 zeigt die beiden Konformationen des Pentaisopropylcyclopentadienyl-Ringes in den Konformeren **7A** und **7B**, wobei der Übersichtlichkeit halber nur die H-Atome eingezeichnet wurden.

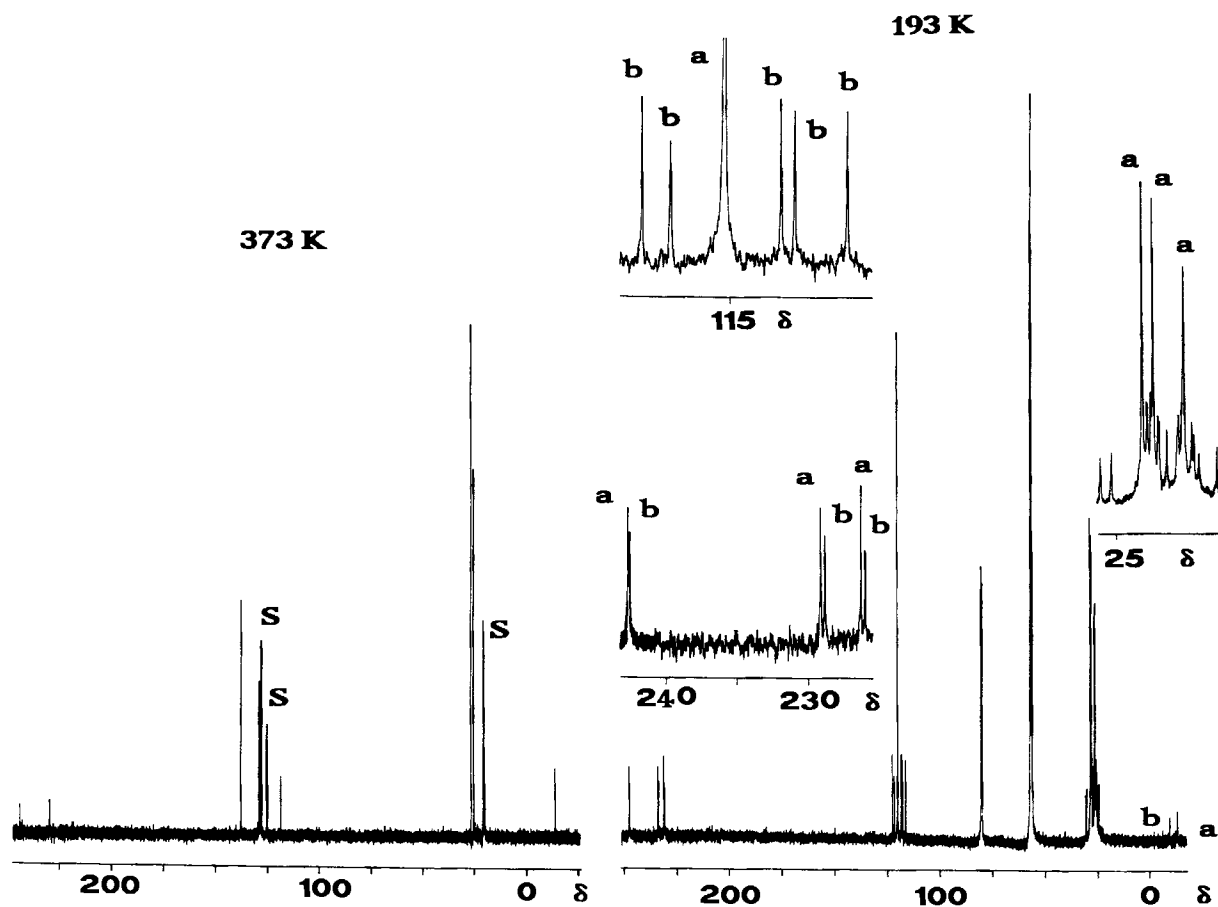
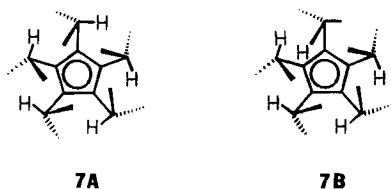


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektren von 7. S: Lösungsmittelsignale; a: Signale von 7A; b: Signale von 7B (nicht bezeichnet im Methyl- und Methin-C-Bereich)

Schema 2. Konformationen des Penta-isopropylcyclopentadienyl-Rings in 7A, B



Mit Hilfe der Eyring-Gleichung wurde die freie Aktivierungsenthalpie der Isopropylgruppenrotation zu 55.6 ± 4 kJ/mol bestimmt. Ein vergleichbarer dynamischer Prozeß mit einer Aktivierungsenergie von 58 kJ/mol bei Tricarbonyl[hexakis(dimethylsilyl)benzol]-chrom wurde 1986 von Mislow beschrieben⁸⁾.

Ich danke sehr herzlich Herrn Professor O. J. Scherer für seine wohlwollende Unterstützung, Herrn Professor C. G. Kreiter für seine hilfreiche Diskussion von NMR-Spektren und dem Fonds der Chemischen Industrie für einen großzügigen Sachkostenzuschuß.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln in Standard-Schlenk-Technik ausgeführt. — Säulenchromatographie: Kieselgel der Firma Merck wurde bei $200^\circ\text{C}/\text{ca. } 0.01$ Torr ausgeheizt und anschließend mit 2–3% Wasser versetzt. — NMR: Bruker WP 200 und AM 400. Die Spektren

wurden, soweit nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur in C_6D_6 aufgenommen. Als interner Standard diente das Lösungsmittelsignal, $\delta(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.159$ und $\delta(^{13}\text{CC}_5\text{D}_6) = 128.0$. — IR: Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrophotometer 297 und 881, Lösungsmittel Heptan, soweit nicht anders angegeben. — EI-MS: MAT 90 der Firma Finnigan MAT. — Schmelzpunkte: Die Substanzen wurden im Kupferblock in zugeschmolzenen Kapillaren erhitzt.

Ausgangsverbindungen: $\text{C}_5\text{Me}_3\text{Na}$ wurde aus Pentamethylcyclopentadien und Natriumamid in siedendem THF, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{Na}$ analog zur $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Verbindung⁹⁾, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ nach Lit.¹⁰⁾ aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{Na}$ und FeCl_3 hergestellt. 3 wurde nach Lit.¹⁾ erhalten und aus Toluol bei -30°C kristallisiert. 1,2,3,4,5-Penta-isopropylcyclopentadien und 1,3,5-Tri-*tert*-butylcyclopentadien: Lit.⁷⁾.

Tricarbonylhydrido(tetra-isopropylcyclopentadienyl)molybdän (1): Eine Lösung von 2.34 g (10 mmol) 1,2,3,4-Tetra-isopropylcyclopentadien und 2.64 g (10 mmol) Hexacarbonylmolybdän in 200 ml Heptan wird 36 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wird zur Trockne eingeeignet und der Rückstand mit Petrolether als Laufmittel an einer Kieselgelsäule (10 cm \times 3 cm) chromatographiert, wobei eine hellgelbliche Fraktion anfällt, die sich bei Luftzutritt sofort dunkel färbt. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvak. und Umkristallisieren des Rückstandes aus Diethylether bei -30°C , Einengen der Mutterlauge und abermaliges Abkühlen auf -30°C erhält man 3.36 g (8.1 mmol, 81%) farblose, sehr luftempfindliche Kristalle von 1, Schmp. (Zers.) 95°C .

Tetracarbonylbis(tetraisopropylcyclopentadienyl)dimolybdän ($Mo \equiv Mo$) (**2**): Eine Lösung von 3.32 g (8.0 mmol) **1** und 5 ml (37.1 mmol) 2,5-Norbornadien in 200 ml Toluol wird 18 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Danach wird die Hauptmenge des Lösungsmittels abdestilliert, 20 ml Kieselgel werden zugegeben, und im Ölpumpenvakuum wird bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Das so erhaltene Gemisch wird auf eine mit Kieselgel und Petrolether gefüllte Säule (10 cm × 3 cm) aufgetragen. Mit Petrolether/Toluol (6:1) eluiert man eine rotbraune Fraktion, deren Trockenrückstand aus Dichlormethan bei $-80^{\circ}C$ 2.83 g (3.67 mmol, 92%) rotbraune Kriställchen ergibt, die sich ab $270^{\circ}C$ zersetzen, ohne zu schmelzen.

Tricarbonylchloro(tetraisopropylcyclopentadienyl)molybdän (**4**): Eine Lösung von 1.92 g (7.5 mmol) **3** in 50 ml THF wird mit 1.98 g (7.5 mmol) Hexacarbonylmolybdän versetzt und 14 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Man läßt auf Raumtemp. abkühlen, gibt 1.5 g (15.2 mmol) festes $CuCl_2$ zu, läßt noch 30 min rühren und zentrifugiert vom Ungelösten ab. Dem braunroten Zentrifugat setzt man 5 ml Kieselgel zu und engt im Ölpumpenvak. bis zur Rieselfähigkeit ein. Das Gemisch wird auf eine mit Petrolether und Kieselgel gefüllte Säule (20 cm × 2 cm) aufgetragen. Mit ca. 100 ml Petrolether wird $Mo(CO)_6$, mit Petrolether/Toluol (10:1) eine orange gefärbte Fraktion eluiert, aus welcher durch Einengen und Umkristallisieren aus Petrolether bei $-80^{\circ}C$ 430 mg (1.0 mmol, 13%) orangefarbene Kristalle von **4** erhalten werden.

Tricarbonyl(dimethylsilyl)(tetraisopropylcyclopentadienyl)molybdän (**5**): Eine Suspension von 1.17 g (2.68 mmol) **3** in 15 ml Petrolether wird mit 0.30 ml (0.26 g, 2.76 mmol) Chlordimethylsilan versetzt. Unter magnetischem Rühren löst sich das Metallat in wenigen min auf, eine weiße Trübung bildet sich im Verlauf von 30 min. Die Lösung wird noch 6 h gerührt und zentrifugiert. Das auf 3 ml eingeeengte Zentrifugat wird langsam auf $-80^{\circ}C$ abgekühlt. In der bei tiefer Temperatur viskosen Lösung ist die Kristallisation erst nach etwa 10 d beendet, wobei die überstehende Lösung wieder leichtbeweglich wird. Ausb. 0.68 g (1.41 mmol, 53%) gelbbraunliche, sehr luftempfindliche Kristalle von **5**, Schmp. (Zers.) $90^{\circ}C$.

Tetracarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)(tetraisopropylcyclopentadienyl)dimolybdän ($Mo \equiv Mo$) (**6**): Zu einer Lösung von 2.18 g (5.0 mmol) **3** oder 1.69 g (5.0 mmol) $[(\eta^5-C_5Me_5)Mo(CO)_3]Na$ in 25 ml THF wird unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 2.24 g (5.0 mmol) **4** bzw. von 1.75 g (5.0 mmol) $[(\eta^5-C_5Me_5)Mo(CO)_3Cl]$ getropft. Man läßt in ca. 12 h auftauen, rührt noch 24 h unter Rückfluß und engt i. Vak. zur Trockne ein. Der Rückstand wird in 50 ml Toluol aufgenommen und die Lösung über Filterflocken filtriert. Die klare, braunrote Lösung wird 20 h zum Sieden erwärmt und nach Zusatz von 10 ml Kieselgel i. Vak. bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Säulenchromatographie an einer Kieselgelsäule (35 cm × 3 cm) mit Petrolether/Toluol (20:1) ergibt eine orangefarbene Fraktion, aus deren Mitte durch Einengen und Umkristallisieren aus Petrolether ca. 0.50 g (15–20%) **6** erhalten werden. Die ersten Anteile der farbigen Fraktion enthalten **2** als Verunreinigung neben **6**, während das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-Derivat zuletzt eluiert wird. Schmp. (Zers.) $202-205^{\circ}C$. — EI-MS (20 eV, $70^{\circ}C$): m/z (%) = 670 (66) $[M^+]$, 642 (18) $[M^+ - CO]$.

Tricarbonylmethyl(pentaisopropylcyclopentadienyl)molybdän (**7**): Eine Lösung von 1.49 g (5.0 mmol) (Pentaisopropylcyclopentadienyl)natrium und 1.32 g (5.0 mmol) Hexacarbonylmolybdän in 50 ml THF wird 12 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt, dann auf Raumtemp. abgekühlt. Nach Zugabe von 0.71 g (5.0 mmol) Methyljodid erwärmt man nochmals 30 min zum gelinden Sieden, engt dann i. Vak. zur Trockne ein und nimmt den Rückstand in 50 ml Petrolether auf. Die zentrifugierte Lösung wird erneut eingeeengt und das orange-gelbe Reaktionsprodukt aus Petrolether bei $-80^{\circ}C$

umkristallisiert. Ausb. 1.11 g (2.36 mmol, 47%) hellgelbe Kriställchen von **7**, Zersetzung unter Rotfärbung ab $110^{\circ}C$.

Tab. 1. 1H -NMR- und IR-Daten der Komplexe 1–8

Nr.	Ring H	CHMe ₂	CH(CH ₃) ₂	J _{HH}	MoH	MoCH ₃	$\bar{\nu}_{CO}$
1	4.96	2.50 a)	1.22	7.2	-4.98		2011 s, 1979 w,
			1.13	7.2			1930 vs, 1898 m
			1.06	6.8			1783 br (MoH)
			0.92	6.7			
2	5.00	2.89 2.83	1.46	6.8			1931 br, 1873 vs,
			1.50	7.2			1840 vs, 1817 sh
			1.23	7.2			
			0.98	6.8			
3	5.22	3.04 b)	1.58	7.2			
			1.52	7.1			
			1.46	6.8			
			1.30	6.7			
4	4.71	2.58 2.36	0.89	6.9			2038 s, 1965 vs,
			1.01	7.2			1972 sh, 1948 s,
			1.21	7.1			1942 sh
			0.97	6.8			
5	4.77	2.61 2.59	1.27	7.2	5.07 (SiH _{sep} ,		2097 s (SiH),
			1.13	6.9			J=3.8)
			1.12	7.2			0.79 (SiCH ₃ , d,
			0.94	6.8			J=3.8)
6	4.88	2.77 a)	1.38	6.8 "t"			1927 m, 1873 vs,
			1.18	6.9			1.76 (s, Cp*)
			0.92	6.7			
			1.22	7.2			0.60
7	c) d)	2.81	1.22	7.2			2007 s, 1927 vs
			1.05 [tBu]	0.65			2012 s, 1938 vs

a) Überlagerung zweier Septetts. — b) $[D_8]$ Toluol, $\delta(C_6D_5CD_2H) = 2.12$. — c) $[D_8]$ Toluol, $\delta(C_6D_5CD_2H) = 2.12$; 373 K. — d) IR in Cyclohexan. — e) IR in Petrolether.

Tab. 2. ^{13}C -NMR- und CH-Analysendaten der Komplexe 1–8

Nr.	Ringatome		Isopropyl		MoCH ₃ J _{CH}	MoCO	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
	C ^{Pr}	CH	J _{CH}	CHMe ₂ CH ₃				C	H		
1	119.3	82.9	169	25.6	25.5	229.7	$C_{20}H_{30}MoO_3$ 414.40	Ber. 57.97	7.30		
	116.8			25.4	25.1			Gef. 57.80	7.26		
2	116.5	86.4		25.3	24.8	240.5	$C_{38}H_{58}Mo_2O_4$ 770.76	Ber. 59.22	7.59		
	114.4			22.4	23.6			Gef. 59.40	7.52		
3	117.3	80.6	166	27.3	27.2	240.0	$C_{20}H_{29}MoNaO_3$ 436.38	Ber. 55.05	6.70		
	c)	116.4		26.9	26.8			Gef. 54.30	7.05		
				26.0	a)						
4	123.3	88.8		26.1	25.9	228.0	$C_{20}H_{29}ClMoO_3$ 448.85	Ber. 53.52	6.51		
	b)	120.1		25.4	23.5			201.4	Gef. 53.50	6.55	
				23.4	23.1 ^{a)}						
5	120.7	85.3	169	26.9	26.5	3.0 (SiCH ₃)	$C_{22}H_{36}MoO_3Si$ 472.56	Ber. 55.92	7.68		
	115.8			26.4	25.8			228.6	Gef. 54.90	7.60	
				24.9	23.9 ^{a)}						
6	117.2	86.5	169	26.4	26.1	241.2	$C_{31}H_{44}Mo_2O_4$ 672.57	Ber. 55.36	6.59		
	115.5			26.0	25.4			240.2	Gef. 55.90	6.75	
				24.9	23.9 ^{a)}						
7	120.2			28.1	26.9	-12.2 137	245.7	$C_{24}H_{38}MoO_3$ 470.51	Ber. 61.27	8.14	
				231.4	229.0				Gef. 60.90	8.03	
8	122.8	83.5	170	33.5	34.2	[2C(CH ₃) ₂]	243.4	$C_{21}H_{32}MoO_3$ 428.43	Ber. 58.87	7.53	
	[1C ^t Bu]			31.6	31.4				[1C(CH ₃) ₃]	Gef. 58.40	7.57
				120.6							
	[2C ^t Bu]					[1CMe ₃]					

a) Wegen Signalüberlagerung konnte nicht zwischen Methin- und Methyl-C unterschieden werden. — b) In CH_2Cl_2 mit $\delta(CH_2Cl_2) = 54.0$. — c) In $[D_8]$ Toluol mit $\delta(C_6D_5^{13}CD_3) = 20.4$. — d) In $[D_8]$ Toluol bei 363 K.

Tricarbonylmethyl(1,2,4-tri-tert-butylcyclopentadienyl)molybdän (**8**): Eine Lösung von 0.59 g (2.52 mmol) 1,3,5-Tri-tert-butylcyclopentadien in 15 ml THF wird mit *n*-Butyllithium/Hexan (1.57 ml, 2.51 mmol) versetzt und 18 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Bei Raumtemp. setzt man der so entstandenen Lösung 0.66 g (2.50 mmol) Hexacarbonylmolybdän zu und erhitzt weitere 24 h zum gelinden Sieden. Dann wird mit 0.36 g (2.56 mmol) Methyljodid versetzt, noch 30 min unter Rühren und Rückfluß erhitzt und i. Vak. zur Trockne eingengt. Man nimmt mit 50 ml Petrolether auf, zentrifugiert vom Ungelösten ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Umkristallisieren des gelblichen Rückstandes aus Diethylether bei -30°C und Abkühlen der eingengten Mutterlauge auf -30°C ergeben 0.61 g (1.47 mmol, 59%) hellgelbe Kriställchen von **8**, Zersetzung unter Rotfärbung ab 110°C . — EI-MS (70 eV, 60°C): m/z (%) = 430 (51) [M^+], 402 (55) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 374 (59) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$] oder [$\text{M}^+ - \text{Isobuten}$].

CAS-Registry-Nummern

1: 129943-91-5 / 2: 129943-92-6 / 3: 129943-93-7 / 4: 129943-94-8 / 5: 129943-95-9 / 6: 129943-96-0 / 7: 129943-97-1 / 8: 129943-98-2 / $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{Na}$: 82661-50-5 / $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$:

63511-23-9 / 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadien: 123278-31-9 / Pentaisopropylcyclopentadienylnatrium: 129943-90-4 / 1,3,5-Tri-tert-butylcyclopentadien: 125735-41-3

- ¹⁾ H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **354** (1988) 203.
- ²⁾ R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **8** (1967) 287.
- ³⁾ W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele in *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. 3, S. 1861, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- ⁴⁾ ^{4a)} Lit.³⁾, S. 1969. — ^{4b)} M. R. DuBois, D. L. DuBois, M. C. VanDerveer, R. C. Haltiwanger, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 1064. — ^{4c)} R. Davis, L. A. P. Kane-Maguire in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. A. G. Stone, E. W. Abel, Hrsg.), Bd. 3, S. 1149, Pergamon Press, Oxford 1982.
- ⁵⁾ J. W. Faller, A. S. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 5852; P. Kalck, R. Pince, R. Poilblanc, J. Roussel, *J. Organomet. Chem.* **88** (1975) C38.
- ⁶⁾ W. Malisch, M. Kuhn, *Chem. Ber.* **107** (1074) 979.
- ⁷⁾ H. Sitzmann, *Z. Naturforsch., Teil B.* **44** (1989) 1293.
- ⁸⁾ I. I. Schuster, W. Weissensteiner, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6661.
- ⁹⁾ T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3** (1956) 104.
- ¹⁰⁾ J. Heck, K.-A. Kriebisch, H. Mellinghoff, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1753.

[87/90]