

Photoreaktion von Hexacarbonyl-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)dimolybdän mit konjugierten Dienen

Cornelius G. Kreiter*, Gabriele Wendt und Jürgen Kaub

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

(Eingegangen den 11. November 1987)

Abstract

UV-irradiation of hexacarbonylbis(η^5 -methylcyclopentadienyl)dimolybdenum (I) at 253 K in presence of 1,3-butadiene (IIIa) yields in a first step tetracarbonylbis(η^5 -methylcyclopentadienyl)dimolybdenum (II). In successive photochemical reactions II interacts with IIIa to result in a mixture of four complexes which was resolved by column chromatography at low temperature. η^4 -1,3-Butadiene-dicarbonyl- μ - $\eta^{1:2}$ -carbonylbis(η^5 -methylcyclopentadienyl)dimolybdenum (Va), a derivative of the unstable pentacarbonylbis(η^5 -methylcyclopentadienyl)dimolybdenum with a 4-electron bridging carbonyl ligand is obtained as the main product, in moderate yield. The *E* and *Z* isomers of η^3 -(2-buten-1-yl)-dicarbonyl- η^5 -methylcyclopentadienylmolybdenum (*E*-IVa, *Z*-IVa), and μ - $\eta^{2:2}$ -1,3-butadiene-dicarbonylbis(η^5 -methylcyclopentadienyl)dimolybdenum (VIIa) were obtained as by-products. Similarly the acyclic conjugated dienes, 2-methyl-1,3-butadiene (IIIb), *E*-1,3-pentadiene (IIIc) and 2,3-dimethyl-1,3-butadiene (IIId), react with II to give dicarbonyl- η^3 -enyl- η^5 -methylcyclopentadienylmolybdenum (IVb–IVd), dicarbonyl- μ - $\eta^{1:2}$ -carbonyl- η^4 -diene-bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)dimolybdenum (Vb–Vd) and dicarbonyl- μ - $\eta^{2:2}$ -1,3-dienebis(η^5 -methylcyclopentadienyl)dimolybdenum (VIIb–VIIId). Dicarbonyl- μ - $\eta^{1:2}$ -carbonyl- η^4 -*E*-1,3-pentadienebis(η^5 -methylcyclopentadienyl)dimolybdenum (Vc) is in thermal equilibrium with tricarbonyl- η^2 -*E*-1,3-pentadienebis(η^5 -methylcyclopentadienyl)dimolybdenum (VIc). In contrast, reaction of I with 1,3,5-hexatriene (IIIe) yields only tetracarbonyl- μ -(η^3 : η^3 -*E*, *E*-2,5-hexadien-1,4-diyl)bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)dimolybdenum (IVe) in small amounts. The dicarbonyl- μ - $\eta^{1:2}$ -carbonyl- η^4 -dienebis(η^5 -methylcyclopentadienyl)dimolybdenum complexes (Va–Vd) show hindered intramolecular exchange of the $\eta^{1:2}$ -bridging carbonyl with the other two carbonyl ligands, with barriers of activation of 53 kJ/mol (Va) and 56 kJ/mol (Vd). The complexes IVa–VIIId were identified from their IR spectra in the CO region and from their ^1H and ^{13}C NMR spectra. The crystal and molecular structure of Vd was determined by X-ray crystallography.

Zusammenfassung

UV-Bestrahlung von Hexacarbonyl-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)dimolybdän (I) bei 253 K in Gegenwart von 1,3-Butadien (IIIa) ergibt in einem ersten Schritt Tetracarbonyl-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (II). Durch nachfolgende photochemische Reaktion von II mit IIIa resultiert ein Gemisch von vier Komplexen, das durch Säulenchromatographie bei tiefen Temperaturen aufgetrennt wurde. η^4 -1,3-Butadien-dicarbonyl- μ - $\eta^{1:2}$ -carbonyl-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (Va), ein Derivat des instabilen Pentacarbonyl-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän mit einem verbrückenden 4-Elektronen Carbonyl-Ligand wird als Hauptprodukt in mässigen Ausbeuten erhalten. Als Nebenprodukte werden die *E*- und *Z*-Isomeren von η^3 -(2-Buten-1-yl)-dicarbonyl- η^5 -methylcyclopentadienyl-molybdän *Z*-IVa, *Z*-IVa), und μ - $\eta^{2:2}$ -1,3-Butadiendicarbonyl-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (VIIa) isoliert. Gleichermassen reagieren die acyclischen Diene 2-Methyl-1,3-butadien (IIIb), *E*-1,3-Pentadien (IIIc) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (IIId) mit II zu Dicarbonyl- η^3 -enyl- η^5 -methylcyclopentadienyl-molybdän (IVb–IVd), Dicarbonyl- μ - $\eta^{1:2}$ -carbonyl- $\eta^{2:2}$ -dien-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (Vb–Vd) und Dicarbonyl- μ - η^4 -1,3-dien-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (VIIb–VIIId). Dicarbonyl- μ - $\eta^{1:2}$ -carbonyl- η^4 -1,3-pentadien-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (Vc) steht mit Tricarbonyl- μ - η^2 -1,3-pentadien-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (VIc) im thermischen Gleichgewicht. Mit 1,3,5-Hexatrien (IIIe) bildet I dagegen nur Tetracarbonyl- μ -($\eta^{3:3}$ -*E*, *E*-2,5-hexadien-1,4-diyl)-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (IVe) in kleinen Mengen. Die Dicarbonyl- μ - $\eta^{1:2}$ -carbonyl- η^4 -dien-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän-Komplexe (Va–Vd) zeigen einen gehinderten intramolekularen Austausch des $\eta^{1:2}$ -verbrückenden Carbonyl- mit den anderen beiden Carbonyl-Liganden mit Aktivierungsbarrieren von 53 kJ/mol (Va) und 56 kJ/mol (Vd). Die Komplexe IVa–VIIId wurden durch ihre IR-Spektren im ν (CO)-Bereich und durch ^1H - and ^{13}C -NMR-Spektren charakterisiert. Die Kristall- und Molekülstruktur von VD wurde durch eine Röntgen-Strukturanalyse ermittelt.

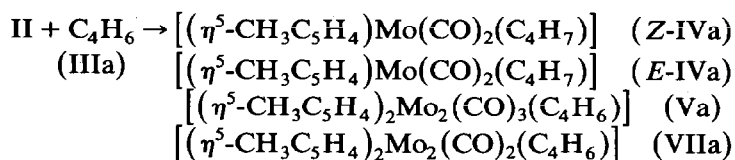
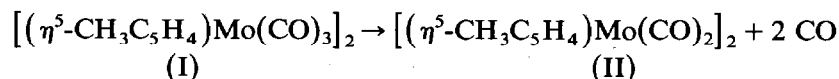
Einführung

Zweikernige Übergangsmetall-Komplexe reagieren bei photochemischer Anregung auf recht unterschiedliche Weise mit konjugierten Dienen. So insertiert 1,3-Butadien bevorzugt in die Mn–Mn-Bindung von Dekacarbonyl-dimangan(0) und man erhält nach Abspaltung von CO μ - $\eta^{3:1}$ -2-Buten-1,4-diyl-enneacarbonyl-dimangan [1,2]. Diene mit fünf und mehr C-Atomen in der Kette disproportionieren unter den gleichen Bedingungen und liefern äquimolare Mengen an Tetracarbonyl- η^3 -enyl-mangan und Tetracarbonyl- η^3 -*E*-dienyl-mangan [3,4]. Dagegen wird bei der Photoreaktion von Dekacarbonyl-dirhenium(0) mit konjugierten Dienen wie bei der Umsetzung mit Olefinen primär eine C–H-Bindungsspaltung und die Bildung von μ - $\eta^{2:1}$ -dienyl-octacarbonyl-hydrido-dirhenium beobachtet [5–8]. Sowohl Dekacarbonyl-dimangan(0) als auch Dekacarbonyl-dirhenium(0) bilden Octacarbonyl- μ - $\eta^{2:2}$ -dien-dimangan(0)- bzw. -dirhenium-Komplexe, allerdings nur als Nebenprodukte. Diese enthalten das Dien in der *s-cis*-Konfiguration als Brücken-Ligand an beide Metallzentren koordiniert [5,8–13]. Daneben entstehen im Falle von Dekacarbonyl-dirhenium(0) auch Octacarbonyl- η^4 -dien-dirhenium Komplexe [5,8].

Die recht unterschiedlichen Ergebnisse der Photoreaktion zweier homologer Zweikernkomplexe mit konjugierten Dienen liessen es reizvoll erscheinen, die Reaktivität weiterer Zweikernkomplexe näher zu untersuchen. Im folgenden wird über die Photoreaktion von Hexacarbonyl-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (I) [14] mit einfachen, offenkettigen konjugierten Dienen berichtet. Da die Umsetzungen in *n*-Pentan-Lösung durchgeführt wurden, wurde anstelle des hierin deutlich schwerer löslichen Hexacarbonyl-di(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän [15] dessen Methylderivat eingesetzt. Zusätzlich bietet der η^5 -Methylcyclopentadienyl-Ligand den Vorteil, diastereotope Ringprotonen zu besitzen, deren $^1\text{H-NMR}$ -Signale als Chiralitäts-Indikator ausgenutzt werden können.

Präparative Ergebnisse

Bei Bestrahlung einer *n*-Pentan-Lösung von $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ (I) und 1,3-Butadien (IIIa) bei 253 K bildet sich aus der Ausgangsverbindung I innerhalb von 30 min unter CO-Abspaltung primär $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ (II), welches auch beim Erhitzen aus I entsteht [16]. Erst dieses reagiert während 30 min weiterer Bestrahlung mit IIIa zu Folgeprodukte ab. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von rot nach braun. Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich durch Chromatographie an Aluminiumoxid vier Molybdän-Komplexe isolieren.



Da nicht I sondern vielmehr II bei fortgesetzter Bestrahlung mit IIIa reagiert, bietet sich eine alternative Reaktionsführung an. Man bestrahlt zunächst I in *n*-Pentan bei 273 K, das innerhalb von 30 min (IR-Kontrolle) nahezu vollständig zu II abreagiert. Zu dieser Lösung werden die Diene 2-Methyl-1,3-butadien (IIIb), *E*-1,3-Pentadien (IIIc), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (IIId), *Z*-1,3-Pentadien (IIIe), 4-Methyl-1,3-pentadien (IIIg), *E*-2-Methyl-1,3-pentadien (IIIh), 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien (IIIj), 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien (IIIk) und das Trien *E*,*E*-1,3,5-Hexatrien (IIIe) zugegeben und erneut 30 min lang bestrahlt. Aus den Reaktionslösungen der Umsetzung von II mit den Dienen IIIb–IIId werden durch Chromatographie an Aluminiumoxid jeweils drei Molybdän-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-enyl})]$ (IVb–IVd), $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_3(\eta^4\text{-dien})]$ (Vb–Vd) und $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_2(\eta^4\text{-dien})]$ (VIIb–VIIId) erhalten. Vc steht mit einem konstitutionsisomeren Komplex VIc in thermischen Gleichgewicht.

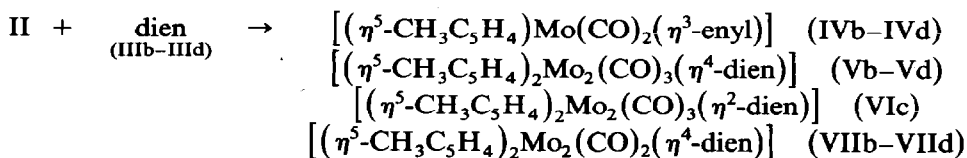


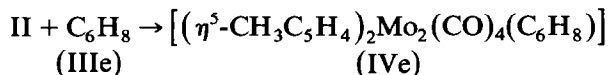
Tabelle 1
¹H-NMR-chemische Verschiebungen δ (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) (*kursiv*) der η^3 -Enyl-Komplexe IVa–IVe bei 293 K

Komplex	1Z	1E	2	3E	3Z	CH ₃	C ₅ H ₄	Lösungsmittel
<i>E</i> -IVa	1.61	2.48	3.36	3.54 ^a	1.19	1.61	4.52–4.72	Benzol- <i>d</i> ₆
	2.5	7.0	1.25	6.5				
	10.0			10.5				
<i>Z</i> -IVa	0.87	2.17	3.42	1.94	1.67 ^a	1.49	4.52–4.72	Benzol- <i>d</i> ₆
	2.5	7.0	7.5	6.5				
	10.0							
IVb	1.22	2.02	3.47	1.87 ^a	0.89 ^a	1.42	4.62 4.75	Toluol- <i>d</i> ₈
	3.0	7.25						
	10.5							
IVc	0.76	2.35	3.75	1.07 ^a	2.01	1.94	5.12	Chloroform- <i>d</i> ₁
	2.7	7.5		1.75 ^b				
	10.5			10.5				
IVd	1.37	2.35	1.87 ^a	1.74 ^a	1.13 ^a	1.71	4.45 4.54 4.62 4.68	Toluol- <i>d</i> ₈
	2.5							
IVe	0.98	2.25	4.26	1.84	1.84	1.59	4.56–4.69	Toluol- <i>d</i> ₈
	2.5	8.0						
	10.25			10.7				

^a CH₃-Gruppe. ^b CH₂-Gruppe.

Führt man die Reaktion bei tieferer Temperatur durch, so fallen die η^3 -Enyl-Komplexe in grösseren Mengen an. Die zweikernigen Molybdän-Komplexe werden dagegen nur in Spuren gebildet.

Die Diene IIIf–IIIk reagieren auch bei lang andauernder Bestrahlung nicht mit II. 1,3,5-Hexatrien (IIIe) ergibt mit II bei 263 K einen zweikernigen Komplex IVE, der nach mehrmaligem Chromatographieren an Aluminiumoxid als gelbes Kristallpulver isoliert wird.



IR-Spektren

Die IR-Spektren der Dicarboxyl- η^3 -Enyl-Komplexe IVa–IVd sowie von IVE zeigen im CO-Streckschwingungs-Bereich je zwei etwa gleichintensive Banden, die typisch für *cis*-Dicarbonyl-Metall-Komplexe sind. Die CO-Kraftkonstanten k und die Wechselwirkungskonstanten k_i wurden näherungsweise unter Annahme lokaler C_{2v} -Symmetrie berechnet [17]. Die CO-Streckschwingungsfrequenzen und Kraftkonstanten sind im experimentellen Teil angegeben.

Für die zweikernigen Komplexe Va, Vb und Vd werden im Bereich zwischen 2100 und 1500 cm^{-1} drei CO-Schwingungsbanden unterschiedlicher Intensität beobachtet. Eine intensive Bande um 1910 cm^{-1} spricht für einen terminalen Carbonyl-Liganden, während eine schwächere, verbreiterte Bande im Bereich zwischen 1815 und 1835 cm^{-1} sowohl mit einem verbrückenden als auch mit einem terminalen Carbonyl-Liganden zu vereinbaren ist. Die dritte Bande bei ca. 1590 cm^{-1} ist zu aussergewöhnlich tiefen Wellenzahlen verschoben. Gegenüber Va, Vb und Vd unterscheidet sich das IR-Spektrum des Gemisches aus Vc und VIc lediglich durch die grössere Intensität und Halbwertsbreite der CO-Schwingung bei 1815 cm^{-1} .

Die Komplexe VIIa–VIIId ergeben im Bereich zwischen 1820 und 1760 cm^{-1} zwei verbreiterte CO-Streckschwingungen, woraus man auf das Vorliegen verbrückender Carbonyl-Liganden schliessen kann.

NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe IVa–IVe zeigen die typischen Signale von η^5 -Methylcyclopentadienyl- und η^3 -Enyl-Liganden (Tab. 1). Erstere ergeben ein kaum verbreitertes Methyl-Singulett und für die Ringprotonen vier Doppeltripletts, die die Chiralität von IVa–IVe beweisen, die Folge des unsymmetrischen Substitutionsmusters der Enyl-Liganden ist. Im Falle der η^3 -Enyl-Liganden kann anhand der chemischen Verschiebungen und der ^3J -Kopplungskonstanten klar zwischen zentralen und *E*- bzw. *Z*-ständigen terminalen Protonen unterschieden werden. Zentrale Enyl-Protonen ergeben Signale bei ca. 4.0–5.0 ppm, *Z*-ständige terminale Protonen bei ca. 1.0–3.0 ppm und *E*-ständige terminale Protonen bei ca. 2.5–4.0 ppm [18–20]. Die ^3J -Kopplung zentraler Enyl-Protonen zu den *E*-ständigen liegt bei 7–9 Hz, zu den *Z*-ständigen bei 10–12 Hz.

Die beiden Isomeren *Z*-IVa und *E*-IVa, die photochemisch aus $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ (I) und 1,3-Butadien (IIIa) entstehen, konnten bislang

säulenchromatographisch nicht voneinander getrennt werden. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten der beiden Komplexe wurden an einem Isomergemisch mit den Populationen 0.6 *Z-IVa* und 0.4 *E-IVa* gewonnen. Für die η^3 -Enyl-Liganden beider Isomeren werden recht ähnliche Spinsysteme aus je fünf Signalen mit den relativen Intensitäten 3/1/1/1/1 beobachtet. Aus den Aufspaltungsmustern der Signale der zentralen Enyl-Protonen ist unmittelbar auf ein in *Z*- bzw. ein in *E*-Stellung monosubstituiertes Enyl-System zu schliessen. Da als Substituenten Methylgruppen vorliegen, handelt es sich bei *Z-IVa* um einen η^3 -*Z-2-Buten-1-yl*- und bei *E-IVa* um einen η^3 -*E-2-Buten-1-yl*-Komplex. Die ABCD-Multipletts der η^5 -Methylcyclopentadienyl-Liganden überlagern sich teilweise, wodurch eine vollständige Zuordnung nicht möglich ist.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *IVc* entspricht weitgehend dem von *E-IVa*. Man erkennt vier Signale eines in *E*-Stellung monosubstituierten η^3 -Enyl-Liganden. Drei weitere Signale, zwei Multipletts bei 1.75 und 2.0 ppm von diastereotopen Methylenprotonen und das Triplet einer Methylgruppe, lassen sich der Ethylgruppe eines η^3 -*E-2-Penten-1-yl*-Komplexes zuordnen.

Für den η^3 -3-Methyl-2-buten-1-yl-Liganden in Komplex *IVb* beobachtet man zwei Methylsinguletts sowie drei Doppeldoublets, die aufgrund ihrer chemischen Verschiebungen dem zentralen und zwei terminalen Protonen des in 3-Stellung doppelt methyl-substituierten Enyl-Liganden entsprechen.

Der η^3 -2,3-Dimethyl-2-buten-1-yl-Komplex *IVd* unterscheidet sich von *IVb* durch ein weiteres Methylsingulett anstelle des Signals des zentralen Enyl-Protons.

Ive weist neben den typischen Signalen des η^5 -Methylcyclopentadienyl-Liganden weitere vier Resonanzen auf. Man erkennt ein $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystem bei 1.84 und 4.26 ppm, dessen AA' -Teil mit zwei Doppeldoublets bei 0.98 und 2.25 ppm in Spin-Spin-Wechselwirkung steht. Die ermittelten Kopplungskonstanten (Tab. 1) beweisen einen μ - $\eta^{3:3}$ -*E, E-2,5-Hexadien-1,4-diyl*-Liganden, der zwei $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_2]$ -Einheiten verbrückt.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der η^4 -Dien-Komplexe *Va-Vd* (Tab. 2) sind temperaturabhängig. Wegen der geringen thermischen Stabilität von *Va-Vd*, sie spalten beim Erhitzen rasch Kohlenmonoxid ab und ergeben die Dicarbonyl-Komplexe *VIIa-VIIId*, konnten die Hochtemperaturgrenzspektren nicht vollständig erreicht werden. Trotzdem lassen sich aus den Spektren sichere Informationen über die den Formänderungen der Signale zugrundeliegenden gehinderten Molekülbewegungen erhalten.

Va zeigt in Toluol- d_8 bei 213 K die Resonanzen zweier chemisch nichtäquivalenter Methylcyclopentadienyl-Liganden. Die beiden ABCD-Spinsysteme der Ringprotonen beweisen für das Molekül Chiralität. Die gleiche Information liefern auch die Signale des 1,3-Butadien-Liganden. Sie bilden ein ABMNXY-System und erscheinen im Bereich von 0.98 bis 5.68 ppm. Die Kopplung zwischen H(2) und H(3) von 7.5 Hz spricht für eine *s-cis*-Konformation des Dien-Liganden. Ferner ist aus der starken Hochfeldverschiebung von H(1*Z*) und H(4*Z*) auf eine Bevorzugung der *o*-Anordnung des Diens relativ zum benachbarten Methylcyclopentadienyl-Liganden zu schliessen. Auffällig ist die grosse chemische Verschiebung zwischen H(2) und H(3) von mehr als 2 ppm.

Temperaturerhöhung führt nach Verbreiterung zum paarweisen Zusammenfallen der Butadien-Signale und der Ausbildung eines $\text{AA}'\text{MM}'\text{XX}'$ -Spinsystems. Die beiden ABCD-Signalsätze der Methylcyclopentadienyl-Ringprotonen gehen in zwei

AA'BB'-Systeme über. Die chemische Nichtäquivalenz der Methylcyclopentadienyl-Liganden bleibt jedoch erhalten. Die durch eine rasche, gehinderte Ligandbewegung bewirkte Änderung der Spinsysteme der Ring- und der Butadien-Protonen beweist eine Enantiomerisierung, für die ein achiraler Übergangszustand mit C_s -Symmetrie zu diskutieren ist. Da die Methylcyclopentadienyl-Liganden nicht äquivalent werden, müssen sie und die beiden chemisch unterschiedlichen Zentralatome auf dieser Spiegelebene liegen. Dagegen steht die Ebene des Butadien-Liganden senkrecht hierzu.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Vd gleicht weitgehend dem von Va. Anstelle der Signale von H(2) und H(3) werden zwei Methylsingulets erhalten. Auch Vd zeigt dynamisches Verhalten und paarweises Zusammenfallen der Ring- und Dien-Protonen-Signale. Aus den Formänderungen der zusammenfallenden Signale werden für gehinderte Molekülbewegung in Va und Vd freie Aktivierungsenthalpien von $\Delta G^*_{260} = 53 \pm 4$ bzw. $\Delta G^*_{280} = 56 \pm 4$ kJ/mol bestimmt.

Vb ergibt bei 208 K Signale, die dem η^4 -gebundenen 2-Methyl-1,3-butadien- und zwei Methylcyclopentadienyl-Liganden entsprechen. Obwohl als Folge des unsymmetrisch substituierten Dien-Liganden ein zusätzliches Chiralitätselement vorhanden ist und somit Diastereomere zu erwarten wären, werden nur Signale einer Spezies beobachtet. Beim Aufwärmen ändern lediglich die Ring-Protonen der beiden Methylcyclopentadienyl-Liganden ihre Lage, ohne dass eine grundlegende Umwandlung der Spinsysteme erfolgen würde. Zusätzlich kommt es zu geringfügigen Signalverbreiterungen.

Diese Erscheinung ist typisch für eine gegenseitige Umwandlung zweier Diastereomere mit sehr unterschiedlichen Populationen. Bei tiefen Temperaturen entzieht sich die weniger begünstigte Form dem spektroskopischen Nachweis. Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Population der weniger begünstigten Form zu. Die rasche gegenseitige Umwandlung der beiden Formen verursacht die angesprochenen Signalverbreiterungen.

Löst man Vc in Dimethylether- d_6 , so werden zwischen 193 und 243 K die typischen Signale des η^4 -E-1,3-Pentadien- und von zwei chemisch verschiedenen Methylcyclopentadienyl-Liganden erhalten. Wie im Falle von Vb ist ein zweites chiralitätsbedingtes Diastereomer nicht nachweisbar. Lösungen von Vc in Toluol- d_8 enthalten neben den Resonanzen von Vc Signale einer weiteren Verbindung VIc, die bei 203 K stark verbreitert sind. Erhöht man die Messtemperatur, so durchlaufen die Signale von Vc bei 243 K eine maximale Verbreiterung, um bei weiterer Erwärmung wieder scharf zu werden. Gleichzeitig entwickeln sich scharfe Signale für VIc, das bei 313 K in vergleichbarer Konzentration wie Vc vorliegt. Auch VIc besitzt zwei chemisch unterschiedliche Methylcyclopentadienyl-Liganden und zeigt die Signale eines über die Vinylgruppe η^2 -koordinierten E-1,3-Pentadiens. VIc steht offenbar mit Vc im Gleichgewicht, allerdings erfolgt die gegenseitige Umwandlung langsam zur NMR-Zeitskala. Belässt man die Probe für einige Zeit bei 313 K, so erhöht sich der Anteil an VIc. Daneben werden unter CO-Abspaltung VIIc und unter CO-Aufnahme und Dien-Abspaltung II gebildet.

Die zweikernigen Komplexe VIIa–VIIId enthalten $^1\text{H-NMR}$ -Signale für zwei chemisch äquivalente (VIIa, VIIId) bzw. nichtäquivalente (VIIb, VIIc) Methylcyclopentadienyl-Liganden (Tab. 2). Die jeweils vier Doppeltripletts für die Ringprotonen zeigen wiederum Chiralität an.

Der 1,3-Butadien-Ligand von VIIa ergibt ein AA'MM'XX'-Spektrum. Die Grösse

(Fortsetzung s. S. 45)

Tabelle 2
¹H-NMR-chemische Verschiebungen δ (ppm) rel. i. TMS und ¹H-¹H-Kopplungskonstanten (Hz) (kursiv) der Komplexe Va-Vd, Vlc und VIIa-VIId

Komplex	1Z	1E	2	3	4E	4Z	CH ₃	C ₃ H ₄	Lösungsmittel (Temperatur (K))
Va	0.98	2.74	3.45	5.68	2.47	1.06	1.32	4.16 4.31	Toluol-d ₈ (203)
		2.0	7.3	7.5	7.0	1.5	1.83	4.79 ^b 4.89	
Vb	0.96	2.30	1.13 ^a	5.11	2.59	1.05	1.50	4.28 ^b 4.68	Toluol-d ₈ (273)
		3.2			7.0	1.5	1.94	4.88 ^b 4.95	
Vc	1.20	2.26	5.67	3.63	1.82 ^a	2.02	1.63	4.60 4.67	Dimethylether-d ₆ (183)
		2.75	7.5	7.5	1.5	6.25	2.07	5.33 ^b 5.37	
VIc	2.86	2.59	3.63	5.24	1.76 ^a	5.72	1.53	4.14-4.83	Toluol-d ₈ (313)
		3.2	9.5	9.5	14.5	6.5	1.71		

Vd	1.37	2.33	1.13 ^a	1.52 ^a	2.33	1.13	1.57	3.91	4.14	4.28	4.60	Toluol-d ₈ (223)
		2.8					2.03	4.69	4.84	4.89	4.95	
VIIa	0.44	2.10	3.88	3.88	2.10	0.44	1.58	4.39	4.58	4.75	4.94	Benzol-d ₆ (293)
		2.8	7.5	6.5	7.5							
		8.8			8.8							
VIIb	0.14	2.55	1.97 ^a	3.69	1.71	0.67	1.59	4.40	4.52 ^b	4.60	4.79	Toluol-d ₈ (293)
		3.3					1.64	4.83 ^b	4.93			
					7.3	4.1						
VIIc	0.03	2.48	3.69	3.86	1.72 ^a	0.88	1.40		4.40-4.98			Toluol-d ₈ (328)
		3.8					1.73					
			0.8		10.75							
		10.5	7.25	6.0	8.7	4.5						
VIIId	0.14	2.15	1.90 ^a	1.90 ^a	2.15	0.14	1.81	4.52	4.58	4.66	4.85	Benzol-d ₆ (293)
						2.8						

^a CH₃-Gruppe. ^b Doppelte Intensität.

Tabelle 3
 $^{13}\text{C-NMR}$ -chemische Verschiebungen δ (ppm) der Komplexe Va, Vb, Vd, VIIb und VIII d in Toluol- d_8

Komplex	1	2	3	4	CH_3	C_5H_4	C_5H_4	CO	T (K)
Va	47.74	117.9	100.99	52.93	12.85	88.88	90.13	90.76	234.4
					14.30	109.72	110.41	111.45	244.6
Vb	55.69	19.42	119.86	49.35	12.90	88.99	89.25	87.71	234.87
					14.21	94.86	94.98	99.98	242.20
Vd	52.87	116.18	90.13	60.54	12.76	90.34	90.51	94.65	240.13
		21.48	17.67		14.61	97.75	97.91	107.39	243.74
VIIb	35.78	58.25	94.49	30.55	12.91	89.01	90.85	91.50	264.46
		29.80			13.27	96.65	108.36	110.10	267.56
VIII d	37.21	82.40	82.40	27.21	13.72	92.42	92.75	92.90	271.22
		27.63	37.63						276.03

Tabelle 4

Lageparameter der Nichtwasserstoffatome von $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{CH}_3)_2(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_{10})]$ (Vd) mit isotropen Temperaturfaktoren (\AA^2)

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{eq}
Mo(1)	0.0135(1)	0.1254(1)	0.1273(1)	1.8(1)
Mo(2)	0.2104(1)	0.1548(1)	0.4616(1)	1.7(1)
C(1)	0.1302(9)	0.0930(4)	0.6059(2)	2.9(2)
C(2)	-0.0141(8)	0.1258(3)	0.5495(2)	2.5(2)
C(3)	0.0008(9)	0.1809(3)	0.5677(2)	2.8(2)
C(4)	0.1563(10)	0.2002(4)	0.6538(2)	3.0(2)
C(5)	-0.1642(9)	0.0977(4)	0.4697(2)	3.7(2)
C(6)	-0.1284(10)	0.2204(4)	0.5002(2)	4.2(2)
C(7)	0.0835(8)	0.1887(3)	0.2455(2)	2.0(2)
C(8)	0.0988(9)	0.0663(3)	0.2680(2)	2.7(2)
C(9)	0.2080(9)	0.1232(3)	0.0602(2)	2.5(2)
C(11)	-0.2128(10)	0.0716(4)	0.0202(2)	3.7(2)
C(12)	-0.1372(10)	0.0867(4)	-0.0965(2)	3.7(2)
C(13)	-0.1433(11)	0.1414(4)	-0.1132(2)	4.1(2)
C(14)	-0.2252(10)	0.1629(4)	-0.0121(2)	3.5(2)
C(15)	-0.2682(10)	0.1199(4)	0.0687(2)	3.4(2)
C(21)	0.4453(9)	0.1042(4)	0.5664(2)	3.3(2)
C(22)	0.4610(9)	0.1572(4)	0.6273(2)	3.5(2)
C(23)	0.4504(9)	0.1951(3)	0.5066(2)	3.0(2)
C(24)	0.4303(9)	0.1647(3)	0.3690(2)	3.0(2)
C(25)	0.4252(8)	0.1097(3)	0.4055(2)	2.8(2)
C(111)	-0.2463(14)	0.0157(4)	0.0708(4)	8.2(4)
C(211)	0.4665(11)	0.0519(4)	0.6538(2)	4.5(2)
O(7)	0.1202(6)	0.2283(2)	0.3254(1)	2.5(1)
O(8)	0.1254(7)	0.0239(2)	0.3225(1)	3.8(1)
O(9)	0.3206(6)	0.1214(3)	0.0136(2)	4.6(2)

der $^3J(\text{H}(2)\text{--H}(3))$ -Kopplungskonstante von 6.5 Hz ist mit einer *s-cis*-Konformation des 1,3-Butadien-Liganden zu erklären. In VIIId werden für den 2,3-Dimethyl-1,3-butadien-Liganden entsprechend ein AA'MM'-Spektrum und ein Methylsingulett beobachtet. Die Signale der Dien-Liganden beweisen C_s -Symmetrie für VIIa und VIIId.

Die Komplexe VIIb und VIIc ergeben die typischen Signale der unsymmetrisch substituierten Dien-Liganden.

Wie bereits erwähnt, zeigen VIIa–VIIId je zwei CO-Streckschwingungen im Bereich von CO-Brückenliganden. Aus den $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Daten ist unmittelbar zu folgern, dass in diesen Komplexen *s-cis*-konfigurierte Diene als Brückenliganden an ein $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mo}(\mu\text{-CO})_2\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)]$ -Gerüst koordiniert sind.

An jedes Molybdän-Atom sind ein Methylcyclopentadienyl-Ligand, eine C–C-Doppelbindung des verbrückenden Diens und zwei verbrückende CO-Liganden gebunden. Die Chiralität an den Molybdän-Atomen wird durch die koordinierte C–C-Doppelbindung des Dien-Brücken-Liganden verursacht. Während die Komplexe VIIa und VIIId C_s -Symmetrie besitzen und als *meso*-Formen aufzufassen sind, liegen VIIb und VIIc, bedingt durch die unsymmetrisch substituierten Dien-Brücken-Liganden, als Enantiomerenpaare vor.

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Komplexe Va, Vb, Vd, VIIb und VIIId (Tab. 3) wurden in Toluol- d_8 zwischen 273 und 233 K vermessen. Die beobachteten Signale

Tabelle 5

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) von $[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_{10})]$ (Vd)

Mo(1)–Mo(2)	318.9(0)	C(2)–C(3)	139.1(6)
Mo(1)–C(7)	192.7(4)	C(3)–C(6)	150.8(6)
Mo(1)–C(8)	197.6(4)	Mo(2)–C(7)	217.7(4)
Mo(1)–C(9)	193.4(4)	Mo(2)–O(7)	224.9(3)
Mo(1)–C(11)	238.5(4)	Mo(2)–C(8)	284.7(4)
Mo(1)–C(12)	234.3(4)	Mo(2)–O(8)	352.1(4)
Mo(1)–C(13)	231.2(4)	Mo(2)–C(1)	224.8(4)
Mo(1)–C(14)	234.5(4)	Mo(2)–C(2)	239.5(4)
Mo(1)–C(15)	237.7(4)	Mo(2)–C(3)	235.4(4)
C(11)–C(111)	152.5(6)	Mo(2)–C(4)	223.2(4)
C(11)–C(12)	143.1(6)	Mo(2)–C(21)	239.1(4)
C(12)–C(13)	141.2(6)	Mo(2)–C(22)	232.5(4)
C(13)–C(14)	137.7(7)	Mo(2)–C(23)	226.0(4)
C(14)–C(15)	140.2(6)	Mo(2)–C(24)	228.3(4)
C(15)–C(11)	140.5(6)	Mo(2)–C(25)	234.1(4)
C(7)–O(7)	122.4(4)	C(21)–C(22)	143.1(6)
C(8)–O(8)	116.9(5)	C(22)–C(23)	143.9(6)
C(9)–O(9)	115.8(4)	C(23)–C(24)	143.6(6)
C(1)–C(2)	148.1(5)	C(24)–C(25)	143.8(6)
C(2)–C(5)	150.2(6)	C(25)–C(21)	141.9(6)
C(3)–C(4)	146.8(6)		
Mo(2)–Mo(1)–C(7)	41.9(2)	C(1)–Mo(2)–C(8)	73.7(3)
Mo(2)–Mo(1)–C(8)	61.7(2)	C(1)–Mo(2)–O(8)	60.2(2)
Mo(2)–Mo(1)–C(9)	90.1(3)	C(2)–Mo(2)–C(3)	34.0(3)
C(7)–Mo(1)–C(8)	103.7(3)	C(2)–Mo(2)–C(4)	63.0(3)
C(7)–Mo(1)–C(9)	91.1(3)	C(2)–Mo(2)–C(7)	98.4(3)
C(8)–Mo(1)–C(9)	88.0(3)	C(2)–Mo(2)–C(8)	77.9(2)
Mo(1)–C(7)–O(7)	175.8(6)	C(2)–Mo(2)–O(8)	73.9(2)
Mo(1)–C(8)–O(8)	163.0(7)	C(3)–Mo(2)–C(4)	37.2(3)
Mo(1)–C(9)–O(9)	177.0(7)	C(3)–Mo(2)–C(7)	89.5(3)
Mo(1)–C(7)–Mo(2)	101.8(3)	C(3)–Mo(2)–C(8)	106.8(3)
Mo(1)–C(8)–Mo(2)	80.6(3)	C(3)–Mo(2)–O(8)	106.9(2)
Mo(1)–Mo(2)–C(1)	103.2(2)	C(4)–Mo(2)–C(7)	110.7(3)
Mo(1)–Mo(2)–C(2)	87.6(2)	C(4)–Mo(2)–O(7)	84.5(3)
Mo(1)–Mo(2)–C(3)	99.7(2)	C(7)–Mo(2)–C(8)	74.0(3)
Mo(1)–Mo(2)–C(4)	134.3(3)	C(7)–Mo(2)–O(7)	32.1(2)
Mo(1)–Mo(2)–C(7)	36.3(2)	C(8)–Mo(2)–O(7)	106.0(2)
Mo(1)–Mo(2)–C(8)	37.7(2)	C(1)–C(2)–C(3)	117.5(7)
Mo(1)–Mo(2)–O(7)	68.3(1)	C(1)–C(2)–C(5)	118.0(7)
C(1)–Mo(2)–C(2)	37.0(3)	C(2)–C(3)–C(4)	115.9(7)
C(1)–Mo(2)–C(3)	64.5(3)	C(2)–C(3)–C(6)	124.2(7)
C(1)–Mo(2)–C(4)	74.7(3)	C(5)–C(2)–C(3)	124.5(7)
C(1)–Mo(2)–C(7)	129.4(3)	C(6)–C(3)–C(4)	119.8(7)

lassen sich weitgehend mit den $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen korrelieren. Erwartungsgemäss ergeben Va, Vb und Vd jeweils drei Carbonyl-Signale zwischen 235 und 250 ppm. Beim Aufwärmen werden als Folge einer gehinderten Molekülbewegung alle drei CO-Signale austauschverbreitert und fallen schliesslich zusammen. VIId und VIId zeigen neben den Methylcyclopentadienyl- und Dien-Ligand-Signalen je zwei CO-Resonanzen, die mit der Zahl der beobachteten CO-Streckschwingungen im Ein-

klang stehen. Hieraus folgt unmittelbar, dass die CO-Liganden auf der Spiegelebene von VIII d liegen.

Kristall- und Molekülstruktur von $[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_{10})]$

Die genaue Konstitution von $[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_{10})]$ (Vd) wurde mit Hilfe der Röntgen-Strukturanalyse ermittelt. Der Komplex kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2(1)/n$ mit den Zellkonstanten a 868.8(06), b 2501.5(12), c 910.2(03) pm, β 104.22°.

Die zweikernige Verbindung setzt sich aus einem Tricarbonyl- η^5 -methylcyclopentadienyl-molybdän- und einem η^4 -(2,3-Dimethyl-1,3-butadien)- η^5 -methylcyclopentadienyl-molybdän-Fragment zusammen (Fig. 1). Die Koordinationssphäre des $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{CO})_3]$ -Fragments ist verzerrt quasi-tetraedrisch. Der Schwerpunkt des Methylcyclopentadienyl-Rings M(51) bildet mit den drei CO-Liganden Winkel von 125.7(4) (C(7)), 119.8(4) (C(8)) und 119.4(4)° (C(9)) am Mo(1). Untereinander schliessen die CO-Liganden Winkel von 103.7(3) (C(7)–Mo(1)–C(8)), 91.1(3) (C(7)–Mo(1)–C(9)) und 88.0(3)° (C(8)–Mo(1)–C(9)) ein. Die Koordinationssphäre von Mo(2) ist in guter Näherung quasi quadratisch pyramidal mit dem Schwerpunkt des η^5 -Methylcyclopentadienyl-Liganden M(52) an der Spitze und dem η^4 -2,3-Dimethyl-1,3-butadien-Liganden sowie der Mitte der π -gebundenen CO-Gruppe M(77) und dem C-Atom der halbverbrückenden CO-Gruppe C(8) an der Basis.

An Mo(1) sind ein verbrückender, ein halbverbrückender und ein terminaler Carbonyl-Ligand gebunden. Die verbrückende Carbonylgruppe (C(7),O(7)) ist mit einem Bindungswinkel Mo(1)–C(7)–O(7) von 175.7° nahezu linear. Aus den

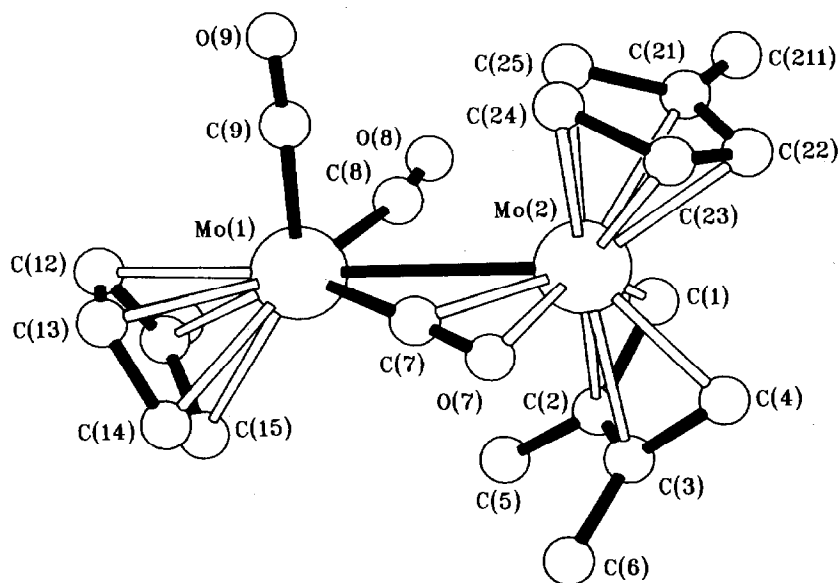


Fig. 1. Molekülstruktur von Dicarbonyl- μ - η^1 : η^2 -carbonyl- η^4 -2,3-dimethyl-1,3-butadien-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (Vd).

Abständen Mo(2)–C(7) 217.7 pm und Mo(2)–O(7) 224.9 pm folgt, dass sowohl C(7) als auch O(7) an Mo(2) koordiniert sind. Va enthält somit einen μ - $\eta^{1:2}$ -Carbonyl-Liganden, der als 4-Elektronen-Donor fungiert. Dieser Bindungstyp ist für Carbonyl-Liganden ungewöhnlich und wurde bislang nur an wenigen homo- und heteronuklearen Komplexen nachgewiesen [21–33]. Der halbverbrückende Carbonyl-Ligand ist mit $163.0(4)^\circ$ deutlich abgewinkelt. Der Abstand Mo(2)–C(8) 284.7(4) pm weist auf eine schwache, bindende Wechselwirkung zu Mo(2) hin, die typisch für halbverbrückende Carbonyl-Liganden ist. Der dritte Carbonyl-Ligand ist praktisch linear und weist keinerlei Besonderheiten auf.

An jedes der beiden Metall-Zentren ist ein η^5 -Methylcyclopentadienyl-Ring koordiniert. Die mittleren Mo(1)–C-Abstände betragen 235.2 pm (Standardabweichung 2.6 pm), die der Mo(2)–C-Abstände 232.1 pm (Standardabweichung 4.6 pm). Die Ringebenen sind von Mo(1) 202.6(8), von Mo(2) 197.5(9) pm entfernt.

Die beiden Methylcyclopentadienyl-Ringe sind angenähert ekliptisch in *trans*-Stellung mit einem Diederwinkel von 37.4° zueinander angeordnet. Der Torsionswinkel M(51)–Mo(1)–Mo(2)–M(52) beträgt 176.2° .

Der η^4 -2,3-Dimethyl-1,3-butadien-Ligand an Mo(2) ist in *o*-Stellung [34] zum Methylcyclopentadienyl-Ring orientiert. Die C–C-Abstände der koordinierten Dien-Einheit zeigen mit C(1)–C(2) 148.1(10), C(2)–C(3) 139.0(4) und C(3)–C(4) 146.7(11) pm eine ausgeprägte lang–kurz–lang Alternanz, die in Richtung eines Metalla-3-cyclopentens geht [35–38]. Mit einem solchen Bindungszustand sind auch die Abstände Mo(2)–C(1) 224.7(5), Mo(2)–C(4) 223.0(5), Mo(2)–C(2) 239.5(7) und Mo(2)–C(3) 235.3(8) pm in Einklang. Dagegen wurde in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{(CH}_3)_5)\text{Mo}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$ für den η^4 -Butadien-Liganden eine kurz–lang–kurz Alternanz der C–C-Bindungsabstände nachgewiesen [39].

Mo(1), Mo(2), C(7) und C(8) spannen eine tetragonale Ebene mit einer gewichteten Standardabweichung von 1.0 pm auf, aus der O(7) um 7.5, O(8) um 4.8 pm abweichen. Die Winkel betragen an den genannten vier Atomen $103.7(3)$, $74.0(3)$, $101.8(3)$ und $80.6(3)^\circ$. Mo(1) und Mo(2) sind 318.9(1) pm voneinander entfernt, was der Mo–Mo-Einfachbindung in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ (323.5(1) pm) entspricht [40,41]. Bemerkenswert klein sind die Winkel, die die Mo(1)–Mo(2)-Bindung mit C(7) und C(8) an Mo(1) bzw. Mo(2) einschliesst.

Diskussion

Die bisherigen Versuche, Tetracarbonyl-di(cyclopentadienyl)-dimolybdän bzw. Hexacarbonyl-di(cyclopentadienyl)-dimolybdän mit offenkettigen Dienen wie 1,3-Butadien, 2-Methyl-1,3-butadien oder 2,3-Dimethyl-1,3-butadien zur Reaktion zu bringen, waren wenig erfolgreich [42,43]. Lediglich bei der thermischen Umsetzung eines *E/Z*-1,3-Pentadien-Gemisches mit Tetracarbonyl-di(cyclopentadienyl)-dimolybdän gelang die Isolierung des Zweikernkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)]$ [42].

Dies zeigt, dass thermische Umsetzungen mitunter den Nachteil haben, dass zwischenzeitlich gebildete Komplexe unter den drastischen Bedingungen wieder zersetzt werden. Dagegen erlaubt die Photolyse von I in Gegenwart von Dienen bei tiefen Temperaturen eine kontrollierte Reaktion der Edukte und eröffnet den Zugang zu mehreren Produkten.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ (I) bzw. II reagiert photochemisch mit den offenkettigen Dienen 1,3-Butadien (IIIa), 2-Methyl-1,3-butadien (IIIb), *E*-1,3-Pentadien (IIIc) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (IIIId) zu jeweils einem einkernigen und zwei zweikernigen Komplexen. Dagegen zeigen die Diene *Z*-1,3-Pentadien (IIIIf), 4-Methyl-1,3-pentadien (IIIg), *E*-2-Methyl-1,3-pentadien (IIIh), 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien (IIIj) und 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien (IIIk) mit I bzw. II keine Reaktion. Wir führen das auf den zunehmenden räumlichen Bedarf dieser Diene zurück, der den Angriff auf eine Koordinationslücke am Molybdän und den Einbau als Ligand vereitelt.

Bei den einkernigen Verbindungen handelt es sich um die recht stabilen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-enyl})]$ -Komplexe IVa–IVd. Da die analogen Cyclopentadienyl-Komplexe sämtlich literaturbekannt sind [35], kann auf eine genauere Beschreibung von IVa–IVd verzichtet werden.

Von besonderem Interesse sind die zweikernigen Molybdän-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_3(\eta^4\text{-dien})]$ (Va–Vd), $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_3(\eta^2\text{-E-1,3-pentadien})]$ (VIc) und $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-dien})]$ (VIIa–VIIId) die als Derivate des bislang nur in der Matrix IR-spektroskopisch nachgewiesenen $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_5]$ [44] bzw. von II aufzufassen sind.

Für Va–Vd findet man IR-spektroskopisch jeweils drei CO-Banden um 1910, 1830 und 1590 cm^{-1} , die für einen verbrückenden und zwei terminale CO-Liganden sprechen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen Signale zweier magnetisch nicht äquivalenter Methylcyclopentadienyl-Ringe und eines η^4 -gebundenen Diens in chiraler Umgebung. Mit den spektroskopischen Befunden und der Zusammensetzung ist eine Konstitution vereinbar, die der von $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO})]$ entspricht. Für diesen Komplex werden anhand der IR-Daten ein als 4 Elektronen-Donator fungierender CO-Brücken-Ligand sowie zwei halbverbrückende CO-Liganden diskutiert [44]. Durch formale Substitution von zwei CO-Liganden durch ein Dien erhält man Va–Vd.

Ein näherer Einblick in die Bindungsverhältnisse und die Stereochemie von Va–Vd gelang erst durch eine Röntgen-Strukturanalyse des 2,3-Dimethyl-1,3-butadien-Komplexes Vd. Danach baut sich Vd aus der 17-Elektronen-Einheit $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_3]$ und der 15-Elektronen-Einheit $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_{10})]$ auf. Die Gesamtzahl von 34-Elektronen in den Valenzschalen der beiden Metallzentren wird durch eine an Mo(1) terminal gebundene Carbonylgruppe, die über die C–O-Bindung an Mo(2) π -koordiniert ist, erreicht. Hierdurch erhält auch das $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_{10})]$ -Fragment formal 17 Elektronen. Mithin ist zwischen den beiden Molybdän-Atomen Mo(1) und Mo(2) eine Metall–Metall-Einfachbindung zu fordern.

Überträgt man die für Va gefundenen Bindungsverhältnisse auf das $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO})]$, so sollte dieses an einem Mo-Atom zwei terminale CO-Liganden besitzen und eine π -Bindung zu der C–O-Bindung eines $\mu\text{-}\eta^{1:2}$ -verbrückenden CO-Liganden ausbilden. Am zweiten Mo-Atom wären ein $\mu\text{-}\eta^{1:2}$ -verbrückender, ein halbverbrückender und ein terminaler CO-Ligand anzunehmen.

Zweikernige homonukleare Komplexe mit $\mu\text{-}\eta^{1:2}$ -Carbonyl-Liganden als 4-Elektronen-Donor kennt man seit einigen Jahren. Es handelt sich um $[\text{Mn}_2(\text{CO})_5(\text{pp})_2]$ -Komplexe mit verbrückenden Diphosphan-Liganden ($\text{pp} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$)

[22–26]. Daneben wurden auch heteronukleare Komplexe mit $\mu\text{-}\eta^{1:2}$ -Carbonyl-Liganden synthetisiert [27–33]. Strukturell ist Va nahe mit $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Nb}(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO})\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ [27] verwandt. Das 15-Elektronen-Fragment $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Nb}\}$ wird an Va durch $\{(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)\}$ ersetzt.

Der $\mu\text{-}\eta^{1:2}$ -Bindungsmodus der Carbonylgruppe in Va–Vd erklärt die zu ungewöhnlich tiefen Wellenzahlen verschobene CO-Absorptionsbande bei 1590 cm^{-1} . Dieser Frequenzbereich ist typisch für $\mu\text{-}\eta^{1:2}$ -CO-Liganden [21]. Auch die Bindungsabstände Mo(1)–C(7), Mo(2)–C(7) und Mo(2)–O(7) können mit entsprechenden Bindungslängen literaturbekannter Verbindungen gut verglichen werden [22–33].

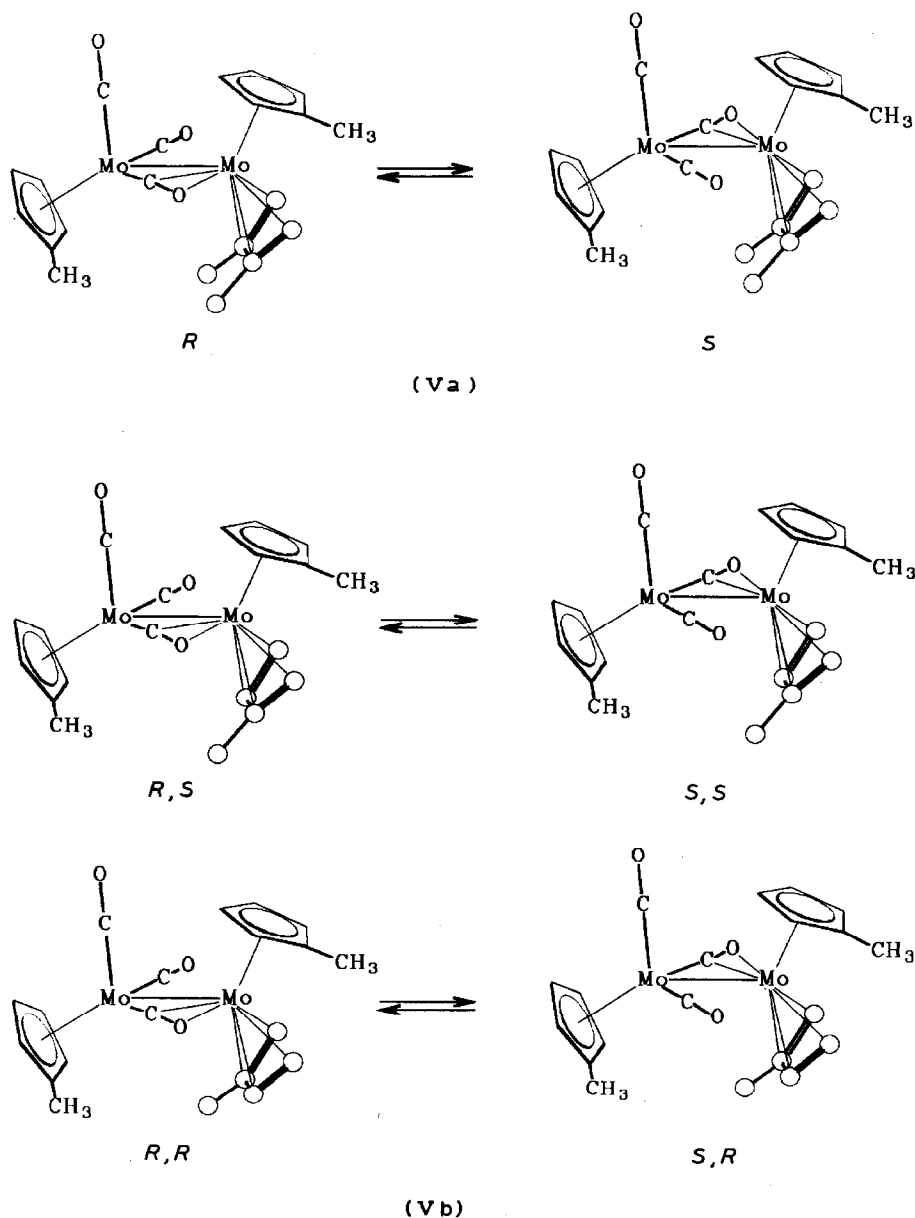
Die Tieftemperatur-NMR-Spektren von Va und Vd entsprechen der Molekülstruktur von Vd im Kristall. Bei Erhöhung der Messtemperatur setzt an Va und Vd eine Verbreiterung der Dien- und Ringprotonen-Signale ein, der schliesslich ein paarweises Zusammenfallen der genannten Signale folgt. Die Methylsignale der beiden η^5 -Methylcyclopentadienyl-Liganden ändern lediglich geringfügig ihre Lage. Die Umwandlung der beiden ABNM-Spinsysteme der Methylcyclopentadienyl-Ringprotonen in AA'BB'-Spinsysteme täuschen in Va und Vb eine Spiegelebene vor. Das ^{13}C -NMR-Spektrum liefert die gleichen Informationen wie die ^1H -NMR-spektroskopischen Befunde, zusätzlich wird eine Verbreiterung und Koaleszenz der drei CO-Signale beobachtet.

Die scheinbare C_s -Symmetrie von Va und Vd bei erhöhten Temperaturen ist auf einen raschen Wechsel der Bindungsfunktionen des $\mu\text{-}\eta^{1:2}$ -CO-, des halbverbrückenden CO- und des terminalen CO-Liganden zurückzuführen, wodurch im zeitlichen Mittel die Chiralität verloren geht. Zu diskutieren ist ein achiraler Übergangszustand mit zwei halbverbrückenden CO-Liganden.

Dagegen kann eine Rotation der Dien-Liganden um eine durch den Schwerpunkt der Dien-Einheit und dem Metall verlaufende Achse, wie sie häufig an Dien-Komplexen beobachtet wird [45–48], die NMR-spektroskopischen Befunde nicht erklären. Da in Va und Vd die Dien-Liganden bei tiefen Temperaturen ausschliesslich in der *o*-Orientierung relativ zum Methylcyclopentadienyl-Ring vorliegen, ist eine *o-u*-Isomerisierung naturgemäss nicht zu beobachten. Somit kann eine Aussage über eine mögliche Rotation des Dien-Liganden nicht getroffen werden. Andererseits kann eine gehinderte Bewegung des Dienliganden über ein Metallacyclopenten-Intermediat [35–38,49] mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da ein Austausch der *E*- und *Z*-ständigen Dienprotonen in 1,4-Stellung nicht beobachtet wird.

Für die Komplexe Vb und Vc mit den unsymmetrischen Dien-Liganden 2-Methyl-1,3-butadien und *E*-1,3-Pentadien, sind Diastereomere denkbar. In den ^1H -NMR-Spektren von Vb beobachtet man bei tiefer Temperatur jedoch lediglich Signale einer Spezies. Temperaturerhöhung führt bei allen Signalen zu wenig ausgeprägten Verbreiterungen, die bei ca. 240 K ein Maximum durchlaufen. Weiterhin werden die Signale mehr oder weniger deutlich verschoben.

Ein solches Verhalten ist typisch für einen thermisch induzierten Übergang zwischen zwei NMR-spektroskopisch unterscheidbaren Formen, von denen eine bei tiefen Temperaturen nur in verschwindend kleiner Population vorliegt. Schliesst man einen Seitenwechsel des Dien-Liganden zum Metall aus und nimmt wie bei Va und Vd einen Funktionswechsel der drei CO-Liganden an, so kann nur *SS* in *RS* bzw. *RR* in *SR* übergeführt werden (Schema 1). Von den beiden diastereomeren Formen ist offenbar nur eine stark begünstigt, die Population der anderen wird erst



Scheme 1.

bei Temperaturerhöhung merklich. Eine sichere Entscheidung, welche Form energetisch begünstigt ist, lässt sich allerdings anhand der Spektren nicht treffen.

Gleiches Verhalten wie Vb zeigt im Prinzip auch Vc. Allerdings beobachtet man in bei Raumtemperatur bereiteten Proben von Vc Signale einer isomeren Verbindung Vlc in vergleichbaren Mengen. Wird dagegen Vc bei niedrigen Temperaturen gelöst, ist Vlc nicht nachzuweisen. Bei Vlc handelt es sich um $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2(\text{CO})_3(\eta^2\text{-E-1,3-pentadien})]$, welches offenbar mit Vc in thermischem

Gleichgewicht steht. Das IR-Spektrum des Gemisches aus Vc und VIc deutet für VIc auf zwei halbverbrückende und einen terminalen Carbonyl-Liganden hin. Zur Erfüllung der 18-Elektronen-Regel ist zwischen beiden Molybdän-Atomen eine Dreifach-Bindung anzunehmen.

VIc stellt aufgrund der Summenformel unter Berücksichtigung der 18-Elektronen-Regel ein Derivat von II mit einem η^2 -Dien-Liganden anstelle eines Carbonyls dar. Für den η^2 -koordinierten *E*-1,3-Pentadien-Liganden in VIc sind zwei Regioisomere denkbar. Zum einen kann das *E*-1,3-Pentadien über C(1), C(2), zum anderen über C(3), C(4) an das Molybdän koordiniert sein. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch lässt sich eindeutig die zweite Möglichkeit ausschliessen. Weiterhin sind, wie bereits für $[(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-1,3-pentadien})]$ nachgewiesen werden konnte [50], *syn*- und *anti*-Isomere aufgrund der Orientierung der freien Propenyl-Gruppe zum η^5 -Methylcyclopentadienyl-Liganden möglich. Die bei tiefen Temperaturen einsetzende ausgeprägte Signalverbreiterung von VIc ist mit einer Verlangsamung der Olefin-Rotation zu erklären.

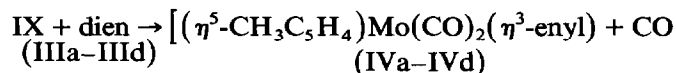
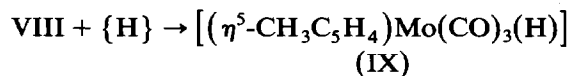
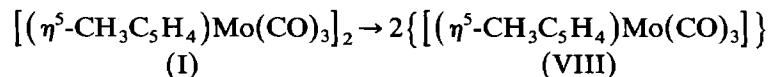
Wird eine Lösung von Vc und VIc 6 h auf 313 K erwärmt, so überwiegt VIc. Ausserdem entstehen der Dicarbonyl-Komplex VIIc sowie $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ (II) und freies *E*-1,3-Pentadien.

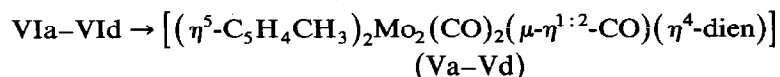
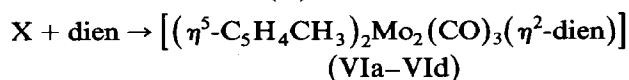
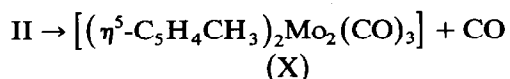
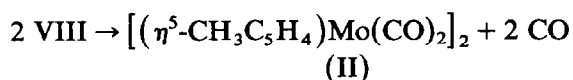
Hinweise, dass VIc das Primärprodukt der photochemischen Umsetzung von II mit *E*-1,3-Pentadien (IIIc) ist, liefern die Ergebnisse der Photoreaktion bei 203 K. Die säulenchromatographische Aufarbeitung bei gleicher Temperatur ergibt eine Fraktion, die nur bei 1905 und 1815 cm^{-1} IR-Banden zeigt. Allerdings liefert diese Fraktion VIc nicht in reiner Form. Das Kristallisat besteht aus einem Gemisch von Vc und VIc sowie Spuren von II.

Längeres Bestrahlen der Reaktionslösungen von I bzw. II und den Dienen IIIa–IIIId, bzw. Erhitzen der Komplexe Va–Vd führt in recht guter Ausbeute zu den um einen CO-Liganden ärmeren Verbindungen VIIa–VIIId mit der allgemeinen Zusammensetzung $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_2(\eta^{2:2}\text{-dien})]$. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren beweisen für VIIa und VIIId C_s -Symmetrie. Die unsymmetrischen Dien-Liganden in VIIb und VIIc lassen keine Spiegelebene mehr zu. Für diese zweikernigen Molybdän-Komplexe ist eine Mo–Mo-Dreifachbindung sowie eine $\eta^{2:2}$ -Dien- und zwei Carbonyl-Brücken zu fordern.

Wie bereits erwähnt, fällt bei der thermischen Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ mit einem *E/Z*-1,3-Pentadien-Gemisch der zu VIc analoge Komplex an. Für das verwandte $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-7,8:9,10-}\eta\text{-bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen})]$ wurde die Molekülstruktur röntgenographisch abgesichert [51].

Die Entstehung der Produkte bei der photochemischen Reaktion von I bzw. II mit den Dienen IIIa–IIIId kann mit den folgenden Reaktionen erklärt werden:





Die Bildung der $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-enyl})]$ -Komplexe IVa–IVd aus $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ (I) mit den Dienen IIIa–IIIId lässt sich über die instabile 17-Elektronenspezies $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_3]$ (VIII) [52–55] erklären. Intermediat VIII kann durch Wasserstoffaufnahme aus dem Lösungsmittel zu $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H})]$ (IX) abreagieren. Hinweise auf die Entstehung von IX bei der Photolyse von I erhält man aus dem IR-Spektrum der Reaktionsmischung von I und den Dienen, wenn die Bestrahlung bei tiefer Temperatur durchgeführt wird. Man beobachtet die CO-Absorptionsbanden eines Tricarbonyl-Komplexes bei 2040 und 1960 cm^{-1} , die sich mit zunehmender Reaktionsdauer wieder zurückbilden. Photochemisch sollte IX mit Dienen unter CO-Abspaltung glatt die η^3 -Enyl-Komplexe IVa–IVd liefern.

Wird I bei tiefer Temperatur bestrahlt, entstehen vorwiegend die η^3 -Enyl-Komplexe IVa–IVd, während die zweikernigen Molybdän-Komplexe nur einen sehr geringen Anteil am Gesamtprodukt ausmachen. Höhere Temperatur bei der Bestrahlung kehrt das Produktverhältnis um. Offenbar besitzt VIII bei niedrigen Temperaturen eine ausreichende Lebensdauer, um durch Aufnahme eines Protons in IX überzugehen.

Photolysiert man I bei 273 K zunächst ohne Reaktionspartner, wird IR-spektroskopisch eine fast quantitative Bildung von II beobachtet. Diese Reaktion wurde bereits an der analogen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]_2$ -Verbindung näher studiert [52–55]. Die Bildung von $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ (II) aus VIII wird durch Verlust eines CO-Liganden und Dimerisierung erklärt [52]. II ist bei der Entstehung der zweikernigen Komplexe Va–Vd und VIIa–VIIId als Schlüsselverbindung anzusehen. UV-Bestrahlung von II führt in Gegenwart von 2-Methyl-1,3-butadien (IIIb) in 25%-iger Ausbeute zu Vb, neben wenig IVb und VIIb.

Die Photoreaktion von II mit den Dienen IIIa–IIIId kann möglicherweise über ein durch CO-Abspaltung entstehendes Intermediat $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_3]$ (X) ablaufen. In dessen Koordinationslücke würde das Dien η^2 -koordiniert werden und könnte sich in Va–Vd umlagern.

Es ist bemerkenswert, dass das bevorzugte Reaktionsprodukt von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ (I) mit Dienen nicht das einfache Derivat von I ist, sondern sich formal vom nur in Matrix stabilen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO})]$ [44] ableitet.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch mit

P_2O_5 oder Natrium/Benzophenon getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Das zur Säulenchromatographie verwendete Aluminiumoxid (Macherey, Nagel & Co) wurde 4 h bei 453 K im HV ausgeheizt, mit 5% stickstoffgesättigtem Wasser desaktiviert und unter Stickstoff aufbewahrt.

Die photochemische Reaktion wurde in einer kühlbaren Bestrahlungsapparatur aus Duranglas durchgeführt. Die Apparatur besteht aus drei koaxialen Kammern. Die innere nimmt eine 150 W Hg-Hochdrucklampe (TQ 150, Original Hanau Heraeus Quarzlampen GmbH) auf, durch die mittlere wird das mit einem Kryostaten (SK 80 D, Lauda) temperierte Kühlmittel (Methanol) gepumpt, die äussere Kammer enthält die Reaktionslösung.

Die NMR-Spektren wurden mit dem FT-NMR-Spektrometer WP 200 der Firma Bruker bei 200 MHz (1H) und 50.28 MHz (^{13}C) aufgenommen. Zur Vermessung der IR-Spektren im Bereich von 2100–1500 cm^{-1} diente das Gitterspektrometer Modell 297 (Perkin–Elmer). Die C-H-Elementaranalysen wurden mit dem Microanalyzer 240 (Perkin–Elmer) durchgeführt.

Die Darstellung von $[(\eta^5-CH_3C_5H_4)Mo(CO)_3]_2$ (I) erfolgte nach Literaturvorschrift [56]. Alle übrigen verwendeten Reagenzien waren handelsübliche Präparate.

(1) Photoreaktion von Hexacarbonyl-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)dimolybdän (I) mit 1,3-Butadien (II)

1.0 g (1.93 mmol) $[(CH_3C_5H_4)Mo(CO)_3]_2$ (I) und ca. 5 ml 1,3-Butadien (II) in 800 ml n-Pentan werden bei 253 K so lange bestrahlt (40–60 min), bis I IR-spektroskopisch nicht mehr nachzuweisen ist. Die Reaktionsmischung wird von den braunen Zersetzungsprodukten durch Filtration befreit, auf ca. 20 ml eingengt und chromatographisch an Aluminiumoxid bei 253 K mit n-Pentan und n-Pentan/Ether-Gemischen als Elutionsmittel aufgetrennt.

1. *Fraktion, Laufmittel n-Pentan.* Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der gelbe, ölige Rückstand bei 353 K an einen Kühlfinger destilliert. η^3 -(Z-2-Buten-1-yl)-dicarbonyl- η^5 -methylcyclopentadienyl-molybdän (Z-IVa) und η^3 -(E-2-Buten-1-yl)-dicarbonyl- η^5 -methylcyclopentadienyl-molybdän (E-IVa) scheiden sich in Form gelber Kristalle ab. Ausbeute 22 mg (2% bezogen auf I). IR: 1952, 1892, 1887 cm^{-1} ; $k = 1488$, $k_i = 50 N m^{-1}$.

2. *Fraktion, Laufmittel n-Pentan.* Die rote Lösung wird im HV eingengt und liefert beim Abkühlen auf 243 K Tetracarbonyl-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (II) in Form roter Kristalle.

3. *Fraktion, Laufmittel n-Pentan/Ether (5/1).* Nach Abziehen des Lösungsmittelgemisches wird η^4 -1,3-Butadien-dicarbonyl- μ - $\eta^{1:2}$ -carbonyl-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (Va) als grünes Pulver erhalten. Umkristallisieren aus n-Pentan liefert hellgrüne Kristalle. Ausbeute 50 mg (5% bezogen auf I). Gef.: C, 46.50; H, 4.15. $C_{19}H_{20}O_3Mo_2$ (488.25) ber.: C, 46.74; H, 4.13%. IR: 1917, 1835, 1590 cm^{-1} .

4. *Fraktion, Laufmittel n-Pentan/Ether (1/1).* Das Solvens wird im HV entfernt und der Rückstand aus n-Pentan umkristallisiert. μ - $\eta^{2:2}$ -1,3-Butadien-dicarbonyl-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (VIIa) fällt als dunkelgrünes Pulver an. Ausbeute 44 mg (5% bezogen auf I). Gef.: C, 46.80; H, 4.32. $C_{18}H_{20}O_2Mo_2$ (460.24) ber.: C, 46.98; H, 4.38%. IR: 1815, 1773 cm^{-1} .

(2) *Umsetzung von Tetracarbonyl-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (II) mit 2-Methyl-1,3-butadien (IIIb)*

Eine Lösung von 1.0 g (1.93 mmol) $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ (I) in 800 ml n-Pentan wird bei 273 K 30 min unter kräftigem Durchleiten von Stickstoff mit UV-Licht solange bestrahlt, bis I praktisch vollständig in $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ (II) umgewandelt ist. Zu der Lösung werden 2 ml 2-Methyl-1,3-butadien (IIIb) zugegeben, danach wird weitere 30 min bei 273 K bestrahlt. Die Reaktionslösung wird eingengt und an Aluminiumoxid chromatographiert.

1. *Fraktion, Laufmittel n-Pentan.* Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand bei 353 K sublimiert. Aus dem Sublimat wird nach Umkristallisation aus n-Pentan gelbes, kristallines Dicarboxyl- η^3 -(2-methyl-2-buten-1-yl)- η^5 -methylcyclopentadienyl-molybdän (IVb) gewonnen. Ausbeute 30 mg (5% bezogen auf I). Gef.: C, 51.9; H, 5.37. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Mo}$ (300.21) ber.: C, 52.01; H, 5.37%. IR: 1952, 1892, 1887 cm^{-1} ; $k = 1488$, $k_i = 50 \text{ N m}^{-1}$.

2. *Fraktion, Laufmittel n-Pentan.* Geringe Mengen eines Gemisches aus I und II.

3. *Fraktion, Laufmittel n-Pentan / Ether (2 / 1).* Nach Entfernen des Lösungsmittelgemisches fällt Dicarboxyl- μ - $\eta^{1:2}$ -carbonyl- η^4 -2-methyl-1,3-butadien-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (Vb) als grünes Pulver an. Ausbeute 240 mg (25% bezogen auf I). Gef.: C, 47.6; H, 4.36. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Mo}_2$ (502.27) ber.: C, 47.83; H, 4.42%. IR: 1915, 1830, 1590 cm^{-1} .

4. *Fraktion, Laufmittel Ether.* Einengen der Lösung und Auskristallisieren führt zu dunkelgrünen Kristallen an Dicarboxyl- μ - $\eta^{2:2}$ -2-methyl-1,3-butadien-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (VIIb). Ausbeute 46 mg (5% bezogen auf I). Gef.: C, 48.0; H, 4.65. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Mo}_2$ (474.26) ber.: C, 48.12; H, 4.68%. IR: 1795, 1770 cm^{-1} .

(3) *Umsetzung von Tetracarbonyl-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (II) mit E-1,3-Pentadien (IIIc)*

1.0 g (1.93 mmol) $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ (I) in 800 ml n-Pentan wird wie unter (2) beschrieben in $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ (II) umgewandelt. Zu der Lösung werden 2 ml E-1,3-Pentadien (IIIc) zugegeben, dann wird weitere 30 min bei 273 K bestrahlt. Die Reaktionslösung wird eingengt und an Aluminiumoxid chromatographiert.

1. *Fraktion, Laufmittel n-Pentan.* Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand bei 353 K sublimiert. Das Sublimat liefert nach Umkristallisation aus n-Pentan gelbes, kristallines Dicarboxyl- η^5 -methylcyclopentadienyl- η^3 -(E-2-penten-1-yl)-molybdän (IVc). Ausbeute 70 mg (6% bezogen auf I). Gef.: C, 51.40; H, 5.20. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Mo}$ (300.21) ber.: C, 52.01; H, 5.37%. IR: 1945, 1874 cm^{-1} ; $k = 1472$, $k_i = 54 \text{ N m}^{-1}$.

2. *Fraktion, Laufmittel n-Pentan.* Gemisch aus I und II.

3. *Fraktion, Laufmittel n-Pentan / Ether (2 / 1).* Nach Entfernen des Lösungsmittelgemisches verbleibt Dicarboxyl- μ - $\eta^{1:2}$ -carbonyl-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)- η^4 -1,3-pentadien-dimolybdän (Vc) als ein grünes Pulver. Ausbeute 20 mg (2% bezogen auf I). Gef.: C, 47.0; H, 4.33. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Mo}_2$ (502.27) ber.: C, 47.83; H, 4.42%. IR: 1905, 1815, 1585 cm^{-1} .

4. *Fraktion, Laufmittel Ether.* Einengen der Lösung und Auskristallisieren führt zu dunkelgrünen Kristallen von Dicarboxyl-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)- μ - $\eta^{2:2}$ -

1,3-pentadien-dimolybdän (VIIc). Ausbeute 5 mg (0.5% bezogen auf I). $C_{19}H_{22}O_2Mo_2$ (474.26) ber.: C, 48.12; H, 4.68%. IR: 1812, 1778 cm^{-1} .

(4) *Umsetzung von Tetracarbonyl-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (II) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (IIIId)*

1.0 g (1.93 mmol) $[(\eta^5-CH_3C_5H_4)Mo(CO)_3]_2$ (I) in 800 ml n-Pentan wird wie unter (2) beschrieben in $(\eta^5-CH_3C_5H_4)Mo(CO)_2]_2$ (II) umgewandelt. Zu der Lösung werden 2 ml 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (IIIId) zugegeben, danach wird weitere 30 min bei 273 K bestrahlt. Die Reaktionslösung wird eingeeengt und an Aluminiumoxid chromatografiert.

1. *Fraktion, Laufmittel n-Pentan.* Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand bei 353 K sublimiert. Das Sublimat liefert nach Umkristallisation aus n-Pentan gelbes, kristallines Dicarbonyl- η^4 -(2,3-dimethyl-2-buten-1-yl)- η^5 -methylcyclopentadienyl-molybdän (IVd). Ausbeute 60 mg (5% bezogen auf I). IR: 1945, 1874 cm^{-1} ; $k = 1472$, $k_i = 54 N m^{-1}$.

2. *Fraktion: n-Pentan.* Geringe Mengen an I und II.

3. *Fraktion: n-Pentan/Ether (2/1).* Nach Entfernen des Lösungsmittelgemisches verbleibt Dicarbonyl- $\mu-\eta^{1:2}$ -carbonyl- η^4 -2,3-dimethyl-1,3-butadien-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (Vd) als ein grünes Pulver. Ausbeute 80 mg (8% bezogen auf I). Gef.: C, 48.0; H, 4.57. $C_{21}H_{24}O_3Mo_2$ (516.30) ber.: C, 48.85; H, 4.69%. IR: 1905, 1815, 1585 cm^{-1} .

4. *Fraktion: Ether.* Einengen der Lösung und Auskristallisieren ergibt dunkelgrünes Dicarbonyl- $\mu-\eta^{1:2}$ -2,3-dimethyl-1,3-butadien-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (VIIId). Ausbeute 28 mg (3% bezogen auf I). Gef.: C, 49.0; H, 4.90. $C_{20}H_{24}O_2Mo_2$ (488.29) ber.: C, 49.20; H, 4.95%. IR: 1795, 1765 cm^{-1} .

(5) *Umsetzung von Hexacarbonyl-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (I) mit 1,3,5-Hexatrien (IIIe)*

Eine Lösung von 1.0 g (1.93 mmol) I und von 1 ml 1,3,5-Hexatrien (IIIe) in 800 ml n-Pentan wird bei 263 K 60 min bestrahlt. Nach Abfiltrieren brauner Zersetzungsprodukte, Einengen der Lösung auf ca. 10 ml und Chromatographieren an Aluminiumoxid erhält man neben wenig II nach mehrmaligem Umkristallisieren Tetracarbonyl- $\mu-\eta^{3:3}$ -E, E-2,5-hexadien-1,4-diyl-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (IVe) als gelbes Pulver. Ausbeute 5 mg (0.5% bezogen auf I). IR: 1950, 1875 cm^{-1} ; $k = 1477$, $k_i = 57 N m^{-1}$.

Röntgenstrukturanalyse von Dicarbonyl- $\mu-\eta^{1:2}$ -carbonyl- η^4 -2,3-dimethyl-1,3-butadien-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (Vd)

$C_{21}H_{24}O_3Mo_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2(1)/n$ mit den Zellkonstanten a 868.8(6), b 2501.5(12), c 910.2(3) pm, α, γ 90, β 104.22°; V 1.9174(33) nm^3 , $Z = 4$, D_{ber} 1.46 $g cm^{-3}$. Die Röntgenintensitäten wurden auf einem CAD4-Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius) im $\omega-2\theta$ -Scan-Betrieb unter Verwendung von monochromatischer $Mo-K_\alpha$ -Strahlung an einem Kristall mit den Dimensionen $0.33 \times 0.18 \times 0.22 mm^3$ bei 293 K gesammelt. Bei den Daten wurde eine empirische Absorptionskorrektur $\mu(Mo-K_\alpha)$ 6.818 cm^{-1} angebracht. Nach der Datenreduktion resultieren 3298 unabhängige Reflexe ($4^\circ \leq 2\theta_{max} \leq 55^\circ$) mit $F_0^2 < 3.0\sigma(F_0^2)$. Die Struktur wurde zu $R = 0.064$, $R_w = 0.057$ verfeinert.

Strukturfaktorenlisten sind auf Wunsch bei den Autoren abrufbar. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegnummer CSD 52785 der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

Dank

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

Literatur

- 1 C.G. Kreiter und W. Lipps, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 191; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 201.
- 2 C.G. Kreiter und W. Lipps, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 973.
- 3 M. Leyendecker und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 249 (1983) C31.
- 4 C.G. Kreiter und M. Leyendecker, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 225.
- 5 K.H. Franzreb und C.G. Kreiter, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1983) 1058.
- 6 K.H. Franzreb und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) 189.
- 7 C.G. Kreiter, K.H. Franzreb, W. Michels und U. Schubert, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 1188.
- 8 C.G. Kreiter, K.H. Franzreb und W.S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 904.
- 9 M.L. Ziegler, H. Haas und R.K. Shelton, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 2454.
- 10 H.E. Sasse und M.L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 392 (1972) 167.
- 11 M. Zöller, H.-E. Sasse und M.L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 425 (1976) 257.
- 12 M. Zöller und M.L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 425 (1976) 265.
- 13 E. Guggolz, F. Oberdorfer und M.L. Ziegler, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 1060.
- 14 L.T. Reynolds und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9 (1958) 86.
- 15 G. Wilkinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 209.
- 16 M.D. Curtis und R. Klingler, *J. Organomet. Chem.*, 161 (1978) 23.
- 17 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 18 M.L.H. Green und P.L.I. Nagy, *Adv. Organomet. Chem.*, 2 (1964) 325.
- 19 H.L. Clarke, *J. Organomet. Chem.*, 80 (1974) 155.
- 20 E.G. Hoffmann, R. Kallweit, G. Schroth, K. Seevogel, W. Stempfle und G. Wilke, *J. Organomet. Chem.*, 97 (1975) 183.
- 21 C.P. Horwitz und D.F. Shriver, *Adv. Organomet. Chem.*, 23 (1984) 219.
- 22 R. Colton, C.J. Commons und B.F. Hoskins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 363.
- 23 C.J. Commons und B.F. Hoskins, *Austr. J. Chem.* 28 (1975) 1663.
- 24 K.G. Caulton und P. Adair, *J. Organomet. Chem.*, 114 (1976) C11.
- 25 J. Marsella und K.G. Caulton, *Organometallics*, 1 (1982) 274.
- 26 T.E. Wolff und L.P. Klemann, *Organometallics*, 1 (1982) 1667.
- 27 A.A. Pasynskii, Yu.V. Skripkin, I.L. Eremenko, V.T. Kalinnikov, G.G. Aleksandrov, V.G. Andrianov und Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 165 (1979) 49.
- 28 P.T. Barger und J.E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.*, 201 (1980) C39.
- 29 B. Longato, J.R. Norton, J.C. Huffmann, J.A. Marsella und K.G. Caulton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 209.
- 30 G.A. Carriedo, D. Hodgson, J.A.K. Howard, K. Marsden, F.G.A. Stone, M.J. Went und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 1006.
- 31 G.M. Dawkins, M. Green, K.A. Mead, J.-Z.-Salaün, F.G.A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 527.
- 32 R.D. Barr, M. Green, J.A.K. Howard, T.B. Marder, I. Moore und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 746.
- 33 M.R. Awang, R.D. Barr, M. Green, J.A.K. Howard, T.B. Marder und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 2009.
- 34 C.G. Kreiter, *Adv. Organomet. Chem.*, 26 (1986) 297.

- 35 J.W. Faller und A.M. Rosan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4858.
- 36 G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeld, W. Dietrich und C. Krüger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6344.
- 37 G. Erker, K. Engel, C. Krüger und An-Pei Chiang, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3311.
- 38 G. Erker, C. Krüger und G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.*, 25 (1985) 1.
- 39 C.G. Kreiter, G. Wendt und W.S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.*, 333 (1987) 47.
- 40 F.C. Wilson und D.P. Shoemaker, *J. Chem. Phys.*, 27 (1957) 809.
- 41 R.D. Adams, D.M. Collins und F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1086.
- 42 M. Griffiths, S.A.R. Knox, R.F.D. Stansfield, F.G.A. Stone, M.J. Winter und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 159.
- 43 M.H. Chisholm, F.A. Cotton, M.W. Extine und L.A. Rankel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 807.
- 44 R.H. Hooker, K.A. Mahmoud und A.J. Rest, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) C25.
- 45 C.G. Kreiter, S. Stüber und L. Wackerle, *J. Organomet. Chem.*, 66 (1974) C49.
- 46 C.G. Kreiter und S. Özkar, *J. Organomet. Chem.*, 152 (1978) C13.
- 47 M. Kotzian, C.G. Kreiter und S. Özkar, *J. Organomet. Chem.*, 229 (1982) 29.
- 48 M. Kotzian, C.G. Kreiter, G. Michael und S. Özkar, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 3637.
- 49 R. Benn und G. Schroth, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1981) 71.
- 50 C.G. Kreiter, W. Michels und M. Wenz, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 1994.
- 51 S.A.R. Knox, R.F.D. Stansfield, F.G.A. Stone, M.J. Winter und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 167.
- 52 M.S. Wrighton und D.S. Ginley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4246.
- 53 J.L. Hughey IV, C.R. Bock und T.J. Meyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4440.
- 54 D.S. Ginley, C.R. Bock und M.S. Wrighton, *Inorg. Chim. Acta*, 23 (1977) 85.
- 55 G.L. Geoffroy und M.S. Wrighton, *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York, 1979.
- 56 R.G. Hayter, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1031.