

## ÜBER ORGANOMETALL-KOMPLEXE

### XIV<sup>a</sup>. ORGANOMOLYBDÄN-VERBINDUNGEN

W. HÜBEL UND R. MERÉNYI

*Union Carbide European Research Associates s.a., Brüssel 18 (Belgien)*

(Eingegangen den 17. Februar 1964)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Reaktionen von Metallcarbonylen mit Acetylderivaten wurden auch Carbonylverbindungen der VI. Nebengruppe des Perioden-Systems mit einbezogen. In der vorliegenden Mitteilung werden Komplexverbindungen aus Molybdäncarbonylen und Diphenylacetylen (Tolan) beschrieben.

#### DIE REAKTION VON $\text{Mo}(\text{CO})_6$ UND DIGLYME- $\text{Mo}(\text{CO})_3$ <sup>b</sup> MIT DIPHENYLACETYLEN

Diphenylacetylen reagiert mit Hexacarbonylmolybdän bereits ab 140° unter Bildung der drei Komplexverbindungen:  $(\text{Ph}_4\text{C}_4)_2\text{Mo}(\text{CO})_2$  (I),  $(\text{Ph}_4\text{C}_4)_2(\text{PhC}_2\text{Ph})\text{Mo}_2(\text{CO})_4$  (II) und  $(\text{Ph}_4\text{C}_4)(\text{Ph}_4\text{C}_5\text{O})\text{Mo}(\text{CO})_2$  (III). Die besten Ausbeuten an diesen Organomolybdän-Carbonylen werden jedoch erhalten, wenn man die Umsetzung im geschlossenen System bei 160–170° ausführt und ein Molverhältnis von  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}:\text{Mo}(\text{CO})_6$  von 3:2 bis 1:1 verwendet.

Das reaktionsfähigere Diglyme- $\text{Mo}(\text{CO})_3$  (Ref. 1) reagiert dagegen schon in siedendem Benzol mit Tolan und ergibt die violette Komplexverbindung  $(\text{Ph}_4\text{C}_4)-(\text{PhC}_2\text{Ph})_2\text{MoCO}$  (IV) in Ausbeuten bis zu 40%. Wird die Reaktion bei 110–160° ausgeführt, so erhält man anstelle von (IV) die Organomolybdän-Carbonyle (I)–(III), da Diglyme- $\text{Mo}(\text{CO})_3$  bei diesen Temperaturen Molybdän und  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  ergibt<sup>1</sup>.

Überraschenderweise entsteht bei diesen Umsetzungen<sup>c</sup> auch ein ziegelroter Molybdän-Komplex, der als Bis(pentaphenylcyclopentadienyl)-molybdän (V) erkannt wurde; im Falle der Reaktion von Diglyme- $\text{Mo}(\text{CO})_3$  mit  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$  betrug die Ausbeute sogar bis 3.5%. Daneben wurde gelegentlich auch Pentaphenylcyclopentadien<sup>d</sup> isoliert. Ausserdem erhält man bei den obigen Reaktionen wechselnde Mengen Hexaphenylbenzol sowie ein Diketon,  $(\text{PhC}_2\text{Ph})_3(\text{CO})_2$ , unbekannter Struktur.

#### ORGANOMOLYBDÄN-KOMPLEXE

Die aus Molybdäncarbonylen und Diphenylacetylen erhaltenen Komplexe (I)–(V) sind ausserordentlich stabile Verbindungen, die sich in den gebräuchlichen organischen

<sup>a</sup> XIII. Mittlg., s. Ref. 11.

<sup>b</sup> Diglyme = Diäthylenglykol-dimethyläther,  $\text{MeOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe}$ .

<sup>c</sup> Auch bei der Trimerisierung von Tolan mit  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  wurde (V) gelegentlich beobachtet.

<sup>d</sup> Pentaphenylcyclopentadien entstand vor allem auch bei den Reaktionen von  $\text{W}(\text{CO})_6$  mit  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ . Pentaphenylcyclopentadien ergibt mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  im Autoklaven bei 175° Tricarbonylpentaphenylcyclopentadien-eisen in Ausbeuten bis zu 7.5%; demnach ist hier Cyclopentadien als Ligand gegenüber dem Cyclopentadienyl-System bevorzugt.

Solventien nur wenig lösen. Ihre physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Versuche zur Substitution von CO-Liganden durch Triphenylphosphin hatten keinen Erfolg. Die aus Abbaureaktionen von (I)–(IV) erhaltenen organischen Verbindungen zeigen, dass alle diese Komplexe wenigstens einen Liganden haben, der aus zwei Molekülen Tolan aufgebaut ist. Heterocyclische Fünfringsysteme analog dem bei Organoeisen-Carbonylen gefundenen Ferracyclopentadien-Ring<sup>2</sup> lassen sich hier ausschliessen, da sie zu ungewöhnlichen Elektronenkonfigurationen des Zentralatoms führen würden, die mit der Stabilität der Komplexverbindungen in Widerspruch stehen. Eine Formulierung der Komplexe (I)–(IV) mit dem im freien Zustand unbekanntem Tetraphenylcyclobutadien als Liganden, wird dagegen auch den physikalischen Eigenschaften der Verbindungen gerecht.

Obwohl die Organomolybdän-Carbonyle (I)–(IV) nur Diphenylacetylen, Tetraphenylcyclobutadien und Tetraphenylcyclopentadienon (Tetracyclon) als organische

TABELLE I  
ORGANOMOLYBDÄN-VERBINDUNGEN AUS DIPHENYLACETYLEN

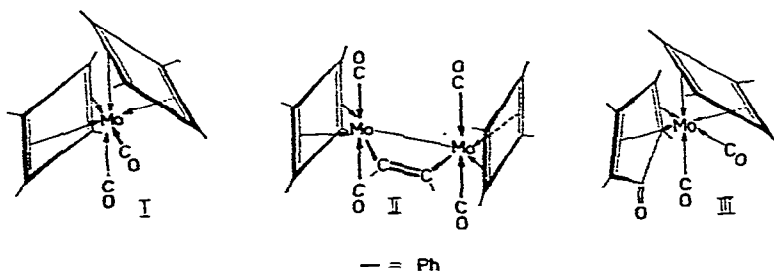
Formel	Farbe	Zers. Temp. °C	Ausbeute %	IR-aktive CO-Valenz- schwingung in C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (cm <sup>-1</sup> )	
				CO-Ligand	Keto-Gruppe
(I) (Ph <sub>4</sub> C <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mo(CO) <sub>2</sub>	hellgelb	255–262	6	2004 1961	—
(II) (Ph <sub>4</sub> C <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PhC <sub>2</sub> Ph)Mo <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub>	grün	200–205	45	1988 1949 1927	—
(III) (Ph <sub>2</sub> C <sub>4</sub> )(Ph <sub>4</sub> C <sub>5</sub> O)Mo(CO) <sub>2</sub>	gelb	240–243	6	2012 1953	1618
(IV) (Ph <sub>4</sub> C <sub>4</sub> )(PhC <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> MoCO	violett	200–202	40	2024 <sup>a</sup>	—
(V) (Ph <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Mo	rot	285–290	3.5	—	—

<sup>a</sup> In CCl<sub>4</sub>.

Liganden haben, entsteht auch bei ihrem Abbau Pentaphenylcyclopentadien, oft sogar in erstaunlich hohen Ausbeuten. Die Bildung von Fünfringverbindungen ist daher charakteristisch für diese Komplexe und wird als eine spezifische Reaktion der an Molybdän gebundenen Vierring-Liganden betrachtet. Weiterhin ist bemerkenswert, dass beim Abbau dieser Molybdän-Komplexe selbst unter hydrierenden Bedingungen das Tetracyclon-System ausgebildet wird. Im Gegensatz zu den entsprechenden Reaktionen von (Ph<sub>4</sub>C<sub>4</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub> (Ref. 2) ist hier der Einbau von Kohlenoxyd in den Vierring-Liganden bevorzugt.

(Ph<sub>4</sub>C<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo(CO)<sub>2</sub> (I) wird von LiAlH<sub>4</sub> in THF erst bei Rückflusstemperatur angegriffen und ergibt neben Pentaphenylcyclopentadien (30 %) nur Derivate des dimeren Tolans (Tetracyclon und Tetraphenylcyclopenten-2-on-1). Das IR-Spektrum von (I) hat grosse Ähnlichkeit mit dem anderer Tetraphenylcyclobutadien-Komplexe<sup>3</sup> und besitzt zwei Absorptionsbanden gleicher Intensität für metallständige CO-Liganden. (I) wird demnach als Dicarboxyl-bis(tetraphenylcyclobutadien)-molybdän formuliert.

$(Ph_4C_4)_2(PhC_2Ph)Mo_2(CO)_4$  (II) entsteht als Hauptprodukt der Umsetzung von  $Mo(CO)_6$  mit Tolan. Sein IR-Spektrum zeigt, dass in (II) nur metallständige CO-Liganden vorliegen. Mit  $LiAlH_4$  reagiert (II) schon bei Raumtemperatur unter Bildung von Verbindungen, die sich von Liganden aus monomerem sowie dimerem Tolan ableiten: Bibenzyl und Stilben, *trans-trans*-Tetraphenylbutadien, Tetracyclon und Tetraphenylcyclopenten-2-on-1. Der Abbau mit Brom ergibt entsprechend *trans*-Dibromstilben neben Tetracyclon und *cis*- bzw. *trans*-Dibenzoylstilben. Die thermische Zersetzung führt neben Hexaphenylbenzol, Pentaphenylcyclopentadien (12%)



und Tetracyclon zu einem Gemisch von Tolan und Stilben. Aus diesen Abbauprodukten ist zu schliessen, dass in (II) neben zwei Tetraphenylcyclobutadien noch ein Diphenylacetylen als organischer Ligand vorliegt. Nach seinem bandenarmen IR-Spektrum hat (II) eine symmetrische Struktur, wobei der Tolan-Ligand als Brücke zwischen den beiden Molybdän-Atomen fungiert und sich zwangsläufig eine Metall-Metall-Bindung ergibt. Die Art der Bindung von Brückenacetylen-Liganden senkrecht zur Metall-Metall-Bindung wie in den Komplex-Typen  $RC_2RCO_2(CO)_6$  (Ref. 4) oder  $(C_5H_5)_2Ni_2RC_2R$  (Ref. 5) sollte hier jedoch nicht zutreffen, da (II) diamagnetisch\* ist und somit keine ungepaarten Elektronen am Molybdän vorliegen. Es wird daher eine Struktur für (II) vorgeschlagen, in der das Brückenacetylen parallel zur Metall-Metall-Bindung liegt und  $\sigma$ -Bindungen zu beiden Metallatomen betätigt.

$(Ph_4C_4)(Ph_3C_5O)Mo(CO)_2$  (III) hat in seinem IR-Spektrum neben zwei Banden gleicher Intensität für endständige CO-Liganden eine intensive Bande bei  $1618\text{ cm}^{-1}$ , die der Absorption der Ketogruppe eines Tetracyclon-Liganden zuzuordnen ist. Demzufolge wird (III) bei der chromatographischen Trennung der Komplexverbindungen an  $Al_2O_3$  erst durch Äthylacetat eluiert. Der hydrierende Abbau mit  $LiAlH_4$  gelingt erst in siedendem THF und ergibt neben Tetracyclon und Tetraphenylcyclopenten-2-on-1 auch *trans-trans*-Tetraphenylbutadien. (III) wird als Dicarboxyl-tetraphenylcyclobutadien-tetracyclon-molybdän formuliert und nimmt damit eine Zwischenstellung zwischen (I) und dem früher aus Tetracyclon und  $Mo(CO)_6$  erhaltenen Dicarboxyl-bis(tetracyclon)-molybdän<sup>6</sup> ein.

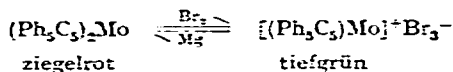
$(Ph_4C_4)(PhC_2Ph)_2MoCO$  (IV) hat im IR-Spektrum nur eine intensive Bande im Gebiet von  $2000\text{ cm}^{-1}$ , die der Absorption eines CO-Liganden entspricht. Bei der thermischen Zersetzung beginnt oberhalb des Schmelzpunktes Hexaphenylbenzol auszukristalli-

\*  $\chi_{Me}^{293^\circ K} = (-550 \pm 20) \cdot 10^{-6}\text{ cm}^3/\text{Mol}$ .

sieren. Der Abbau mit Brom ergibt neben Hexaphenylbenzol etwa gleiche Mengen an Tetracyclon und Dibenzoyldiphenyläthan (zus. 18%) wie an *trans*-Dibromstiiben (22%). Ähnliche Mengenverhältnisse wurden auch bei den Abbauprodukten von (IV) mit Chlorwasserstoff gefunden. Auf Grund dieser Ergebnisse werden für (IV) zwei Diphenylacetylene sowie ein Tetraphenylcyclobutadien-Ring als organische Liganden angenommen. Nach Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ist (IV) monomer, wodurch sich für das Zentralatom die für Molybdän ungewöhnliche Koordinationszahl fünf ergibt. Nach magnetischen Messungen ist (IV) diamagnetisch\*.

$(Ph_5C_5)_2Mo$  (V) ist in allen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Zur Reinigung konnte es aus 1-Methylnaphalin nur mit erheblichen Verlusten umkristallisiert werden. Längeres Erhitzen unter Rückfluss in diesem Lösungsmittel zerstört den Komplex unter Bildung von Pentaphenylcyclopentadien (42%). Der experimentell gefundene Paramagnetismus von (V) (2.75 und 3.17 Bohr'sche Magnetonen)\*\* entspricht dem Vorliegen von zwei ungepaarten Elektronen im Komplex (Theorie 2.83 B.M.) und schliesst dessen Formulierung als Dihydrid aus. (V) ist demnach der erste Molybdän-Komplex, der nur Cyclopentadienyl-Liganden enthält und entspricht formal dem schon früher gefundenen Bis(cyclopentadienyl)-chrom<sup>7</sup>.

Bis(pentaphenylcyclopentadienyl)-molybdän (V) ergibt mit Brom eine tiefgrüne, in Methylenchlorid lösliche Komplexverbindung der Zusammensetzung  $(Ph_5C_5)_2MoBr_3$  (VI). Auch (VI) ist paramagnetisch; die gefundenen Werte von 3.47 bzw. 3.5 Bohr'schen Magnetonen\*\*\* sprechen für die Anwesenheit von drei ungepaarten Elektronen (Theorie 3.88 B.M.) und legen eine Formulierung als  $[(Ph_5C_5)_2Mo]^+Br_3^-$  nahe. Mit Magnesium in Methylenchlorid/Methanol kann (VI) wieder zum Ausgangskomplex (V) reduziert werden. Eine Reinigung von (V) über (VI) ist vorteilhafter als die Umkristallisation aus 1-Methylnaphthalin.

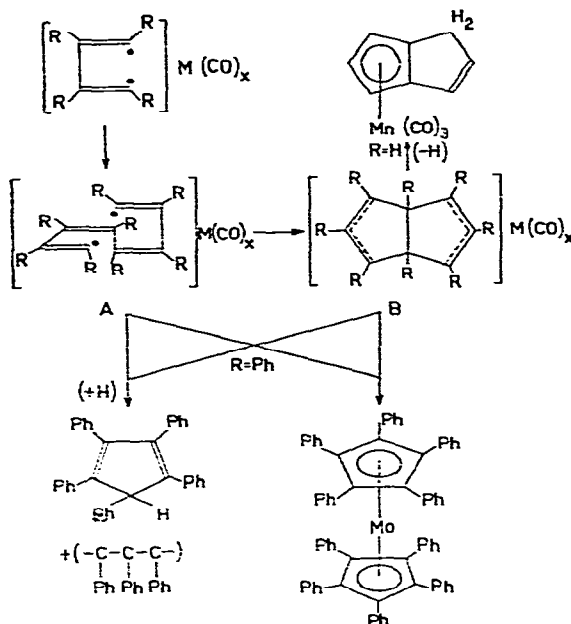


#### ÜBER DIE BILDUNG VON FÜNFRINGVERBINDUNGEN AUS DIPHENYLACETYLEN

Die Entstehung von Pentaphenylcyclopentadien bei der Reaktion von  $PhC\equiv CPh$  mit  $Mo(CO)_6$  oder  $W(CO)_6$  bzw. die Bildung von Bis(pentaphenylcyclopentadienyl)-molybdän (V) erfordert formal eine Spaltung des Diphenylacetylens. Ein einfaches Aufgehen der Acetyldreifachbindung ist jedoch unter den vorliegenden, milden Reaktionsbedingungen auszuschliessen. Die Tatsache, dass Pentaphenylcyclopentadien ebenfalls bei der Zersetzung der Komplexverbindungen (I)–(IV) erhalten wird und diese Komplexe alle Tetraphenylcyclobutadien als Liganden haben, legt nahe, die Bildung des Fünfringsystems als eine Reaktion der Vierring-Liganden zu betrachten. Es wird daher angenommen, dass der Fünfring aus zwei Tetraphenylcyclobutadien-Liganden entsteht. Dementsprechend ergibt (I), das zwei Tetraphenylcyclobutadiene als Liganden enthält, die höchsten Ausbeuten an Pentaphenylcyclopentadien, da

- \*  $\chi_{Mol}^{293^{\circ}K} = (-453 \pm 15) 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ .  
 \*\*  $\chi_{Mol}^{293^{\circ}K} = (+3158 \pm 50) 10^{-6}$  bzw.  $(+4175 \pm 50) 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ .  
 \*\*\*  $\chi_{Mol}^{293^{\circ}K} = (+5006 \pm 50) 10^{-6}$  bzw.  $(+5104 \pm 50) 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ .

hier eine intramolekulare Dimerisierung möglich ist. Nimmt man als Zwischenstufen Liganden wie in A oder B an, so könnte eine Stabilisierung unter Ausbildung eines Fünfrings erfolgen. Andererseits wäre im Falle von  $R = H$  aus dem Zwischenkomplex B durch Wasserstoffwanderung auch der Übergang in das Dihydropentalenylsystem möglich. Das vorgeschlagene Reaktionsschema könnte daher auch die Entstehung von Tricarbonyl-dihydropentalenyl-mangan<sup>8</sup> aus  $Mn_2(CO)_{10}$  und  $HC \equiv CH$  bzw. Cyclooctatetraen erklären. Sicherlich finden solche Reaktionen im Rahmen von Übergangsmetallkomplexen statt, wie es im nachstehenden Reaktionsschema angedeutet ist. Das freie Radikal Pentaphenylcyclopentadienyl<sup>9</sup> kann als Zwischenstufe ausgeschlossen werden, da alle Versuche zur Synthese von (V) ausgehend von Pentaphenylcyclopentadienyl erfolglos waren.



## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Mitbearbeitet von J. NIELSEN und R. VANNIEUWENHOVEN\*

Die Schmelzpunkte und Zersetzungstemperaturen wurden mit einem Heiztischmikroskop bestimmt und sind unkorrigiert. Die Prozentangaben beziehen sich auf die Menge des eingesetzten bzw. komplexgebundenen Diphenylacetylens.

*Umsetzung von  $Mo(CO)_6$  mit  $PhC \equiv CPh$* 

Tolan (18 g, 0.1 Mol) und 18 g  $Mo(CO)_6$  (0.067 Mol) wurden in 150 ml Benzol in einem mit  $N_2$  gespülten 0.5-l-Rührautoklaven 16 Stdn, auf  $160^\circ$  erhitzt. Nach Abkühlen und Ablassen des CO-Druckes filtrierte man 6.7 g Rückstand ab; er bestand aus ca. 5 g  $Mo(CO)_6$ , 1.3 g Hexaphenylbenzol und 0.36 g (2%) Bis(pentaphenylcyclopenta-

\* Die Analysen wurden von D. GRAF, F. GOES und R. HOUQUET in unserem Laboratorium ausgeführt.

dienyl)-molybän (V). Bei der Chromatographie der Reaktionslösung an neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurden eluiert: nichtumgesetztes Tolan und  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  mit Petroläther, 1.3 g (6%) (I) und 0.4 g Hexaphenylbenzol mit Benzol, 11.0 g (45%) (II) mit Benzol und wenig Äther, 1.4 g (6%) (III) und etwa 1.1 g  $(\text{PhC}_2\text{Ph})_3(\text{CO})_2$  mit Äthylacetat. Gelegentlich enthielt das Benzoleluat wenig Pentaphenylcyclopentadien<sup>9,10</sup> (Schmp. 255–257°).

#### Umsetzung von Diglyme- $\text{Mo}(\text{CO})_3$ mit $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$

Diglyme- $\text{Mo}(\text{CO})_3$  (Ref. 1) (17.0 g) und 25.0 g Tolan (Molverh. 1:3) wurden in 200 ml  $\text{N}_2$ -gesättigtem Benzol in einer Stickstoffatmosphäre 2 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen filtrierte man ca. 2 g  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und 1.0 g (3.5%) (V) ab. Die Chromatographie des Filtrats an saurem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ergab 6.1 g Tolan sowie 10.25 g (35%) (IV), das mit Benzol eluierte.

$(\text{Ph}_2\text{C}_4)_2\text{Mo}(\text{CO})_2$  (I) eluierte bei der Chromatographie stets zusammen mit etwas Hexaphenylbenzol, das sich durch wiederholtes Extrahieren mit  $\text{CCl}_4$  abtrennen liess. (I) kristallisierte aus Benzol/Petroläther in hellgelben Prismen, die sich mässig in  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  und THF und nur wenig in Dioxan,  $\text{CCl}_4$ , Aceton und Äther lösten. (Gef.: C, 80.88; H, 4.66; Mo, 11.23; O, 3.83; Mol.-Gew. isoth. Dest. in  $\text{CHCl}_3$ , 874.  $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{MoO}_2$  ber.: C, 80.54; H, 4.66; Mo, 11.10; O, 3.70%; Mol.-Gew., 864.9.)

#### Reaktion von (I) mit $\text{LiAlH}_4$

(I) (1 g) wurde mit 1.5 g  $\text{LiAlH}_4$  in 200 ml abs. THF 2 Stdn. unter Rückfluss erhitzt, der Überschuss  $\text{LiAlH}_4$  vorsichtig mit  $\text{H}_2\text{O}$  zerstört und die gebildeten organischen Verbindungen in Benzol aufgenommen. Die Chromatographie der Benzollösung an saurem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ergab: 0.24 g (29.5%) Pentaphenylcyclopentadien (Benzoleluat) sowie 0.14 g Tetracyclon und 0.22 g Tetraphenylcyclopenten-2-on-1 (Schmp. 162°), zusammen 41%.

$(\text{Ph}_2\text{C}_4)_2(\text{PhC}_2\text{Ph})\text{Mo}_2(\text{CO})_4$  (II) löst sich allgemein etwas besser als (I). Aus  $\text{CHCl}_3$  kristallisiert (II) auf Zugabe von Petroläther in dunkelgrünen Nadeln, die noch 2 Mol des Lösungsmittels enthielten und sich bei 170° zersetzten. (Gef.: C, 64.01; H, 3.73; Cl, 14.65; Mo, 13.01; O, 4.58.  $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{Cl}_6\text{Mo}_2\text{O}_4$  ber.: C, 63.66; H, 3.66; Cl, 14.83; Mo, 13.38; O, 4.47%.) Der  $\text{CHCl}_3$ -freie Komplex konnte nach mehrtägigem Trocknen bei  $100^\circ/10^{-4}$  mm bzw. aus Benzol/Petroläther erhalten werden (Schmp. 200–205°; Zers.). (Gef.: C, 74.33; H, 4.28; Mo, 16.17; O, 5.58; Mol.-Gew. isoth. Dest. in  $\text{CHCl}_3$ , 1430; kryoskop. in  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 818.  $\text{C}_{74}\text{H}_{50}\text{Mo}_2\text{O}_4$  ber.: C, 74.37; H, 4.22; Mo, 16.06; O, 5.35%; Mol.-Gew., 1195.) Die Dichte betrug 1.356 g/cm<sup>3</sup>.

#### Abbau von (II) mit $\text{LiAlH}_4$

Zu einer Suspension von 1.5 g  $\text{LiAlH}_4$  in 150 ml abs. THF wurde eine Lösung von 1 g (II) in 100 ml THF langsam (30 Min) zugetropft und anschliessend das Reaktionsgemisch eine Stunde bei 20° gerührt. Die Aufarbeitung (siehe Komplex I) ergab: 0.11 g (14%) eines Gemisches von Bibenzyl und Stilben sowie 0.1 g (13.5%) *trans-trans*-Tetraphenylbutadien (Schmp. 181°), 0.12 g (14.5%) Tetracyclon und 0.2 g (27%) Tetraphenylcyclopenten-2-on-1.

*Reaktion von (II) mit Brom*

Eine Lösung von 1 g (II) in 100 ml  $\text{CCl}_4$  wurde langsam (2 Stdn.) bei  $20^\circ$  mit 40 ml einer 0.5-molaren Bromlösung in  $\text{CCl}_4$  versetzt, die Lösung i. Vak. zur Trockene gebracht und der Rückstand mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Benzol behandelt. Die chromatographische Aufarbeitung der Benzollösung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ergab: 0.2 g (13 %) *trans*-Dibromstilben vom Schmp.  $210^\circ$  sowie 0.12 g (15 %) Tetracyclon und 0.3 g (37 %) *cis*- und *trans*-Dibenzoylstilben (Schmp.: *cis*  $190$ – $200^\circ$ ; *trans*  $225$ – $228^\circ$ ).

*Thermische Zersetzung von (II)*

(II) (1 g) wurde im Sublimationsgefäß i. Vak. 8 Stdn. auf  $200$ – $250^\circ$  erhitzt. Die folgenden Produkte konnten vom Kühlfinger bzw. durch Chromatographie des Benzol-extraktes des Rückstandes isoliert werden: 0.05 g unverändertes (II), 0.1 g (14 %) Pentaphenylcyclopentadien, 0.12 g (15 %) Tetracyclon, 0.1 g (14 %) eines Gemisches von Tolan mit Stilben, sowie 0.15 g einer unbekanntenen org. Verb. vom Schmp.  $160$ – $162^\circ$  und wenig Hexaphenylbenzol.

$(\text{Ph}_4\text{C}_4)(\text{Ph}_4\text{C}_5\text{O})\text{Mo}(\text{CO})_2$  (III) kristallisiert aus Benzol/Petroläther in gelben Prismen, die sich in  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , Dioxan, Äther und Aceton nur mässig lösten und in Petroläther und Alkoholen praktisch unlöslich waren. (Gef.: C, 79.61; H, 4.45; Mo, 10.81; O, 5.39.  $\text{C}_{59}\text{H}_{40}\text{MoO}_3$  ber.: C, 79.37; H, 4.52; Mo, 10.74; O, 5.37 %.)

*Reaktion vom (III) mit  $\text{LiAlH}_4$* 

(III) (1 g) wurde mit ca. 2 g  $\text{LiAlH}_4$  in 150 ml abs. THF 2 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Die übliche Aufarbeitung (siehe Komplex I) ergab neben viel öligen Produkten lediglich 0.02 g *trans-trans*-Tetraphenylbutadien, 0.02 g Tetracyclon und 0.03 g Tetraphenylcyclopent-2-en-1-on.

$(\text{Ph}_4\text{C}_4)(\text{PhC}_2\text{Ph})_2\text{MoCO}$  (IV) kristallisiert aus Benzol/Petroläther in violetten Nadeln; ihre Dichte beträgt  $1.307 \text{ g/cm}^3$ . (Gef.: C, 81.56; H, 4.66; Mo, 10.06; O, 2.48; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 693.  $\text{C}_{57}\text{H}_{40}\text{MoO}$  ber.: C, 81.80; H, 4.82; Mo, 11.47; O, 1.91 %; Mol.-Gew., 837.)

Zur Sicherstellung der Zusammensetzung von (IV) wurde auch der entsprechende Komplex mit Bis(*p*-chlorphenyl)acetylen in analoger Weise hergestellt (Ausb. 22 %); aus Petroläther, violetten Prismen, die bei  $179$ – $181^\circ$  unter Zers. schmelzen. Auch hier ergab die Analyse meist zu hohe Werte für C, H und O; das Verhältnis Mo:Cl = 1:7.97, von O:Cl = 1:7.3 und von O:Mo = 1:0.92 bestätigt jedoch die Formel  $(\text{RC}_2\text{R})_4\text{Mo}(\text{CO})$ .

*Abbau von (IV) mit Brom*

Beim Versetzen einer Lösung von 0.7 g (0.84 mMol) (IV) in 100 ml  $\text{CCl}_4$  mit einer Brom-Lösung (3 mMol in 25 ml  $\text{CCl}_4$ ) bei  $20^\circ$  trat augenblicklich Entfärbung ein. Nach Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  wurden chromatographisch an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  isoliert: 0.24 g (22 %) *trans*-Dibromstilben, 0.02 g Tetracyclon und 0.1 g 1,2-Dibenzoyl-1,2-diphenyläthan vom Schmp.  $250$ – $252^\circ$  (zusammen 18 %) sowie 0.05 g Hexaphenylbenzol (9 %).

*Abbau von (IV) mit HCl*

In eine Lösung von 0.73 g (IV) in 150 ml Benzol wurde während einer Stde. trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei sich die tiefviolette Lösung bereits nach 15 Min

entfärbte. Die i. Vak. konzentrierte Lösung ergab bei der Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0.18 g (29 %) Tolan, 0.05 g (8 %) *trans-trans*-Tetraphenylbutadien, 0.08 g (11 %) Tetraphenylcyclopenten-2-on-1 sowie 0.01 g (2 %) Hexaphenylbenzol.

$(\text{Ph}_5\text{C}_5)_2\text{Mo}$  (V) lässt sich am vorteilhaftesten durch die Reaktion von Diglyme- $\text{Mo}(\text{CO})_3$  mit Tolan darstellen (3.5 %), da es hier ohne das schwer abtrennbare Hexaphenylbenzol anfällt. Die Umkristallisation erfolgte durch kurzes Erhitzen der feingepulverten Substanz in 1-Methylnaphthalin: rote Nadeln der Dichte 1.298 g/cm<sup>3</sup>. (Gef.: C, 84.83; H, 4.96; Mo, 10.0.  $\text{C}_{70}\text{H}_{50}\text{Mo}$  ber.: C, 85.17; H, 5.11; Mo, 9.72 %.)

#### Reaktion von (V) mit Brom

Eine Suspension von 0.8 g (V) in 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde mit 1.2 g  $\text{Br}_2$  in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Nach kurzem Rühren bei Zimmertemperatur ging (V) mit grüner Farbe in Lösung. Die filtrierte und auf ca. 100 ml eingeeengte Reaktionslösung schied auf Zugabe von 50 ml Cyclohexan 0.6 g (60 %) feine, dunkelgrüne Nadeln von  $[(\text{Ph}_5\text{C}_5)_2\text{Mo}]^+\text{Br}_3^-$  (VI) aus.

$[(\text{Ph}_5\text{C}_5)_2\text{Mo}]^+\text{Br}_3^-$  (VI) zersetzt sich bei 200–220°. In Benzol, Petroläther und Methanol ist es unlöslich; in Aceton trat Zersetzung ein. (Gef.: C, 68.20; H, 4.02; Br, 19.75.  $\text{C}_{70}\text{H}_{50}\text{Br}_3\text{Mo}$  ber.: C, 68.53; H, 4.11; Br, 19.54 %.)

#### Reduktion von (VI) zu (V)

In eine Lösung von 0.15 g (VI) in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 0.1 g Mg-Späne und 5 ml feuchtes Methanol gegeben. Nach 4 Tagen konnten 0.085 g (70 %) (V) abfiltriert werden. Reste von Mg wurden durch Waschen mit verd. HCl,  $\text{H}_2\text{O}$  und Methanol entfernt. (V) scheidet sich aus obiger Lösung auch an einer Metall-Spatel ab.

$(\text{Ph}_2\text{C}_2\text{Ph})_2(\text{CO})_2$  kristallisierte aus Benzol/Petroläther in farblosen Prismen; Schmp. 319°. Im IR-Spektrum sind zwei intensive Banden bei 1727 und 1692  $\text{cm}^{-1}$ , die der Absorption von Ketogruppen zugeordnet werden. (Gef.: C, 89.21; H, 5.10; Mol.-Gew. nach Rast in Kampher, 566.  $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{O}_2$  ber.: C, 89.46; H, 5.12 %; Mol.-Gew., 590.7.)

#### Tricarbonyl-pentaphenylcyclopentadien-eisen

$\text{Ph}_5\text{C}_5\text{H}$  (0.8 g) wurden mit 3 ml  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in 20 ml Petroläther im Bombenrohr 10 Stdn. auf 175° erhitzt. Das Benzoleluat der Chromatographie der Reaktionslösung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthielt 0.07 g (6.1 %)  $\text{Ph}_5\text{C}_5\text{HFe}(\text{CO})_3$ . Orange-gelbe Prismen aus hochsiedendem Petroläther, die bei 215–218° unter Zers. schmolzen. (Gef.: C, 78.06; H, 4.45; Fe, 9.32; O, 8.58.  $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{FeO}_3$  ber.: C, 77.82; H, 4.46; Fe, 9.53; O, 8.19 %.) IR-Spektrum:  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ : 2037, 1972 und 1961  $\text{cm}^{-1}$ .

DANK

Herrn Dipl.-Physiker C. HERINCKX danken wir für die Ausführung der magnetischen Messungen und der Climax Molybdenum Company, New York, für die Überlassung von Hexacarbonylmolybdän. Herrn Professor P. L. PAUSON sind wir für eine authentische Probe von Pentaphenylcyclopentadien zu Dank verpflichtet.



## ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktion von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und Diglyme- $\text{Mo}(\text{CO})_3$  mit Diphenylacetylen und die daraus entstehenden Reaktionsprodukte werden beschrieben. Die gebildeten organomolybän-Carbonyle sind sehr stabile Verbindungen und enthalten nach ihren Abbauprodukten alle Tetraphenylcyclobutadien-Liganden. Überraschenderweise entsteht bei diesen Reaktionen auch Pentaphenylcyclopentadien sowie Bis(pentaphenylcyclopentadienyl)-molybdän; ein Reaktionsschema für die Bildung dieser Fünfringverbindungen wird vorgeschlagen.

## SUMMARY

The reactions of  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  and diglyme- $\text{Mo}(\text{CO})_3$  with diphenylacetylene are described together with the reaction products. The organomolybdenum carbonyls obtained are remarkably stable and contain, according to degradation reactions, in each case tetraphenylcyclobutadiene as organic ligand. Surprisingly, pentaphenylcyclopentadiene as well as bis(pentaphenylcyclopentadienyl)molybdenum are also formed in these reactions; a reaction scheme for their formation is proposed.

## LITERATUR

- 1 R. P. M. WERNER UND T. H. COFFIELD, *Chem. Ind. (London)*, (1960) 936 und in ST. KIRSCHNER *Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds*, Macmillan, New York, 1961, p. 534.
- 2 W. HÜBEL UND E. H. BRAYE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10 (1959) 250.
- 3 H. P. FRITZ, *Z. Naturforsch.*, 16b (1961) 415.
- 4 H. GREENFELD, H. W. STERNBERG, R. A. FRIEDEL, J. H. WOTIZ, R. MARKBY UND I. WENDER, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 120; W. G. SLY, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 18; D. A. BROWN, *J. Chem. Phys.*, 33 (1960) 1037.
- 5 J. F. TILNEY-BASSETT UND O. S. MILLS, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 4757; M. DUBECK, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 502; J. F. TILNEY-BASSETT, *J. Chem. Soc.*, (1961) 577.
- 6 E. WEISS UND W. HÜBEL, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 11 (1959) 42.
- 7 E. O. FISCHER UND W. HAFNER, *Z. Naturforsch.*, 8b (1953) 444; G. WILKINSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 209; F. A. COTTON UND G. WILKINSON, *Z. Naturforsch.*, 9b (1954) 417.
- 8 T. H. COFFIELD, K. G. IHRMAN UND W. BURNS, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4209.
- 9 K. ZIEGLER UND B. SCHNELL, *Ann. Chem.*, 445 (1925) 206.
- 10 E. H. BRAYE, W. HÜBEL UND I. CAPLIER, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4406.
- 11 W. HÜBEL UND R. MERÉNYI, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 930.

*J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 213-221