

## DIE REAKTION VON ACETYL-CARBONYL- $\eta^4$ -CYCLOPENTADIEN- $\eta^5$ - CYCLOPENTADIENYL-MOLYBDÄN MIT KONJUGIERTEN DIENEN

CORNELIUS G. KREITER\*, JOACHIM KÖGLER, WILLIAM S. SHELDRIK und KURT NIST

*Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Strasse,  
 D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)*

(Eingegangen den 5. März 1986)

### Summary

The complex acetylcarbonyl- $\eta^4$ -cyclopentadiene- $\eta^5$ -cyclopentadienylmolybdenum (III), which is readily available from the photoreaction of tricarbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienylmethylmolybdenum (I) and 1,3-cyclopentadiene (II), is highly reactive towards conjugated dienes. The reaction of complex III with 1,3-butadiene (IV), Z-1,3-pentadiene (V), 2-methyl-1,3-butadiene (VI), 2,3-dimethyl-1,3-butadiene (VII) or 1,3-cyclohexadiene (VIII) gives the carbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl- $\eta^{3:2}$ -enylketonylmolybdenum complexes (IX–XV) in which substitution takes place at the  $\eta^4$ -cyclopentadiene ligand of III. The  $\eta^{3:2}$ -enylketone ligands are formed from the dienes IV–VIII and the acetyl ligand at the molybdenum atom. They are  $\pi$ -bonded via an enyl moiety, and the keto group to the central metal atom. In contrast to IV–VIII, 1,3-cyclopentadiene (II) adds to III at 309 K. Three isomeric  $\eta^{3:2}$ -acetyltrihydrobi-1,1'-cyclopentadienylcarbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienylmolybdenum complexes (XVI–XVIII) were isolated. They contain chelate ligands formed from two molecules of II and from the acetyl ligand. The complexes IX–XVIII were characterized by C-H elemental analyses, IR (between 2200 and 1500  $\text{cm}^{-1}$ ), and NMR spectroscopy ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ). In addition, the crystal and molecular structure of XVI was determined by an X-ray structure analysis.

### Zusammenfassung

Acetyl-carbonyl- $\eta^4$ -cyclopentadien- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-molybdän (III), durch Photoreaktion von Tricarbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-methyl-molybdän (I) mit 1,3-Cyclopentadien (II) leicht erhältlich, ist hochreaktiv gegenüber konjugierten Dienen. Mit 1,3-Butadien (IV), Z-1,3-Pentadien (V), 2-Methyl-1,3-butadien (VI), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (VII) und 1,3-Cyclohexadien (VIII) wird in III der  $\eta^4$ -Cyclopentadien-Ligand substituiert und Carbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl- $\eta^{3:2}$ -enylketon-molybdän-Komplexe (IX–XV) entstehen. Die  $\eta^{3:2}$ -Enylketon-Liganden bilden sich

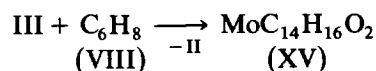
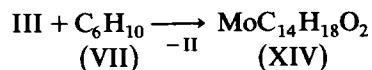
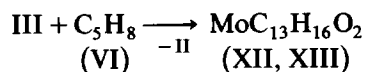
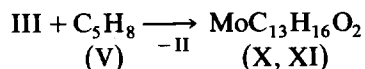
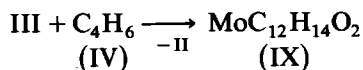
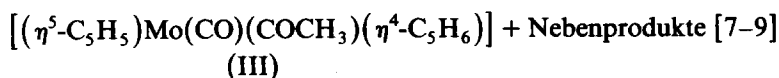
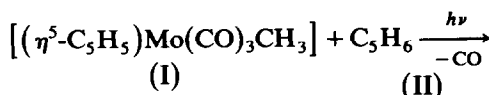
aus den Dienen IV–VIII und dem Acetyl-Liganden am Molybdän-Atom. Sie sind über eine Enyl-Einheit und die Ketogruppe an das Zentralmetall  $\pi$ -koordiniert. Im Gegensatz zu IV–VIII wird 1,3-Cyclopentadien an III bei 309 K addiert. Drei isomere  $\eta^{3:2}$ -Acetyl-trihydro-bi-1,1'-cyclopentadienyl-carbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-molybdän-Komplexe (XVI–XVIII) wurden isoliert. Sie enthalten Chelat-Liganden, die aus zwei Molekülen II und dem Acetyl-Liganden aufgebaut sind. Die Komplexe IX–XVIII wurden durch C,H-Elementaranalysen, IR-Spektren zwischen 2200 und 1500  $\text{cm}^{-1}$  und NMR-Spektren ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) charakterisiert. Zusätzlich wurde von XVI die Kristall- und Molekülstruktur durch eine Röntgen-Strukturanalyse ermittelt.

## Einführung

Die thermische oder photochemische Substitution von CO-Liganden in Übergangsmetall-Carbonylen durch ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind seit langem bekannte und häufig benutzte Methoden zur Synthese von  $\pi$ -Komplexen [1–4]. Von den beiden Aktivierungsmöglichkeiten besitzt die photochemische den Vorteil, auch thermolabile Komplexe zugänglich zu machen, was durch entsprechende Kühlung während der Bestrahlung erreicht werden kann. Thermolabile Komplexe ihrerseits, eröffnen weitere präparative Möglichkeiten durch Umsetzung mit geeigneten Reaktionspartnern unter milden Bedingungen. Bei unseren stereochemischen Untersuchungen an quasi quadratisch pyramidalen  $\eta^4$ -Dienkomplexen der allgemeinen Formel  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\eta^4\text{-dien})]$  [5,6] stellten wir fest, dass sich die homologen Molybdän-Komplexe meist nicht isolieren lassen. Als einzige Ausnahme konnte bisher durch Photoreaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$  mit 1,3-Cyclopentadien der thermolabile Molybdänkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)]$  [7–9] erhalten werden. Dieser liefert bei fortgesetzter Bestrahlung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{COCH}_3)\text{H}]$ , in Lösung bei RT  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-CH}_3\text{COC}_5\text{H}_4)\text{MoH}_2]$  sowie  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-CH}_3\text{COC}_5\text{H}_4)\text{MoCO}]$  und mit CO  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-CH}_3\text{COC}_5\text{H}_6)]$  [7–9]. Die hohe Reaktivität von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)]$  liess es reizvoll erscheinen, seine Umsetzungen mit konjugierten Dienen zu untersuchen. Hierüber soll im folgenden berichtet werden.

## Präparative Ergebnisse

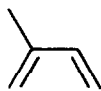
Für die Umsetzungen mit konjugierten Dienen wurde  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)]$  (III) durch UV-Bestrahlung einer n-Pentan-Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$  (I) [9,10] und überschüssigem 1,3-Cyclopentadien (II) bei 213 K frisch dargestellt. Das unverbrauchte II wird mit der Hauptmenge des Lösungsmittels im Vakuum weitgehend entfernt. Die so erhaltene Lösung, in der ausser III noch wechselnde Mengen an Nebenprodukten (s.o.) [7–9] vorhanden sind, wird mit den Dienen 1,3-Butadien (IV), Z-1,3-Pentadien (V), 2-Methyl-1,3-butadien (VI), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (VII) und 1,3-Cyclohexadien (VIII) versetzt. Beim Erhitzen am Rückfluss (309 K) reagieren IV–VIII mit III rasch unter Verdrängung von II ab. Die Lösungen färben sich dabei tiefrot. Mit 1,3-Cycloheptadien und 1,3-Cyclooctadien findet keine vergleichbare Reaktion statt.



(IV)



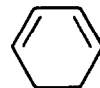
(V)



(VI)



(VII)

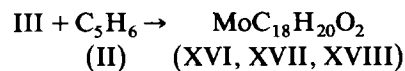


(VIII)

Bei der chromatographischen Auftrennung der Reaktionsgemische erhält man von IV, VII und VIII je ein, von V und VI je zwei Produkte. Diese entsprechen gemäss ihrer Summenformel den einfachen Substitutionsprodukten von III, in denen der  $\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6$ -Ligand durch die Diene IV–VIII ersetzt ist. Die Komplexe X und XI, die bei der Umsetzung von III mit Z-1,3-Pentadien (V) anfallen, sind äusserst labil, so dass sie nur durch ihr IR-Spektrum nachgewiesen werden können. Die übrigen Komplexe, IX und XII–XV sind dagegen bei 243 K längere Zeit haltbar. An Luft zersetzen sie sich rasch. IX und XII–XV werden durch Umkristallisieren aus n-Hexan bei 243 K gereinigt und fallen in dunkelroten Kristallen an.

Aus den Reaktionsgemischen können noch die Nebenprodukte der Photoreaktion von I mit II sowie die thermischen Folgeprodukte von III erhalten werden. Im Einzelfall wurde jedoch auf ihre Isolierung verzichtet.

Führt man die Umsetzung von III mit II als Dien-Komponente durch, ist das Produktbild von dem der Diene IV–VIII verschieden. Da II mit III nur langsam reagiert, nimmt naturgemäss die Menge an thermischen Folgeprodukten von III [7–9] zu. Als eigentliche Reaktionsprodukte der Umsetzung sind drei isomere Komplexe der Zusammensetzung  $\text{MoC}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (XVI–XVIII) anzusehen, die 1:1-Addukte von II an III darstellen.



Die Reaktionsmischung wird durch Säulenchromatographie in die einzelnen Komponenten aufgetrennt. Die Reinigung von XVI–XVIII gelingt durch Umkristallisieren aus n-Hexan bei 243 K. Die Komplexe bilden orange Kristalle.

TABELLE 1

 $\nu(\text{CO})$ -SCHWINGUNGEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) DER KOMPLEXE IX–XVIII (in n-Hexan)

Komplex	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{COCH}_3)$
IX	1920	
X	1923	
XI	1911	
XII	1916	
XIII	1919	
XIV	1916	
XV	1910	
XVI	1958	1716
XVII	1968	1716
XVIII	1968	1715

### IR-Spektren

Die Komplexe IX–XVIII zeigen zwischen  $2200$  und  $1500 \text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum jeweils eine intensive CO-Streckschwingung, enthalten mithin nur einen Carbonyl-Liganden (Tab. 1). Obwohl sämtliche Komplexe aufgrund ihrer NMR-Spektren Acetylgruppen enthalten, beobachtet man nur für XVI–XVIII die zugehörigen Streckschwingungen. In IX–XV ist deren Intensität offenbar zu gering, um erkennbare Banden zu ergeben. Dies deutet auf ein stark verringertes Dipolmoment der Ketofunktion als Folge ihrer Koordination an das Molybdän hin.

### NMR-Spektren

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe IX und XII–XV sind nur substituentenbedingt voneinander verschieden, was auf ähnliche strukturelle Verhältnisse schliessen lässt. Die meisten Informationen liefert das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von IX, weswegen dieses eingehender betrachtet werden soll (Fig. 1, Tab. 2).

Neben einem scharfen Singulett vom  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Liganden zeigt IX ein geringfügig aufgespaltenes Dublett (0.6 Hz) einer Acetylgruppe und sechs Signale der relativen Intensität 1 mit einfachen Aufspaltungsmustern zwischen  $\delta$  1.5 und 3.2 ppm. Durch Homo-Entkopplungs-Experimente lässt sich die gegenseitige Verknüpfung dieser Signale durch ihre Kopplungskonstanten bestimmen. Aus dem Protonensorten-Kopplungskonstanten-Diagramm ( $\delta$ - $J$ -Diagramm, Fig. 1) erkennt man, dass das 1,3-Butadien-Molekül durch Koordination von C(1)–C(3) an das Molybdän und durch Addition der Acetylgruppe an C(4) nunmehr Teil eines Z-2-Hexen-1-yl-5-on-Liganden ist. Die Bindung der Acetylgruppe an C(4) wird durch die Kopplung  $^2J(4E, 4Z)$  14.4 und  $^4J(4E, 6)$  0.6 Hz bewiesen. Die Z-Konfiguration des Enylsystems lässt sich an der Aufspaltung des Signals von H(2) mit 8.6, 8.8 und 11.5 Hz, d.h. zwei cisoiden und eine transoiden Kopplung, ablesen. Auffällig gross ist die chemische Verschiebung zwischen H(4E) und H(4Z) mit 1.4 ppm, die auf sehr unterschiedliche chemische Umgebungen hinweist.

Die Spektren von XII–XIV sind einfacher als das von IX strukturiert. Die Signalanalyse ergibt, dass Z-2-Hexen-1-yl-5-on-Liganden vorliegen, die in 2- (XII), 3- (XIII) bzw. 2- und 3-Stellung (XIV) methylsubstituiert sind. Dadurch zerfallen die Gerüstprotonen in Spinsysteme aus zwei oder drei Protonen. In XV ist das

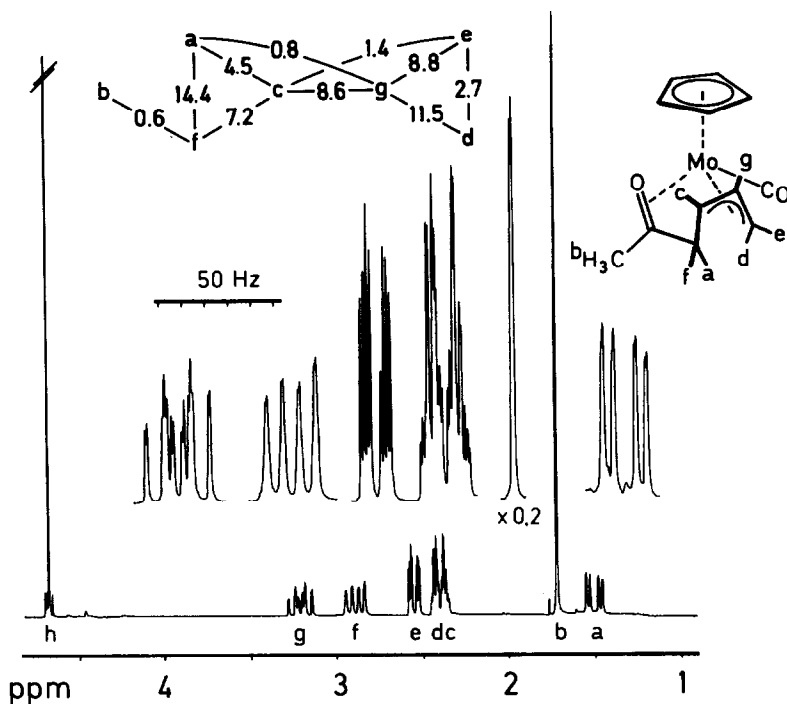


Fig. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Carbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl- $\eta^{3:2}$ -2-hexen-1-yl-5-on-molybdän (IX) in Benzol- $d_6$  bei 293 K,  $\delta$ -J-Diagramm.

Z-2-Hexen-1-yl-5-on-Gerüst in dem Sechsring inkorporiert, d.h., es liegt ein 4-Acetyl-2-cyclohexen-1-yl-Komplex vor. Die acht Signale der Sechsringprotonen konnten nur durch vergleichende Auswertung der Spektren von XV in  $\text{C}_6\text{D}_6$  und  $\text{CDCl}_3$  analysiert und so den einzelnen Protonen (Tab. 2) sicher zugeordnet werden.

Da die Enylketon-Liganden in IX–XV an ein  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})]$ -Fragment mit 13 Valenzelektronen am Zentralmetall koordiniert sind, müssen sie nicht nur über das Enylsystem, sondern auch über die Ketofunktion als 5-Elektronendonatoren chelatartig an das Molybdän gebunden sein.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von XVI–XVIII zeigen jeweils zwei scharfe Singulets, die aufgrund ihrer Intensitäten und chemischen Verschiebungen einem  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Liganden und einer Acetylgruppe entsprechen. Daneben treten zwölf, meist kompliziert aufgesplante Signale auf, deren Analyse durch teilweise Überlagerung erschwert wird. Durch Homo-Entkopplungs-Experimente lassen sich jedoch für die drei Komplexe die  $\delta$ -J-Diagramme (Fig. 2) ermitteln. Diese setzen sich aus zwei einfach verknüpfen Sechs-Spin-Systemen zusammen. Eines dieser Spinsysteme wird nur geringfügig verändert bei allen drei Komplexen vorgefunden. Die ermittelten Kopplungskonstanten lassen sich zwanglos mit einem 4-endo-substituierten Cyclopentenyl-Liganden vereinbaren. Grössere Unterschiede ergeben sich beim zweiten Sechs-Spin-System. Bei allen drei Komplexen handelt es sich aber hierbei um doppelt substituierte Cyclopenten-Einheiten. Als einer der Substituierten fungiert das erste Sechs-Spin-System, der zweite ist zwangsläufig die Acetylgruppe.

(Fortsetzung s.S. 133)

TABELLE 2

<sup>1</sup>H-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER KOMPLEXE IX UND XII–XVIII (in  $\delta$  (ppm) rel. TMS. Kopplungskonstanten  $J$  [Hz]; die Messungen wurden an Benzol-*d*<sub>6</sub>-Lösungen bei 293 K durchgeführt)

IX	XII		XIII		XIV		XV	
	$J$	$J$	$J$	$J$	$J$	$J$	$J$	$J$
1Z	2.42 (dd, 1)	2.10 (dd, 1)	2.51 (d, 1)	2.30 (d, 1)	1	3.73 (m, 1)	8.0	
1E	2.55 (ddd, 1)	11.5 (dd, 1)	2.59 (dd, 1)	2.41 (d, 1)	2	3.36 (m, 1)	2.1	
2	3.21 (dt, 1)	1.4 (dd, 1)	1.21 (s, 3)	2.2 (s, 3)	3	2.68 (dt, 1)	6.4	
3	2.39 (m, 1)	0.8 (s, 1)	2.42 (ddd, 1)	1.30 (s, 3)	4E	3.38 (m, 1)	6.4	
4Z	1.51 (dd, 1)	7.2 (d, 1)	1.48 (dd, 1)	7.1 (d, 1)	4Z	1.63 (d, 3)	0.8	2.9
4E	2.89 (dd, 1)	14.4 (d, 1)	3.02 (ddd, 1)	14.5 (d, 1)	5E	1.60 (m, 1)	13.0	4.1
6	1.72 (d, 3)	0.6 (d, 1)	1.73 (d, 3)	0.4 (d, 1)	5Z	1.17 (m, 1)	8.7	
					6E	2.46 (m, 1)	0.7	11.5
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	4.68 (s, 5)	4.67 (s, 5)	4.80 (s, 5)	4.71 (s, 5)	6Z	2.41 (m, 1)	15.8	5.3
					(1)	3.1 (m, 1)	3.1	
						4.77 (s, 5)		

	XVI		XVII		XVIII	
	J		J		J	
1	2.78 (m, 1)		2.85 (ddt, 1)		3.05 (m, 1)	
2E	3.76 (m, 1)	5.7	2.70 (ddd, 1)	6.2	3.26 (dt, 1)	4.6
2Z	2.32 (s, 3)	11.3	3.39 (m, 1)	14.8	2.84 (dd, 1)	14.8
3E	1.69 (ddd, 1)		3.08 (dt, 1)	9.0	1.74 (s, 3)	4.7
3Z	2.12 (ddd, 1)	14.2	1.68 (s, 3)		2.23 (ddd, 1)	
4	2.65 (m, 1)	3.6	2.60 (dd, 1)		2.68 (m, 1)	2.8
5	2.99 (dd, 1)	5.1	3.19 (dd, 1)	5.1	3.03 (dd, 1)	5.0
(1)		1.7		7.2		6.6
1'	2.77 (m, 1)	6.6		1.5		6.7
2'E	2.33 (m, 1)	7.1	2.53 (m, 1)	7.0	2.32 (dt, 1)	6.8
2'Z	1.68 (d, 1)	12.3	2.42 (m, 1)	12.2	2.34 (ddd, 1)	12.4
3'	3.47 (ddt, 1)	0.6	(1.61) (d, 1)	0.7	1.62 (d, 1)	0.6
4'	3.83 (t, 1)	3.4	3.37 (m, 1)	3.3	3.37 (m, 1)	3.3
5'	3.05 (dt, 1)	3.6	3.87 (t, 1)	3.3	3.99 (t, 1)	3.2
(1')		3.5	2.64 (dt, 1)	3.5	2.63 (m, 1)	3.3
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.02 (s, 5)		4.12 (s, 5)		4.06 (s, 5)	3.8

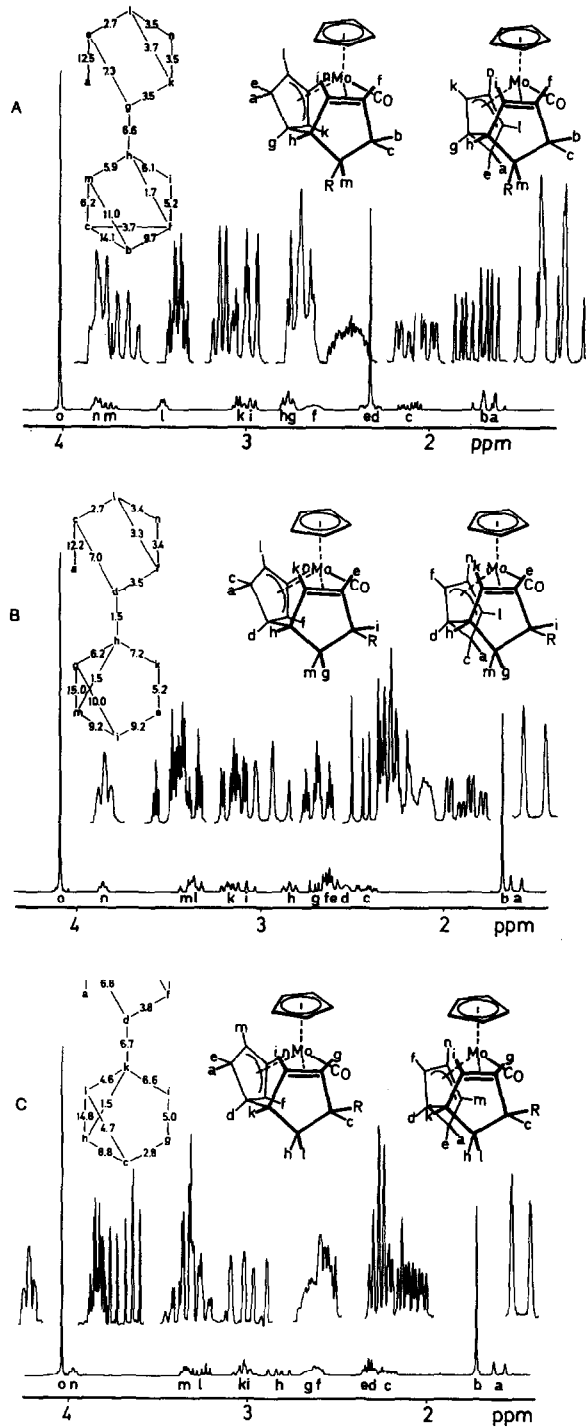


Fig. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von: (A)  $\eta^{3:2}\text{-endo-2-Acetyl-2,2',3-trihydro-bi-1,1'-cyclopentadienyl-carbonyl-}\eta^5\text{-cyclopentadienyl-molybdän}$  (XVI); (B)  $\eta^{3:2}\text{-endo-3-Acetyl-2,2',3-trihydro-bi-1,1'-cyclopentadienyl-carbonyl-}\eta^5\text{-cyclopentadienyl-molybdän}$  (XVII) und (C)  $\eta^{3:2}\text{-exo-3-Acetyl-2,2',3-trihydro-bi-1,1'-cyclopentadienyl-carbonyl-}\eta^5\text{-cyclopentadienyl-molybdän}$  (XVIII) in Benzol- $d_6$  bei 293 K,  $\delta$ - $J$ -Diagramm.



Damit ist die Verknüpfung zweier Cyclopentadien-Moleküle und der Acetylgruppe zu Acetyl-trihydro-bi-1,1'-cyclopentadienyl-Liganden in XVI–XVIII bewiesen.

Die Numerierung der Positionen in dem Bi-1,1'-cyclopentadien-Gerüst erfolgt, ausgehend von der Verknüpfungsstelle im Uhrzeigersinn an dem dem Betrachter zugewandten Ring. Bei Enantiomeren erfolgt die Numerierung entsprechend im Gegenuhrzeigersinn, um für Enantiomerenpaare die gleichen Nummern zu ergeben (Tab. 6).

Da die Acetyl-trihydro-bi-1,1'-cyclopentadienyl-Liganden an ein 13-Elektronen-Fragment koordiniert sind, müssen sie über beide Ringe am Molybdän gebunden sein. Damit ist zwangsläufig die *exo*-Stellung für H(1) und H(1') an der Verknüpfungsstelle der beiden Fünfringe vorgegeben. Nun muss man berücksichtigen, dass vicinale Kopplungskonstanten an koordinierten Kohlenwasserstoffen für zwei *exo*-Protonen grösser sind als zwischen *exo*- und *endo*-Protonen. Gleichermassen ist die vicinale Kopplung von *exo*-Protonen zu Enyl- oder Olefin-Protonen deutlich grösser als die der *endo*-Protonen.

Werden die obigen Überlegungen zur Deutung der  $\delta$ -*J*-Diagramme von XVI–XVIII angewandt, so liegt in XVI ein *endo*-2-Acetyl-2,3-dihydro-1-cyclopentadienyl-, in XVII ein *endo*-3-Acetyl-2,3-dihydro-1-cyclopentadienyl- und in XVIII ein *exo*-3-Acetyl-2,3-dihydro-1-cyclopentadienyl-Rest vor. Diese Reste können entweder mit einem 2'-Hydro-1'-cyclopentadienyl- oder einem 5'-Hydro-1'-cyclopentadienyl-Rest zu den entsprechenden Acetyl-trihydro-bi-1,1'-cyclopentadienyl-Chelatliganden verknüpft sein. Eine sichere Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten ist allein aufgrund der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren nicht möglich.

Zusätzliche Informationen zur Konstitution der Enylketonkomplexe IX und XII–XV liefern die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Tab. 3). Sämtliche Signale können anhand ihrer chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten eindeutig den CO-,  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>- und den einzelnen Positionen der Enylketon-Liganden zugeordnet werden. Besonders bemerkenswert ist die starke Hochfeldverschiebung des Keto-C-Atoms mit  $\delta$  67–76 ppm gegenüber der in Acetylgruppen mit ca. 210 ppm. Wir deuten diese ungewöhnliche Verschiebung mit einer  $\eta^2$ -Koordination der Ketofunktion in IX–XV.

Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von XVI zeigt die erwartete Zahl von Signalen. Bei tiefen Feldstärken erscheinen die Singulets des CO-Liganden und des Keto-C-Atoms des Acetylrestes. Weiterhin treten noch ein Methyl-, zwei *sp*<sup>2</sup>-Methylen-, drei *sp*<sup>3</sup>-Methin- und fünf *sp*<sup>2</sup>-Methin-Signale auf.

### Molekülstruktur von XVI

MoC<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (XVI) kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P* $\bar{1}$  (Tab. 4, 5; Fig. 3). An das Zentralmetall Molybdän sind ein 2-Acetyl-2,2',3-trihydro-bi-1,1'-cyclopentadienyl-, in guter Näherung zentrosymmetrisch ein  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>- und ein Carbonyl-Ligand koordiniert. Der 2-Acetyl-2,2',3-trihydro-bi-1,1'-cyclopentadienyl-Ligand ist chelatartig über eine Enyleinheit (C(13), C(14), C(15)) und eine CC-Doppelbindung (C(4), C(5)) an das Molybdän gebunden.

Die Koordinationssphäre von XVI entspricht einem verzerrten Tetraeder, wenn man die Positionen der Schwerpunkte der  $\eta^5$ -,  $\eta^3$ - und  $\eta^2$ -koordinierten Einheiten (M(5), M(3), M(2)) und des Carbonyl-Liganden (C(8)) betrachtet. Zur näheren Beschreibung der sterischen Gegebenheiten in XVI ist es allerdings zweckdienlich,

TABELLE 3

<sup>13</sup>C-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER KOMPLEXE IX UND XII–XVI (in  $\delta$  (ppm) rel. TMS. IX und XII–XV wurden in Toluol- $d_6$  bei 233 K, XVI in Benzol- $d_6$  bei 293 K vermessen. Signalmultiplizitäten: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett)

	1	2	3	4	5	CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	CO
IX	33.6 t	81.8 d	38.4 d	28.7 t	66.9 s				87.2 d	242.3 s
XII	39.0 t	87.9 d	68.5 s	33.4 t	71.6 s	27.0 q			92.9 d	247.8 s
XIII	40.3 t	104.6 s	47.5 d	35.8 t	73.9 s	27.1 q			93.2 d	248.7 s
XIV	42.5 t	103.4 s	67.3 s	39.4 t	71.5 s	24.8 q			94.3 d	249.4 s
XV	50.7 d	84.5 d	59.4 d	41.5 d	22.4 t	25.0 q	75.8 s	21.3 q	92.5 d	245.7 s
	1, 1'	2	3	4, 5	2'	3', 5'	4'			
XVI	54.2 d	61.6 d	28.0 t	62.2 d	36.0 t	57.3 d	76.6 d	203.9 s	28.7 q	231.5 s
	55.5 d			64.2 d		59.3 d			88.6 d	

TABELLE 4

LAGEPARAMETER DER NICHTWASSERSTOFFATOME MIT ISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN VON  $C_{18}H_{20}MoO_2$  (XVI)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$
Mo(1)	0.2067(1)	0.2495(1)	0.3315(1)	31(1)
C(1)	0.3146(5)	0.3675(7)	0.7336(8)	33(3)
C(2)	0.2462(5)	0.5232(8)	0.7802(8)	39(3)
C(3)	0.1402(5)	0.5175(9)	0.6433(9)	45(3)
C(4)	0.1321(5)	0.3373(8)	0.5777(10)	41(3)
C(5)	0.2291(5)	0.2462(7)	0.6408(8)	36(3)
C(6)	0.3013(6)	0.6884(9)	0.7921(10)	47(4)
O(6)	0.2747(6)	0.8021(7)	0.6847(10)	92(4)
C(7)	0.3932(6)	0.7133(8)	0.9450(10)	55(4)
C(8)	0.1386(5)	0.4636(8)	0.2264(9)	38(3)
O(8)	0.0985(4)	0.5856(6)	0.1608(8)	57(3)
C(11)	0.3900(4)	0.3991(7)	0.6035(8)	33(3)
C(12)	0.4429(5)	0.2300(8)	0.5583(9)	40(3)
C(13)	0.3874(5)	0.1936(8)	0.3646(9)	39(3)
C(14)	0.3547(5)	0.3483(9)	0.2750(9)	41(3)
C(15)	0.3277(4)	0.4557(7)	0.4160(8)	31(3)
C(21)	0.1165(7)	-0.0003(8)	0.3372(12)	53(4)
C(22)	0.2063(6)	-0.0387(7)	0.2618(11)	49(4)
C(23)	0.1976(7)	0.0481(9)	0.0952(11)	57(4)
C(24)	0.1010(7)	0.1395(9)	0.0674(11)	57(4)
C(25)	0.0499(6)	0.1107(10)	0.2197(13)	59(4)

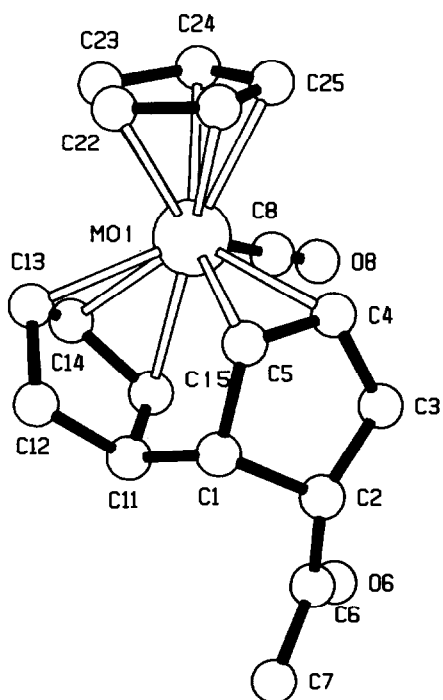


Fig. 3. Molekülstruktur von  $\eta^{3:2}$ -endo-2-Acetyl-2,2',3-trihydro-bi-1,1'-cyclopentadienyl-carbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-molybdän (XVI).

TABELLE 5

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND BINDUNGSWINKEL (°) VON  $\eta^3$ -endo-2-ACETYL-2,2',3-TRIHYDRO-BI-1,1'-CYCLOPENTADIENYL-CARBONYL- $\eta^5$ -CYCLOPENTADIENYL-MOLYBDÄN (XVI)

Mo(1)–C(4)	231.1(7)	C(1)–C(11)	151.2(9)
Mo(1)–C(5)	227.2(6)	C(11)–C(12)	154.6(9)
Mo(1)–C(13)	231.3(6)	C(12)–C(13)	152.0(9)
Mo(1)–C(14)	217.8(7)	C(13)–C(14)	141.6(9)
Mo(1)–C(15)	228.6(5)	C(14)–C(15)	143.1(9)
Mo(1)–C(8)	198.5(6)	C(15)–C(11)	154.3(8)
Mo(1)–C(21)	232.0(7)	C(2)–C(6)	149.6(9)
Mo(1)–C(22)	233.6(6)	C(6)–O(6)	121.0(9)
Mo(1)–C(23)	235.7(8)	C(6)–C(7)	150.0(10)
Mo(1)–C(24)	235.5(8)	C(8)–O(8)	115.1(8)
Mo(1)–C(25)	233.0(7)	C(21)–C(22)	139.3(12)
C(1)–C(2)	156.7(9)	C(22)–C(23)	140.9(11)
C(2)–C(3)	154.5(8)	C(23)–C(24)	139.9(12)
C(3)–C(4)	150.5(10)	C(24)–C(25)	143.0(13)
C(4)–C(5)	142.4(9)	C(25)–C(21)	140.2(11)
C(5)–C(1)	154.0(8)		
M(5)–Mo(1)–C(8)	109.6	C(2)–C(3)–C(4)	105.1(5)
M(5)–Mo(1)–M(3)	131.2	C(3)–C(4)–C(5)	110.3(5)
M(5)–Mo(1)–M(2)	116.9	C(4)–C(5)–C(1)	110.2(5)
C(8)–Mo(1)–M(3)	94.4	C(5)–C(1)–C(2)	102.2(5)
C(8)–Mo(1)–M(2)	97.1	C(11)–C(12)–C(13)	103.1(5)
M(3)–Mo(1)–M(2)	100.6	C(12)–C(13)–C(14)	109.2(5)
M(5)–Mo(1)–C(13)	106.6	C(13)–C(14)–C(15)	104.1(5)
M(5)–Mo(1)–C(15)	160.2	C(14)–C(15)–C(11)	110.3(5)
M(2)–Mo(1)–C(13)	104.1	C(15)–C(11)–C(12)	102.6(5)
M(2)–Mo(1)–C(15)	81.1	C(1)–C(2)–C(6)	114.7(6)
C(8)–Mo(1)–C(13)	122.8	C(3)–C(2)–C(6)	115.4(5)
C(8)–Mo(1)–C(15)	73.7	C(2)–C(6)–O(6)	123.0(6)
C(13)–Mo(1)–C(15)	58.5(2)	C(2)–C(6)–C(7)	118.1(6)
Mo(1)–C(8)–O(8)	178.1(6)	O(6)–C(6)–C(7)	118.9(6)
C(1)–C(2)–C(3)	106.0(5)		

die gegenseitige Orientierung der  $\pi$ -gebundenen Einheiten zu charakterisieren. Im Gegensatz zu  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden, die sehr niedrige Rotationsbarrieren besitzen [12–15], gibt es für  $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- [16,17] oder  $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-Liganden [18–20] in quasi quadratisch pyramidalen Komplexen ganz bestimmte Vorzugsorientierungen.

Um in XVI die Orientierung der Enyl-Einheit und der CC-Doppelbindung im Koordinationspolyeder zu kennzeichnen, definieren wir die Torsionswinkel T(1) (M(5)–Mo–(Mitte C(13)–C(15))–C(15)) und T(2) (M(5)–Mo–M(2)–C(5)). In XVI wird T(1) zu 160.6, T(2) zu 96.0° gefunden.

Häufig werden  $\eta^3$ -Allyl-Liganden als zweizählig betrachtet [21]. Wendet man diese Vorstellung auf XVI an, so wäre die Koordinationssphäre durch die Lage des CO-Liganden, die Schwerpunkte M(5), M(2) sowie durch C(13) und C(15) festgelegt. In diesem Fall wäre XVI als verzerrt trigonal bipyramidaler Komplex zu beschreiben.

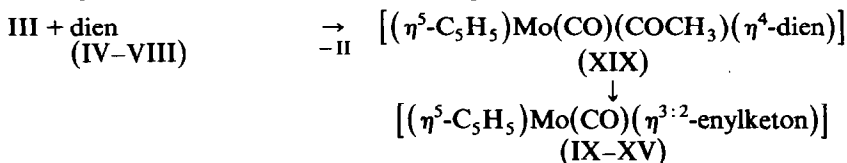
Die Mo–C-Abstände bewegen sich im üblichen Rahmen. So ist der Abstand des mittleren Enylatoms C(14) mit 217.8 (7) pm deutlich kürzer als die der terminalen

C-Atome C(13), C(15) mit 231.3(6), 228.6(5) pm. Damit gut vergleichbar sind die Abstände der koordinierten CC-Doppelbindungen mit 231.1(7), 227.2(6) pm. Die C-Atome des Fünfrings sind im Mittel  $234 \pm 2$  pm, die Ringmitte M(5) 201.1 pm vom Mo entfernt. In engen Grenzen liegen die CC-Abstände der  $\pi$ -gebundenen Einheiten mit  $140.7 \pm 1.5$ ,  $142.4 \pm 0.7$  und 142.4 pm. In der Acetylgruppe beträgt der CO-Abstand 121.0(9). Die verbleibenden CC-Abstände entsprechen denen von Einfachbindungen.

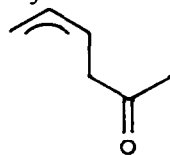
Bedingt durch die Koordination beider Ringe des 2-Acetyl-2,2'-3-trihydro-bi-1,1'-cyclopentadienyl-Chelatliganden sind diese gegeneinander verdreht. Der Torsionswinkel C(2)–C(1)–C(11)–C(15) beträgt  $-62.3^\circ$ . Ferner sind die beiden Fünfringe nicht planar sondern entlang der Verbindungslinie C(1)–C(3), bzw. C(13)–C(15) gefaltet.

### Diskussion

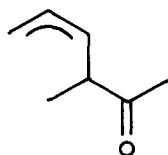
Die thermische Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)]$  (III) mit den einfachen konjugierten Dienen IV–VIII zeigt einen bemerkenswerten Unterschied zwischen diesen und 1,3-Cyclopentadien (II) auf. Während II als  $\eta^4$ -Dien-Ligand an den  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{COCH}_3)]$ -Rest koordiniert wird, kommt es in entsprechenden Komplexen von IV–VIII sofort zu einer Addition des Acetyl-Liganden an ein terminales Dien-C-Atom. Es entstehen die mässig stabilen  $\eta^{3:2}$ -Enylketon-Komplexe IX–XV. Da in diesen stets das Z-2-Hexen-1-yl-5-on-Gerüst vorgefunden wird, scheint die Annahme berechtigt, dass die Diene IV–VIII II aus III verdrängen und in der *s-cis*-Konfiguration am Molybdän  $\eta^4$ -koordiniert werden (XIX). Kommt es nun zur Ausbildung der CC-Bindung zwischen dem Dien- und dem Acetyl-Liganden, wobei der erstere über drei C-Atome, der letztere über seine CO-Doppelbindung am Molybdän koordiniert bleibt, so ist zwangsläufig die Z-Konfiguration des 2-Hexen-1-yl-5-on-Liganden fixiert.



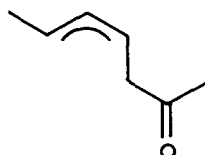
enylketon =



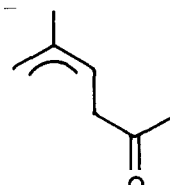
(IX)



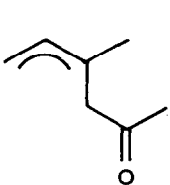
(X)



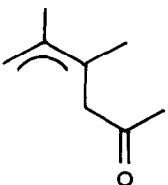
(XI)



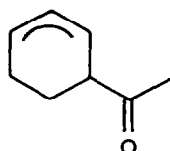
(XII)



(XIII)



(XIV)



(XV)

Aufgrund der kräftigen Hochfeldverschiebung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Keto-C-Atome von IX und XII–XV kann von einer  $\eta^2$ -Koordination der Ketogruppe ausgegangen werden. Diese erklärt auch das Fehlen der CO-Valenzbande der Ketogruppe im IR-Spektrum.

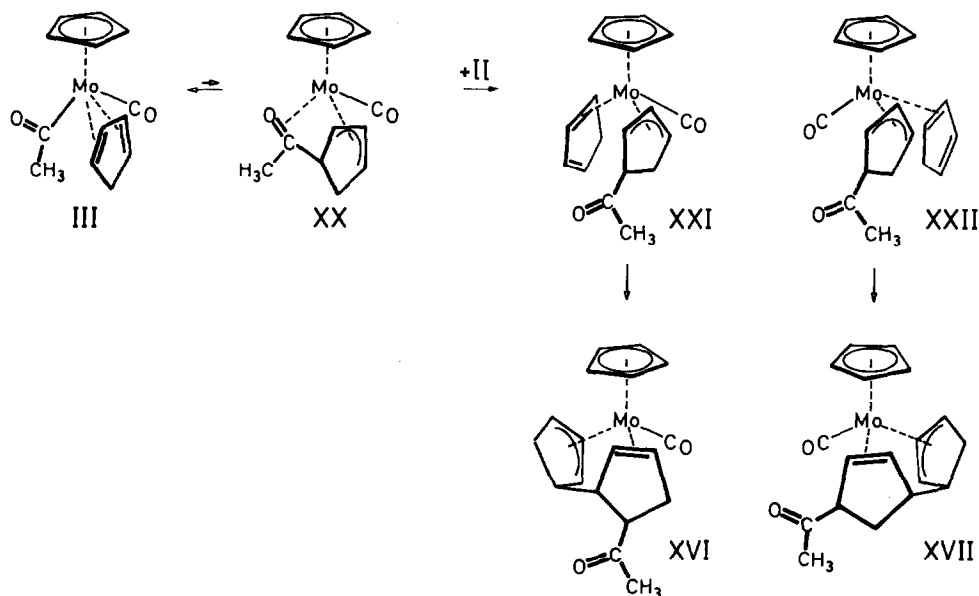
Definitive Aussagen über die genaue Konformation der Enylketon-Liganden sind allein auf der Basis der NMR-Daten kaum machbar und bleiben einer Röntgen-Strukturanalyse vorbehalten.

1,3-Cyclohexadien (VIII) bildet wie die acyclischen Diene IV–VII einen Enylketon-Komplex (XV). 1,3-Cyclopentadien, 1,3-Cycloheptadien und 1,3-Cyclooctadien zeigen keine entsprechende Reaktion. Offenbar wird das Gleichgewicht zwischen den  $\eta^4$ -Dien- und den  $\eta^{3:2}$ -Enylketon-Komplexen bereits durch kleine sterische Effekte, bedingt durch Winkeländerungen am Dien-System drastisch beeinflusst.

Kationische Enylketon-Komplexe wurden erst kürzlich durch Protonierung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\eta^4\text{-1,3-hexadien-5-on})]$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) [22] erhalten. Für diese wird allerdings die Koordination über das Enylsystem und ein freies Elektronenpaar des Keto-Sauerstoffs an das Metall diskutiert.

Die Addition von 1,3-Cyclopentadien an III zu den drei isomeren Acetyl-trihydro-bi-1,1'-cyclopentadienyl-Komplexen XVI–XVIII ist mit einem mit III im Gleichgewicht befindlichen 4-Acetyl-2-cyclopenten-1-yl-Komplex XX (Schema 1) leicht zu erklären. Dass ein solches Gleichgewicht durchaus realistisch ist, kann daran ersehen werden, dass alle Produkte, die aus III thermisch entstehen,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-CH}_3\text{COC}_5\text{H}_4)\text{MoH}_2]$ ,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-CH}_3\text{COC}_5\text{H}_4)\text{MoCO}]$ ,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-CH}_3\text{COC}_5\text{H}_6)]$  sowie XVI–XVIII acetylsubstituierte Fünfringe enthalten.

Eine Addition von II an XX ist durch Ablösung der koordinierten Ketofunktion



SCHEMA 1

TABELLE 6

ISOMERE ACETYL-TRIHYDRO-BI-1,1'-CYCLOPENTADIENYL-LIGANDEN (Die unterstrichenen Zahlen geben die Stellung der Acetyl-Gruppe, die beiden anderen die der Wasserstoffatome an. Die Acetylgruppe kann in jedem Isomeren *exo*- oder *endo*-Position einnehmen. In den Isomeren A–F erfolgt die Numerierung der beiden Fünfringe von aussen betrachtet im Uhrzeigersinn, in den Enantiomeren A'–F' im Gegenuhrzeigersinn)



<u>2</u> , 2', 3	<b>A</b>	<b>A'</b>
2, 2', <u>3</u>	<b>B</b>	<b>B'</b>
2, 3, 5'	<b>C</b>	<b>C'</b>
2, <u>3</u> , 5'	<b>D</b>	<b>D'</b>
<u>2</u> , 2', 5	<b>E</b>	<b>E'</b>
2, 2', <u>5</u>	<b>F</b>	<b>F'</b>

plausibel. Die denkbaren Intermediate XXI, XXII stabilisieren sich durch CC-Verknüpfung der beiden Fünfringe zu XVI und XVII.

Im Schema 1 ist eines der beiden Enantiomeren von III gezeigt. Naturgemäss liegt III als Razemat vor. Gleiches gilt auch für die Komplexe XVI–XVIII.

Während in XVI und XVII die Acetylgruppe *endo*-ständig ist, was für eine Bildung des Chelatliganden über XX spricht, befindet sie sich in XVIII in *exo*-Position. Die *exo*-Stellung erfordert eine intermolekulare Übertragung der Acetylgruppe auf den  $\eta^4$ -C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>-Liganden, möglicherweise durch Dimerisierung von III über zwei 4-Acetyl-2-cyclopenten-1-yl-Brücken.

Die Entstehung der Acetyl-trihydro-bi-1,1'-cyclopentadienyl-Liganden in der Koordinationssphäre von Molybdän erklärt die kleine Zahl isolierter Isomere. Prinzipiell könnten zwei 1,3-Cyclopentadien-Moleküle und eine Acetylgruppe zwölf Enantiomerenpaare von Acetyl-trihydro-bi-1,1'-cyclopentadienyl-Liganden ergeben (Tab. 6). Diese unterscheiden sich in der Stellung der Acetylgruppe, des Enylsystems und der CC-Doppelbindung voneinander. In Tab. 6 sind sie durch die Angabe der Position der zusätzlichen Wasserstoff-Atome und der Acetylgruppe (unterstrichen) gekennzeichnet. Nimmt man allerdings die Ligand-Bildung aus 4-Acetyl-2-cyclopenten-1-yl und 1,3-Cyclopentadien an, so können die Isomeren E, F unberücksichtigt bleiben.

Trotzdem ergibt die Koordination der Isomeren A–D an den  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})]$ -Rest als Folge des Chiralitätszentrums am Molybdän noch 16 denkbare Enantiomerenpaare. Betrachtet man die resultierenden Strukturen am Beispiel S-konfigurierter Komplexe, so bilden nur A', B', C' und D' energetisch günstige Torsionswinkel der CC-Doppelbindung mit der fünfzähligen Achse des  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Rings von ca. 90° aus. Das Enylsystem nimmt nur mit A und B als Liganden einen entsprechend günstigen Winkel ein.

Nun zeigt die Molekülstruktur von XVI, dass in diesem Fall ein S-konfigurierter Komplex mit *endo*-A' als Ligand vorliegt. Die Orientierung der CC-Doppelbindung scheint mithin ausschlaggebend für die Stabilität des Komplexes zu sein. Für XVII

und XVIII sind je zwei Alternativen zu diskutieren. Sowohl mit *endo-B'* als auch mit *endo-D'* als Ligand in XVII wie mit *exo-B'* oder *exo-D'* resultieren Komplexe mit günstig orientierter CC-Doppelbindung.

Nun zeigt die homologe Wolframverbindung von XVII sehr ähnliche Kopplungskonstanten und enthält den Chelatliganden **B'** [8,23]. Daher halten wir auch für XVII diese Struktur für wahrscheinlich. Probeweise schreiben wir XVIII den Liganden *exo-B'* zu, da die Kopplungskonstante  ${}^3J(1, 1')$  von XVI und XVIII einander entsprechen.

Es könnte sein, dass nur die Ligandtypen **A'**, **B'** bei *S*- und **A**, **B** bei *R*-Konfiguration stabile Komplexe mit dem  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})]$ -Rest bilden. Von den damit möglichen vier diastereomeren Enantiomerenpaaren sind in XVI–XVII drei verwirklicht.

Damit wird demonstriert, wie der Aufbau von Kohlenstoffgerüsten in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen starken Restriktionen bezüglich der Isomerenzahl unterworfen ist. So eröffnen sich Möglichkeiten, ganz gezielt, bestimmte Strukturen aufzubauen, wenn geeignete Komplexfragmente mit den Reaktanden zur Reaktion gebracht werden.

Zur Koordination des *endo-A'*-Liganden in XVI sei vermerkt, dass zwar die CC-Doppelbindung, ersichtlich am Torsionswinkel T(2) 96.0° eine energetisch günstige Stellung im Komplex einnimmt, nicht aber die Enylgruppierung mit T(1) 160.6°. Vergleicht man XVI mit den einfachen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-allyl})]$ -Komplexen (M = Cr, Mo, W), so sieht man, dass z.B. im Molybdänkomplex [20] T(1) 90° beträgt. In Lösung kann an diesen Komplexen eine gehinderte Rotation des Allyl-Liganden D-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Dabei findet ein Übergang zwischen zwei Isomeren mit dem zentralen Allyl-C-Atom zu dem  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  oder von diesem abgewandt statt. Diese Isomeren werden in der Literatur wenig zutreffend mit *exo* und *endo* bezeichnet [19]. Die gehinderte Isomerisierung ist bildlich als Rotation des Allyl-Liganden um eine durch dessen Schwerpunkt, und das Metall gehende Achse zu beschreiben. In XVI ist der Enyl-Teil des *endo-A'*-Liganden so an das Metall koordiniert, dass er dem Übergangszustand zwischen *exo*- und *endo*- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-allyl})]$  mit quasi trigonal bipyramidaler Koordination entspricht.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter von Sauerstoff befreitem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die benutzten Lösungsmittel waren mit Natrium/Benzophenon oder Phosphorpentoxid absolutiert und stickstoffgesättigt. Das zur Säulenchromatographie eingesetzte Aluminiumoxid (Woelm) wurde 8 h bei 433 K i. Hochvak. ausgeheizt, mit 5% stickstoffgesättigtem Wasser desaktiviert und unter Stickstoff aufbewahrt.

Photoreaktor: Duran, kühlbar. UV-Lampe: TQ 718 (Original Hanau Heraeus). NMR: WP 200, 200 MHz ( ${}^1\text{H}$ ); 50.28 MHz ( ${}^{13}\text{C}$ ) (Bruker). IR: Modell 297 (Perkin-Elmer). C und H Elementaranalysen: Microanalyzer 240 (Perkin-Elmer).

Das  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (Alfa, Ventron GmbH) wurde vor der Verwendung sublimiert. Tricarbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-methyl-molybdän wurde nach Literaturvorschrift [9–11] dargestellt.



*Acetyl-carbonyl- $\eta^4$ -cyclopentadien- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-molybdän (III)*

1.17 g (4.50 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$  (I) werden in 800 ml n-Pentan gelöst und mit 5.54 ml (67.5 mmol) frisch ge cracktem 1,3-Cyclopentadien (II) versetzt. Man bestrahlt die Lösung bei 213 K unter regelmässiger IR-Kontrolle, bis die Banden von I praktisch verschwunden sind (ca. 70 min). Die Lösung wird über Filterflocken in ein auf 233 K vorgekühltes Gefäss filtriert und bei dieser Temperatur i. Hochvak. auf 300 ml eingengt. Dabei wird auch die Hauptmenge des überschüssigen II entfernt. Die so gewonnene Lösung enthält neben  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)]$  (III) in geringen Mengen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{CH}_3)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)]$ ,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{COCH}_3)\text{H}]$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)]$  [7–9] und wird direkt für die weiteren Umsetzungen verwendet.

*1. Carbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl- $\eta^{3:2}$ -(2-hexen-1-yl-5-on)molybdän (IX)*

Eine aus 1.17 g (4.50 mmol) I und überschüssigem II photochemisch dargestellte Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)]$  (III) in 300 ml n-Pentan wird mit 135 mmol 1,3-Butadien (IV) versetzt und 1 h am Rückfluss (309 K) erhitzt. Die anfangs goldgelbe Lösung verfärbt sich dabei rasch nach dunkelrot. Die Reaktionsmischung wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, der trockene Rückstand in 5 ml Methylenchlorid gelöst und an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $l$  20 cm,  $d$  3 cm) bei 263 K chromatographiert. Mit n-Hexan/Ether (3/1) werden geringe Mengen an Nebenprodukten eluiert und verworfen. Mit Ether/THF (5/1) wird eine zweite Fraktion gewonnen, die  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\eta^{3:2}\text{-C}_4\text{H}_6\text{COCH}_3)]$  (IX) enthält. Das dunkelrote Eluat wird i. Vak. vom Solvens befreit und bei 243 K aus n-Hexan umkristallisiert. IX fällt in dunkelroten Kristallen an. Ausbeute 155 mg (12% bezogen auf I). Gef.: C, 50.0; H, 4.80,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{MoO}_2$  (286.18) ber.: C, 50.36; H, 4.93%.

*2. Carbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl- $\eta^{3:2}$ -(3-methyl-2-hexen-1-yl-5-on)molybdän (XII) und Carbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl- $\eta^{3:2}$ -(2-methyl-2-hexen-1-yl-5-on)molybdän (XIII)*

Eine aus 1.17 g (4.50 mmol) I und überschüssigem II photochemisch dargestellte Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)]$  (III) in 300 ml n-Pentan wird mit 135 mmol 2-Methyl-1,3-butadien (VI) versetzt und entsprechend 1. zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Mit n-Hexan/Ether (3/1) werden die Nebenprodukte eluiert. Mit n-Hexan/Ether (1/1) wird eine zweite, rote Fraktion, mit Ether/THF (5/1) eine dritte, rote Fraktion erhalten. Die beiden Eluate werden zur Trockne gebracht, in n-Hexan gelöst und bei 243 K umkristallisiert. Die beiden Isomeren  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\eta^{3:2}\text{-3-C}_5\text{H}_8\text{COCH}_3)]$  (XII) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\eta^{3:2}\text{-2-C}_5\text{H}_8\text{COCH}_3)]$  (XIII) fallen als dunkelrote Kristalle an. XII: Ausbeute 95 mg (7% bezogen auf I). Gef.: C, 49.9; H, 5.19.  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{MoO}_2$  (300.21) ber.: C, 52.01; H, 5.37%. XIII: Ausbeute 108 mg (8% bezogen auf I). Gef.: C, 50.6; H, 5.27.  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{MoO}_2$  (300.21) ber.: C, 50.01; H, 5.37%.

*3. Carbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl- $\eta^{3:2}$ -(3-hepten-2-yl-6-on)molybdän (X) und Carbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl- $\eta^{3:2}$ -(4-methyl-2-hexen-1-yl-5-on)molybdän (XI)*

Eine aus 1.17 g (4.5 mmol) I und überschüssigem II photochemisch dargestellte Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)]$  (III) in 300 ml n-Pentan wird mit 135 mmol Z-1,3-Pentadien (V) versetzt und entsprechend 1. zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Nach Entfernung der Nebenprodukte mit n-Hexan/Ether (3/1) werden mit Ether/THF (20/1) bzw. (5/1) die beiden Isomeren

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\eta^{3:2}\text{-C}_5\text{H}_8\text{COCH}_3)]$  (X) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\eta^{3:2}\text{-4-C}_5\text{H}_8\text{COCH}_3)]$  (XI) als rote Fraktionen erhalten. Beim Versuch der Reinigung durch Umkristallisieren, zersetzen sich beide Verbindungen. Eine Charakterisierung konnte lediglich über das IR-Spektrum erfolgen.

4. *Carbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl- $\eta^{3:2}$ -(2,3-dimethyl-2-hexen-1-yl-5-on)molybdän (XIV)*

Eine aus 1.17 g (4.5 mmol) I und überschüssigem II photochemisch dargestellte Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)]$  (III) in 300 ml n-Pentan wird mit 135 mmol 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (VII) versetzt und entsprechend 1. zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Die Nebenprodukte der Reaktionsmischung werden mit n-Hexan/Ether (3/1), das rote Produkt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\eta^{3:2}\text{-2,3-C}_6\text{H}_{10}\text{COCH}_3)]$  (XIV) mit Ether/THF (5/1) nacheinander eluiert. XIV wird aus n-Hexan bei 243 K umkristallisiert. Rote Kristalle, Ausbeute 311 mg (22% bezogen auf I). Gef.: C, 53.1; H, 5.84.  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{MoO}_2$  (314.24) ber.: C, 53.51; H, 5.77%.

5. *Carbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl- $\eta^{3:2}$ -(4-acetyl-2-cyclohexen-1-yl)molybdän (XV)*

Eine aus 1.17 g (4.5 mmol) I und überschüssigem II photochemisch dargestellte Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)]$  (III) in 300 ml n-Pentan wird mit 135 mmol 1,3-Cyclohexadien (VIII) versetzt und entsprechend 1. zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Die Nebenprodukte der Reaktionsmischung werden mit n-Hexan/Ether (3/1), das rote Produkt  $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\eta^{3:2}\text{-C}_6\text{H}_8\text{COCH}_3)]$  (XV) als 2. Fraktion mit Ether/THF (10/1) eluiert. XV wird aus n-Hexan bei 243 K umkristallisiert und fällt in dunkelroten Kristallen an. Ausbeute 197 mg (14% bezogen auf I). Gef.: C, 53.0; H, 5.11.  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{MoO}_2$  (312.22) ber.: C, 53.86; H, 5.17%.

6. *endo-2- (XVI), endo-3- (XVII) und exo-3-Acetyl-2,2',3-trihydro-bi-1,1'-cyclopentadienyl-carbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-molybdän (XVIII)*

Eine aus 1.17 g (4.5 mmol) I und überschüssigem II photochemisch dargestellte Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)]$  (III) in 300 ml n-Pentan wird mit 67.5 mmol II versetzt und 1.5 h am Rückfluss erhitzt (309 K). Die anfangs goldgelbe Lösung färbt sich langsam braun. Die Reaktionsmischung wird i. Vak. zur Trockne gebracht, in 5 ml Methylenchlorid gelöst und an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert. 1. Zone, n-Hexan, I; 2. Zone, n-Hexan,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ ; 3. Zone, n-Hexan/Ether (10/1),  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{CH}_3)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)]$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)]$  [7-9]. 4. Zone, n-Hexan/Ether (4/1), drei isomere  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\eta^{3:2}\text{-C}_5\text{H}_6\text{-C}_5\text{H}_6\text{COCH}_3)]$  (XVI, XVII, XVIII); 5. Zone, n-Hexan/Ether (1/1),  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-exo-C}_5\text{H}_6\text{COCH}_3)]$  [7-9]. 6. Zone, n-Hexan/THF (10/1),  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)\text{MoH}_2]$  [7-9]. 7. Zone, n-Hexan/THF (4/1),  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)\text{Mo}(\text{CO})]$  [7-9]. 8. Zone, (n-Hexan/THF) (2/1),  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{COCH}_3)\text{H}]$  [7-9]. Die orangebraune Lösung der 4. Zone wird erneut an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (l 20 cm, d 1 cm) mit n-Hexan/Ether (10/1) chromatographiert. Man erhält der Reihe nach *endo-2-* (XVI), *endo-3-* (XVII) und *exo-3-*  $\text{C}_5\text{H}_6\text{-C}_5\text{H}_6\text{COCH}_3$   $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})$  (XVIII) als drei getrennte Fraktionen. Die zur Trockene gebrachten Rückstände der drei Fraktionen werden aus n-Hexan bei 243 K umkristallisiert. Die drei Isomeren fallen in orangen Kristallen an. XVI: Ausbeute 66 mg (4% bezogen auf I). Gef.: C, 59.5; H, 5.79. XVII: Ausbeute 50 mg (3% bezogen auf I). Gef.: C, 59.2; H, 5.39. XVIII: Ausbeute 33 mg (2% bezogen auf

D). Gef.: C, 59.0; H, 5.60.  $C_{18}H_{20}MoO_2$  (364.30) ber.: C, 59.35; H, 5.53%.

*Röntgen-Strukturanalyse von  $[(\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)(\eta^{3:2}\text{-endo-2-C}_5H_6C_5H_6COCH_3)]$  (XVI)*

$C_{18}H_{20}MoO_2$  (XVI) kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Zellkonstanten  $a$  1279.9(4),  $b$  791.4(2),  $c$  745.6(2) pm und  $\alpha$  90.40(3),  $\beta$  100.37(3),  $\gamma$  88.49(2)°. Im Zellvolumen von  $742.6 \times 10^6$  pm<sup>3</sup> befinden sich jeweils zwei Formeleinheiten. Die berechnete Dichte des Kristalls der Dimension  $0.08 \times 0.03 \times 0.11$  mm<sup>3</sup> beträgt 1.63 g cm<sup>-3</sup>. Die Messung erfolgte auf einem Syntex-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer im  $\omega$ -Betrieb unter Verwendung monochromatischer Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung. Bei den Daten wurde eine empirische Absorptionskorrektur von  $\mu(\text{Mo-}K_{\alpha}) = 6.6$  angebracht. Nach der Datenreduktion resultieren 2191 unabhängige Reflexe ( $2^\circ < 2\theta < 25^\circ$ ) mit  $F_0^2 > 2.5\sigma(F_0^2)$ . Die Struktur wurde zu  $R = 0.049$ ,  $R_w = 0.049$  verfeinert, wobei die Gewichte durch die Gleichung  $w = k(\sigma^2(F_0) + 0.01(F_0)^2)^{-1}$  gegeben waren.

Strukturdatenlisten sind auf Wunsch bei den Autoren abrufbar. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51921 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

#### Dank

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

#### Literatur

- 1 E.O. Fischer und H. Werner, Metal  $\pi$ -Complexes, Vol. I, Complexes with Di- and Oligo-Olefinic Ligands, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, 1966.
- 2 E.W. Abel und F.G.A. Stone, Quart. Rev., 24 (1970) 498.
- 3 M. Herberhold, Metal- $\pi$ -Complexes, Vol. II, Complexes with Mono-olefinic Ligands, Part I, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, 1972.
- 4 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel, Comprehensive Organometallic Chemistry, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, 1982.
- 5 K. Nist, Dissertation, Univ. Kaiserslautern, 1984.
- 6 C.G. Kreiter, K. Nist, und J. Kögler, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 599.
- 7 C.G. Kreiter, K. Nist und J. Kögler, Abstracts XI. International Conference on Organometallic Chemistry, Callaway Gardens, Pine Mountain, Georgia/USA, (1983) 18.
- 8 J. Kögler, Dissertation, Univ. Kaiserslautern, 1985.
- 9 C.G. Kreiter, J. Kögler, und K. Nist, J. Organomet. Chem., 310 (1986) 35.
- 10 T.S. Piper und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem., 3 (1956) 104.
- 11 R.B. King, Organomet. Synth., 1 (1965) 145.
- 12 C.H. Holm, und J.A. Ibers, J. Chem. Phys., 30 (1959) 885.
- 13 L.N. Mulay und A. Attalla, J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 702.
- 14 M.K. Makova, E.V. Leonova, Y.S. Karimov und N.S. Kochetkova, J. Organomet. Chem., 55 (1973) 185.
- 15 T.A. Albright, R. Hoffmann, Y.-C. Tse und D. Ottavio, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 3812.
- 16 H.G. Alt, J.A. Schwärzle und C.G. Kreiter, J. Organomet. Chem., 153 (1978) C7.
- 17 C.G. Kreiter, K. Nist und H.G. Alt, Chem. Ber., 114 (1981) 1845.
- 18 J.W. Faller und M.J. Incorvia, Inorg. Chem., 7 (1968) 840.
- 19 J.W. Faller, C.-C. Chen, M.J. Mattina und A. Jacobowski, J. Organomet. Chem., 52 (1973) 361.
- 20 J.W. Faller, D.F. Chodosh und D. Katahira, J. Organomet. Chem., 187 (1980) 227.
- 21 R.B. King, Inorg. Chem., 5 (1966) 2242.
- 22 P. Powell, J. Organomet. Chem., 243 (1983) 205.
- 23 C.G. Kreiter, J. Kögler und W.S. Sheldrick, unveröffentlicht.