

Die Photoreaktion von Tricarbonyl-methyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-molybdän mit 1,3-Butadien

Cornelius G. Kreiter*, Gabriele Wendt und William S. Sheldrick

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

(Eingegangen den 24. März 1987)

Abstract

UV irradiation of tricarbonylmethyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienylmolybdenum (I) and 1,3-butadiene (II) at 253 K yields a mixture of four complexes, which can be separated at low temperatures by column chromatography. η^4 -1,3-Butadiene-carbonylmethyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienylmolybdenum (III) is obtained as main product in moderate yield. η^3 -Z-2-Buten-1-yl-dicarbonyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienylmolybdenum (IV), carbonyl- $\eta^{3:2}$ -Z-2-hexen-1-yl-5-on- η^5 -pentamethylcyclopentadienylmolybdenum (V), and tetracarbonyl-bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)dimolybdenum (VI) are only as by-products isolated. III–VI were characterized by IR spectra in the CO region and by ^1H and ^{13}C NMR spectra. The crystal and molecular structure of III was deduced from X-ray diffraction studies.

Zusammenfassung

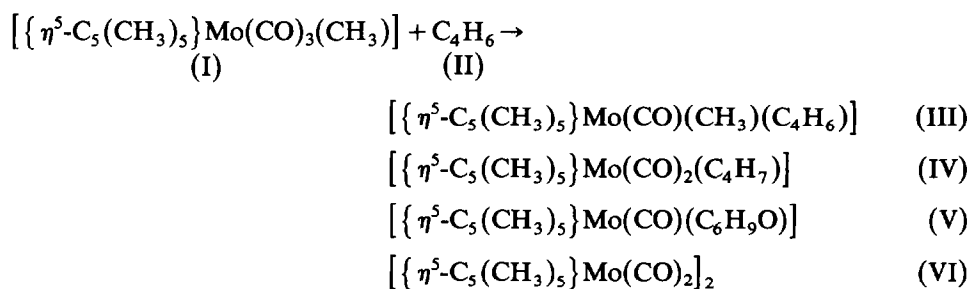
UV-Bestrahlung von Tricarbonyl-methyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-molybdän (I) und 1,3-Butadien (II) bei 253 K ergibt ein Gemisch von vier Komplexen, das durch Säulenchromatographie bei tiefen Temperaturen aufgetrennt wurde. η^4 -1,3-Butadien-carbonyl-methyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-molybdän (III) wird als Hauptprodukt in mässigen Ausbeuten erhalten. Nur als Nebenprodukte werden η^3 -Z-2-Buten-1-yl-dicarbonyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-molybdän (IV), Carbonyl- $\eta^{3:2}$ -2-hexen-1-yl-5-on- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-molybdän (V) und Tetracarbonyl-bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)dimolybdän (VI) isoliert. III–VI wurden durch ihre IR-Spektren im CO-Bereich und durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren charakterisiert. Die Kristall- und Molekülstruktur von III wurde durch eine Röntgen-Strukturanalyse ermittelt.

Einführung

Die Photochemie von Alkyl-Carbonyl-Übergangsmetall-Komplexen eröffnet wegen der Möglichkeit, sowohl die Alkylgruppe als auch Carbonylliganden schonend zu aktivieren, vielfältige präparative Möglichkeiten [1,2]. So können durch photochemische Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3(\text{CH}_3)]$ mit einfachen konjugierten Dienen die quasi-quadratisch pyramidalen Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\eta^4\text{-dien})]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})(\text{CH}_3)(\eta^4\text{-dien})]$ dargestellt werden [3,4]. Dagegen lassen sich die homologen Molybdän-Komplexe durch UV-Bestrahlung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3)]$ und konjugierten Dienen auch bei schonender Aufarbeitung der Reaktionsmischungen nicht erhalten. Leichte Methyl- bzw. Acetyl-Übertragung vom Metall auf den Dien-Liganden liefern als Folgeprodukte η^3 -Enyl- bzw. η^3 - und $\eta^{3:2}$ -Enylketon-Komplexe [4]. Durch Verwendung von Tricarbonylmethyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-molybdän (I) [5,6] sollte die stabilisierende Wirkung des η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden ausgenutzt werden, um auch von Molybdän ungeladene, quasi-quadratisch pyramidale Dien-Komplexe zu erhalten. Im folgenden wird über das photochemische Verhalten von I gegenüber 1,3-Butadien (II) und die Konstitution der erhaltenen Produkte berichtet.

Präparative Ergebnisse

Bestrahlt man eine n-Hexan-Lösung von $[\{\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5\}\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3)]$ (I) bei 253 K in Gegenwart von 1,3-Butadien (III) mit UV-Licht, so treten im IR-Spektrum neue CO-Banden auf, und die der Ausgangsverbindung sind nach einiger Zeit nicht mehr zu beobachten. Das Reaktionsgemisch lässt sich durch Säulenchromatographie mit n-Hexan und Ether an Aluminiumoxid in fünf Fraktionen auftrennen: Die 1. Fraktion enthält nicht umgesetzte Ausgangsverbindung (I). Die 2. Fraktion liefert nach Abziehen des Lösungsmittels am HV einen gelben Rückstand. Nach Sublimation bei 333 K und Kristallisieren aus n-Hexan wird η^3 -(Z-2-Buten-1-yl)dicarbonyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-molybdän (IV) in Form gelber Kristalle erhalten. Aus der 3. Fraktion wird als Hauptprodukt η^4 -1,3-Butadien-carbonyl-methyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-molybdän (III), nach mehrmaliger Umkristallisation aus n-Hexan in Form roter Kristalle isoliert. Tetracarbonyl-bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)dimolybdän (VI) [5,6] bzw. Carbonyl- $\eta^{3:2}$ -(Z-2-hexen-1-yl-5-on)- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-molybdän (V) werden mit n-Hexan/Ether bzw. Ether aus der 4. und 5. Fraktion als rote Kristallpulver gewonnen. Komplex VI ist bereits vor einiger Zeit beschrieben worden, die erhaltenen Messdaten stimmen mit den Literaturangaben überein [5-7].



IR-Spektren

Die IR-Spektren der Komplexe III–VI wurden zwischen 2100 und 1500 cm^{-1} in *n*-Pentanolösung vermessen (s. Experimenteller Teil). Anzahl und Lage der CO-Absorptionsbanden geben Hinweise auf Zahl und Art der CO-Funktionen.

Die Komplexe III und V weisen nur eine einzige CO-Bande, IV zwei Banden im Bereich terminaler CO-Liganden auf. Obwohl aus den NMR-Spektren von V das Vorhandensein einer Acetylgruppe unzweideutig folgt, ist IR-spektroskopisch keine Absorption für die Ketogruppe zu beobachten. Dies wird mit einer π -Koordination der Carbonylfunktion an das Metall gedeutet.

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren der Komplexe III–V wurden bei Raumtemperatur in Benzol-*d*₆ bzw. Chloroform-*d* aufgenommen (Tab. 1). Die fünf Methylgruppen des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden von III ergeben ein intensives Singulett bei δ 1.56 ppm. Ein weiteres Singulett bei δ -0.34 ppm wird einer direkt an das Molybdän gebundenen Methylgruppe zugeordnet. Für den η^4 -1,3-Butadien-Liganden werden zwischen δ -0.43 und 5.50 ppm sechs, durch Spin–Spin-Wechselwirkung aufgespaltene, gleichintensive Signale beobachtet, die alle gegenüber denen des freien Butadiens nach höheren Feldern verschoben sind. Die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der diastereotopen Protonen H(1Z)/H(4Z), H(1E)/H(4E) bzw. H(3)/H(4) zeigen die Chiralität von III an, die durch die vier verschiedenen Liganden am Molybdän ($\{\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\}$, C_4H_6 , CO, CH_3) gegeben ist. Die Signale der Protonen H(2) und H(3) erscheinen bei δ 4.28 und 5.50 ppm und sind weniger stark hochfeldverschoben als die Signale der terminalen Protonen H(1Z)/H(1E) bzw. H(4Z)/H(4E), die zwischen δ -0.43 bis 1.95 ppm absorbieren. Diese unterschiedlichen Änderungen der chemischen Verschiebungen der 1,3-Butadien-Protonen sind typisch für eine η^4 -Koordination [8–12].

In einem η^4 -Dien-Komplex wie III sind *o*- und/oder *u*-Anordnung des Diens relativ zum Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden denkbar [3]. Dien-Protonen in dessen räumlicher Nähe sind infolge des Anisotropieeffektes stärker zu höherem Feld verschoben. Für das *o*-Isomere wäre somit eine zusätzliche Hochfeldverschiebung von H(1Z)/H(4Z) zu erwarten, während im *u*-Isomeren H(2)/H(3) eine zusätzliche Verschiebung nach höheren Feld erfahren sollten [3].

Die ¹H-NMR-spektroskopischen Befunde deuten auf eine *o*-Stellung des 1,3-Butadien-Liganden, was im Einklang mit der röntgenographisch ermittelten Molekülstruktur von III ist.

Die ¹H-NMR-Signale von IV zeigen das Vorliegen von η^3 -Z-2-Buten-1-yl- und η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden an. Somit ist IV, unter Berücksichtigung der beiden CO-Streckschwingungen, als Derivat von η^3 -Allyl-dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-molybdän [13,14] anzusehen.

Komplex V ergibt zwei Singuletts bei δ 1.62 und 1.80 ppm mit den relativen Intensitäten 3/15 und sechs Multipletts jeweils mit der Intensität 1 zwischen δ 1.67 und 2.95 ppm. Diese entsprechen aufgrund ihrer gegenseitigen Spin–Spin-Wechselwirkungen einem η^3 -koordinierten 2-Buten-1,4-diyl-Rest. Als Substituent ist in 4Z-Stellung eine Acetylgruppe zu fordern, der das Singulett bei δ 1.62 zugeordnet wird. Mithin enthält V einen Z-2-Hexen-1-yl-5-on-Liganden. Da V nur eine CO-Streckschwingung für einen Carbonyl-Liganden zeigt, muss das Z-2-Hexen-1-yl-5-on chelatartig als 3 + 2-Elektronendonator an Molybdän koordiniert sein.

Tabelle 1
¹H-NMR-Chemische Verschiebungen (δ (ppm)) und Kopplungskonstanten (Hz) der Komplexe III-V bei 293 K

Komplex	1Z	1E	2	3	4Z	4E	MoCH ₃	C ₅ (CH ₃) ₅
III ^a	-0.34	1.65	4.28	5.50	1.95	0.27	-0.56	1.56
	1.0	7.0	5.65	6.95	8.1	1.0		
IV ^b	1.56	1.99	2.48	2.99	1.09			1.50
	2.5	7.25	7.5	6.5				
	11.0			0.75				
V ^b	2.51	2.12	2.87	1.87	2.95	1.67	1.62	1.80
	3.0	7.5	7.5	6.75	14.25			
	12.0			5.25				

^a Lösungsmittel Benzol-d₆, ^b Chloroform-d₁.

Tabelle 2

¹³C-NMR-chemische Verschiebungen (δ (ppm)) der Komplexe III und V bei 293 K in Benzol-*d*₆

Komplex	1	2	3	4	MoCH ₃	C ₅ (CH ₃) ₅	CO
III	43.49	94.74	110.21	61.22	-7.07	97.21 10.64	251.02
V	38.72	94.27	53.29	34.27	72.35	25.50	72.36 9.73

¹³C-NMR-Spektren

Die ¹³C-NMR-Spektren der Komplexe III und V wurden in Benzol-*d*₆ bei Raumtemperatur aufgenommen (Tab. 2). Die Korrelation der ¹H- und ¹³C-Signale der Verbindungen basiert auf selektiven Protonenentkopplungs-Experimenten.

Das ¹³C-NMR-Spektrum von III zeigt in Benzol-*d*₆ acht Signale, die anhand ihrer Intensitäten, chemischen Verschiebungen und ¹H-¹³C-Kopplungskonstanten den einzelnen C-Atomen sicher zugeordnet werden können. Zu tiefen Feld verschoben, erscheint das Signal eines terminalen CO-Liganden bei δ 251.02 ppm. Die an das Molybdän gebundene Methylgruppe liefert ein Signal bei δ -7.07 ppm. Die Resonanzen der Methylen-C-Atome C(1) und C(4) des η^4 -1,3-Butadien-Liganden werden bei δ 43.49 und 61.22 ppm, die der Methin-C-Atome C(2) und C(3) bei δ 94.74 und 110.21 ppm beobachtet. Die beiden restlichen Signale entsprechen dem η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Ring.

Komplex V zeigt für den η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden zwei Signale bei δ 9.73 (Methylgruppen) und 72.36 ppm (Ring-C-Atome) und ein Signal eines terminalen CO-Liganden. Weiterhin erscheinen sechs Resonanzen für den metallkoordinierten Z-2-Hexen-1-yl-5-on-Liganden zwischen 25 und 95 ppm. Bei 72.36 ppm wird das Signal eines quartären C-Atoms beobachtet. Wir ordnen es der Ketogruppe in 5-Stellung zu. Die ungewöhnlich starke Hochfeldverschiebung, üblicherweise erscheinen Ketosignale im Bereich von 180–220 ppm [15], wird mit einer π -Bindung der Ketogruppe an das Molybdän-Atom erklärt. Eine Bindung der Ketogruppe über ein freies Elektronenpaar am Sauerstoff kann ausgeschlossen werden. Die ¹³C-NMR-Daten stützen zusätzlich die Annahme eines $\eta^{3:2}$ -Z-2-Hexen-1-yl-5-on-Chelatligand in V.

Molekülstruktur von $\{ \{ \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5 \} \text{Mo}(\text{CO})(\text{CH}_3)(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6) \}$ (III)

η^4 -1,3-Butadien-carbonyl-methyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-molybdän (III) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pna*2₁ mit den Zellkonstanten *a* 8.742(2), *b* 12.714(3), *c* 13.787(3) Å; *V* 1532(1) Å³; *Z* = 4. Die Struktur wurde durch Patterson- und Differenzsynthese gelöst und zu *R* = 0.048, *R*_w = 0.048 verfeinert. Die gefundenen Ortskoordinaten sind in Tab. 3, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in Tab. 4 zusammengefasst, die Molekülstruktur ist in Fig. 1 abgebildet.

Die auf IR-, NMR- und elementaranalytischen Befunden basierenden Aussagen über III werden durch die Molekülstruktur bestätigt. Der Schwerpunkt des η^5 -Pentamethylcyclopentadienylringes (M(5)), die C-Atome von Methylgruppe und CO-Ligand sowie die Mittelpunkte der Bindungen zwischen C(1) und C(2) (M(12)) bzw. zwischen C(3) und C(4) (M(34)) des η^4 -Butadien-Liganden ergeben eine verzerrt

Tabelle 3

Lageparameter der Nichtwasserstoff-Atome von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{(CH}_3)_5)\text{Mo(CO)(CH}_3)(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$ (III) mit isotropen Temperaturfaktoren (\AA^2)

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{eq}
Mo	0.0934(1)	-0.0059(1)	0.0000(0)	35(1)
O(5)	-0.1451(11)	0.0887(8)	0.1469(9)	89(7)
C(1)	0.1235(19)	-0.1420(15)	0.1114(15)	65(10)
C(2)	-0.0168(30)	-0.1486(14)	0.0631(14)	145(18)
C(3)	-0.0253(11)	-0.1632(9)	-0.0454(12)	51(6)
C(4)	0.1130(22)	-0.1540(14)	-0.0954(11)	66(10)
C(5)	-0.0653(23)	0.0423(19)	0.1015(16)	60(9)
C(6)	-0.0861(21)	0.0528(15)	-0.1025(15)	55(10)
C(11)	0.3452(16)	0.0246(12)	-0.0434(10)	32(5)
C(12)	0.2485(16)	0.1056(10)	-0.0827(8)	60(10)
C(13)	0.1878(7)	0.1597(4)	0.0003(10)	42(4)
C(14)	0.2523(13)	0.1096(8)	0.0846(8)	31(6)
C(15)	0.3530(20)	0.0238(12)	0.0604(11)	51(8)
C(21)	0.4453(20)	-0.0432(16)	-0.1072(14)	59(9)
C(22)	0.2365(17)	0.1378(15)	-0.1884(9)	55(8)
C(23)	0.0974(10)	0.2601(5)	0.0082(19)	65(6)
C(24)	0.2275(25)	0.1549(17)	0.1853(9)	91(13)
C(25)	0.4547(26)	-0.0401(15)	0.1268(15)	85(11)

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{(CH}_3)_5)\text{Mo(CO)(CH}_3)(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$ (III) ^a

Mo(1)–C(1)	232.9(15)	C(5)–O(5)	110.8(22)
Mo(1)–C(2)	223.1(18)	C(11)–C(12)	143.8(18)
Mo(1)–C(3)	233.8(10)	C(12)–C(13)	143.7(13)
Mo(1)–C(4)	230.3(13)	C(13)–C(14)	144.0(12)
Mo(1)–C(5)	206.4(20)	C(14)–C(15)	144.1(19)
Mo(1)–C(6)	224.0(18)	C(15)–C(11)	143.3(15)
Mo(1)–C(11)	231.4(16)	C(11)–C(21)	151.1(21)
Mo(1)–C(12)	226.9(12)	C(12)–C(22)	151.7(13)
Mo(1)–C(13)	226.1(05)	C(13)–C(23)	150.5(9)
Mo(1)–C(14)	233.4(10)	C(14)–C(24)	151.9(14)
Mo(1)–C(15)	244.7(19)	C(15)–C(25)	151.3(25)
C(1)–C(2)	139.8(33)		
C(2)–C(3)	150.9(17)		
C(3)–C(4)	139.7(13)		
Mo(1)–C(5)–O(5)	164.8(28)	M(5)–Mo(1)–M(12)	126.3
C(1)–C(2)–C(3)	121.5(27)	M(5)–Mo(1)–M(34)	132.9
C(2)–C(3)–C(4)	115.9(21)	M(5)–Mo(1)–C(5)	110.8
C(11)–C(12)–C(13)	105.1(16)	M(5)–Mo(1)–C(6)	113.1
C(12)–C(13)–C(14)	106.6(13)	M(12)–Mo(1)–M(34)	59.7
C(13)–C(14)–C(15)	112.8(16)	M(12)–Mo(1)–C(5)	76.0
C(14)–C(15)–C(11)	101.4(19)	M(12)–Mo(1)–C(6)	120.6
C(15)–C(11)–C(12)	114.2(20)	M(34)–Mo(1)–C(5)	115.2
C(5)–Mo(1)–C(6)	81.8(12)	M(34)–Mo(1)–C(6)	83.0

^a M(12) = Mitte C(1)–C(2); M(34) = Mitte C(3)–C(4); M(5) = Schwerpunkt C(11)–C(15).

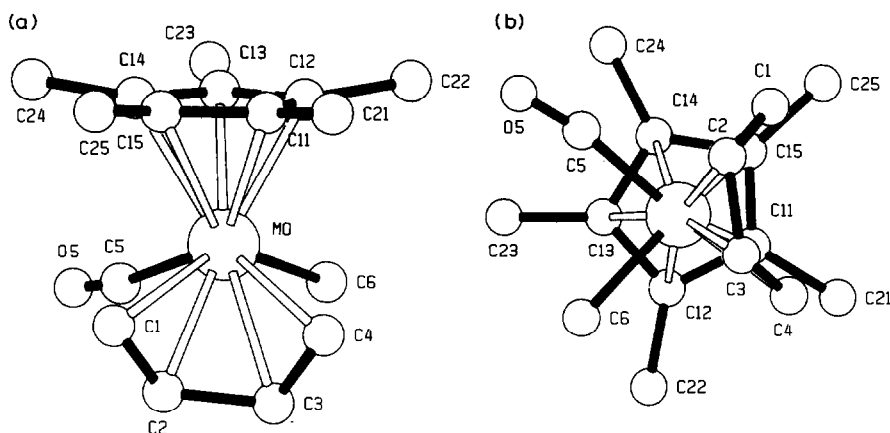


Fig. 1. Molekülstruktur von η^4 -1,3-Butadien-carbonyl-methyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-molybdän (III). (a) Seitliche Ansicht. (b) Projektion senkrecht zum η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden.

quadratisch pyramidale Koordinationssphäre am Molybdän. Drei der Methylgruppen des η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Ringes stehen zu der Mo-Methylgruppe und dem CO-Ligand auf Lücke, zwei sind zum η^4 -Butadien-Liganden ekliptisch angeordnet. Praktisch eben ist der η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Ring, seine Mo-C-Bindungsabstände liegen im üblichen Bereich koordinierter Cyclopentadienyl-Liganden. Die fünf Methylgruppen sind um durchschnittlich 7° aus der Ebene des Ringes nach aussen hin abgewinkelt. Für Molybdän-Komplexe weist der Carbonyl-Ligand einen relativ langen Mo(1)-C(5)-Abstand (206.4(20) pm) und kurzen C(5)-O(5)-Abstand (110.7(22) pm) auf, der auf einen wenig ausgeprägten π -Rückbindungsanteil hindeutet. Mit $164.8(20)^\circ$ weicht die Carbonylgruppe (Mo(1)-C(5)-O(5)) deutlich von der Linearität ab. Der η^4 -1,3-Butadien-Ligand ist zum η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Ring in *o*-Stellung angeordnet. Keine Besonderheiten weisen die Mo-C-Abstände des η^4 -1,3-Butadien-Liganden (232.9(15), 223.1(18), 233.8(10), 230.3(15) pm) und der Methylgruppe (223.5(19)) auf. Innerhalb des η^4 -1,3-Butadien-Liganden alternieren die C-C-Bindungsabstände mit 139.8(33), 150.9(18) und 139.7(23) pm, d. h. kurz-lang-kurz, was insgesamt auf eine schwache Koordination weist.

Diskussion

Die photochemische Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3)]$ (I) mit 1,3-Butadien (II) unterscheidet sich deutlich sowohl von der von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3)]$ (VII) [4,16] als auch von der von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3(\text{CH}_3)]$ (XII) [3,4,16] mit konjugierten Dienen.

Der Molybdän-Komplex VII ergibt mit 1,3-Butadien nach der Bestrahlung und thermischen Behandlung des Reaktionsgemisches $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Komplexe mit η^3 -3-Penten-2-yl- (VIII), η^3 -Z-2-Hexen-1-yl-5-on- (IX) und η^3 -ZE-3-Hexen-2-yl-

werden. Da die Röntgen-Strukturanalysen von III wie bei anderen, mit III strukturell verwandten η^4 -Dien-Komplexen wie $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CH}_3)_2(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5\text{CH}_3)]$ [17], $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{Cl})\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5\text{CH}_3)]$ [18], $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ [PF₆] [19,20] und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$ [PF₆] [21] zeigen, dass der η^4 -Dien-Ligand die *o*-Form einnimmt, kann auf eine Bevorzugung dieser Anordnung auch in Lösung geschlossen werden.

Auch für IV und V sind *o*- und *u*-Formen denkbar [13], doch liefern die NMR- und IR-Spektren keinen Hinweis auf das Vorliegen von Stereoisomeren in vergleichbaren Populationen. Das Substitutionsmuster der Enylgruppierungen folgt aus den vicinalen ¹H-¹H-Kopplungskonstanten (Tab. 1). Sowohl IV als auch V enthalten in 3Z-Stellung substituierte Enylsysteme.

Prinzipiell sind für die Koordination der Ketofunktion des Z-2-Hexen-1-yl-5-on-Liganden in V zwei Möglichkeiten denkbar, für die bereits Beispiele bekannt sind: (A) Koordination über ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffatoms wie in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\eta^{3:n}\text{-enylketon})][\text{PF}_6]$ [22]. (B) π -Koordination der C=O-Doppelbindung wie in $[\text{Mo}(\eta^4\text{-CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_2)_3]$ [23]. Zwischen A und B kann anhand der ¹³C-NMR-chemischen Verschiebung des Keto-Kohlenstoffatoms unterschieden werden. Eine Koordination des Typs A sollte nur zu einer kleinen Änderung der chemischen Verschiebung der Ketogruppe führen, während eine π -Koordination (B) eine signifikante Hochfeld-Verschiebung zur Folge haben sollte. Da im ¹³C-NMR-Spektrum von V eine sehr starke Hochfeld-Verschiebung für das Keto-C-Atom beobachtet wird, ist V mit ziemlicher Sicherheit als $\eta^{3:2}$ -Z-2-Hexen-1-yl-5-on-Komplex anzusehen. Genauere Aussagen über die sterischen Gegebenheiten des Z-2-Hexen-1-yl-5-on-Liganden in V können jedoch anhand der vorliegenden spektroskopischen Daten nicht gemacht werden.

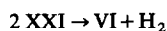
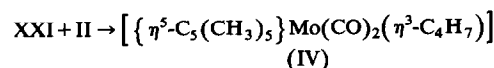
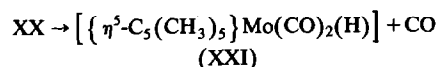
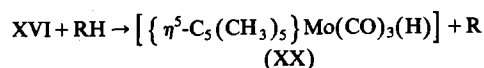
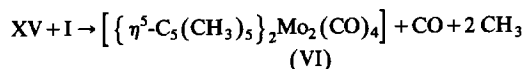
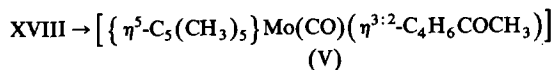
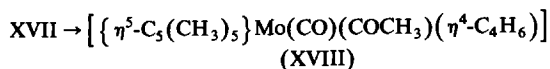
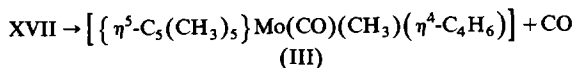
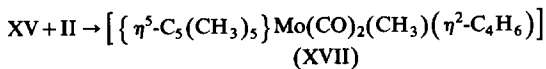
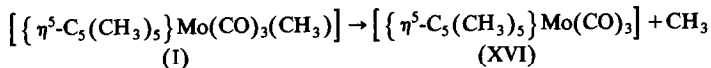
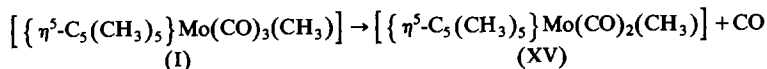
Für $[(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3)]$ (I) sind entsprechend $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3(\text{CH}_3)]$ (M = Cr, Mo, W), deren photochemisches Verhalten eingehend untersucht wurde [1,2,24–32] zwei Photoprodukte in Erwägung zu ziehen (Schema 1). Durch CO-Eliminierung resultiert die 16-Elektronen-Spezies $[(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)]$ (XV). Ferner könnte als Folge einer Homolyse der Mo-CH₃-Bindung die 17-Elektronen-Spezies $[(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$ (XVI) diskutiert werden, die jedoch weniger wahrscheinlich ist [28–32].

Das Intermediat XV kann rasch mit 1,3-Butadien zu $[(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)]$ (XVII) und unter weiterer photoinduzierter CO-Abspaltung zu III abreagieren. Insertion von CO in die Mo-CH₃-Bindung ergibt das nicht isolierbare $[(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$ (XVIII), welches sich durch Folgeinsertion des Diens in die Mo-COCH₃-Bindung in den $\eta^{3:2}$ -Enylketon-Komplex V umlagert.

Für die Richtigkeit des von uns angenommenen Reaktionsweges zu III und V sprechen die von uns isolierten Komplexe $[(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-dien})]$ [33] und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\eta^4\text{-dien})]$ [3,4], die den postulierten Zwischenverbindungen XVII und XVIII entsprechen.

η^2 -Dien-Komplexe des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2(\text{R})(\eta^2\text{-dien})]$ spalten einerseits photochemisch CO ab, andererseits insertieren sie CO in die M-R-Bindung. Welche der beiden Möglichkeiten im Einzelfall bevorzugt wird, hängt offenbar entscheidend sowohl vom Zentralmetall, als auch von den anderen Liganden ab. So ist $[(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-dien})]$ zwar gegen eine CO-Insertion stabil, verliert jedoch bei fortgesetzter UV-Bestrahlung CO und geht in $[(\eta^{5:1}\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})(\eta^4\text{-$

Schema 1



dien)] über [33]. Dagegen scheint das korrespondierende $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)(\eta^2\text{-dien})]$ sowohl leicht CO zu verlieren und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})(\text{CH}_3)(\eta^4\text{-dien})]$ zu bilden, als auch sich durch CO-Insertion zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\eta^4\text{-dien})]$ stabilisieren zu können [3,4].

Aufgrund der Produktverteilung der Reaktion von I mit II drängt sich der Schluss auf, dass das Intermediat XVII bevorzugt CO verliert und die CO-Insertion zu XVIII dagegen nur eine Nebenreaktion ist.

Die Bildung von VI könnte ähnlich wie die von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]_2$ aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3(\text{CH}_3)]$ [28] über das koordinativ ungesättigte Intermediat XV durch Dimerisierung und nachfolgender Methyl- und CO-Abspaltung erfolgen.

Schwieriger ist die Bildung von IV zu deuten. Diese wäre über den Hydrido-Komplex $[\left\{ \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5 \right\} \text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H})]$ (XX) denkbar, der seinerseits aus XVI, durch Wasserstoff-Aufnahme aus dem Lösungsmittel, entstehen könnte. Photochemisch sollte XX unter CO-Verlust $[\left\{ \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5 \right\} \text{Mo}(\text{CO})_2(\text{H})]$ (XXI) ergeben, das mit II zu dem η^3 -Z-2-Buten-1-yl-Komplex IV abreagieren könnte. Schliesslich würde XXI auch unter Abspaltung von Wasserstoff VI liefern.

Unsere Versuche zeigen, dass das photochemische Verhalten von Übergangsmetall-Komplexen, die CO-Liganden und σ -gebundene Alkylreste tragen, gegen konjugierten Dienen recht variabel sein kann und sowohl vom Zentralmetall als auch von der Art der Liganden beeinflusst wird.

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 GmbH & Co. KG) wurde 4 h bei 453 K im HV ausgeheizt, mit 5% stickstoffgesättigtem Wasser deaktiviert und unter Stickstoff aufbewahrt.

Die photochemische Reaktion wurde in einer kühlbaren Bestrahlungsapparatur aus Duranglas durchgeführt. Die Apparatur besteht aus drei coaxialen 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 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 Microanalyser 240 (Perkin-Elmer) durchgeführt.

Die Darstellung von $[\{\eta^5-C_5(CH_3)_5\}Mo(CO)_3CH_3]$ (I) erfolgte nach Literaturvorschrift [5]. Alle übrigen zur Reaktion verwendeten Reagenzien waren handelsübliche Präparate.

Photochemische Umsetzung von Tricarbonyl-methyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-molybdän (I) mit 1,3-Butadien (II)

Zu einer Lösung von 430 mg (1.30 mmol) Tricarbonyl-methyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-molybdän (I) in 50 ml n-Hexan werden ca. 25 ml 1,3-Butadien einkondensiert und diese bei 263 K 20 min unter Durchleiten von Stickstoff bestrahlt, bis die Ausgangsverbindung nahezu vollständig abreagiert hat. Nach Abfiltrieren schwerlöslicher Zersetzungsprodukte über Filterflocken und Einengen der Reaktionslösung auf ca. 10 ml erfolgt eine Auftrennung bei 273 K durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid mit n-Hexan und Ether als Laufmittel.

1. Fraktion (n-Hexan): nicht umgesetzte Ausgangsverbindung I.
2. Fraktion (n-Hexan): Nach Abziehen des Lösungsmittels am HV verbleibt ein gelber Rückstand. Sublimation bei 333 K und Auskristallisieren aus n-Hexan liefert η^3 -(Z-2-Buten-1-yl)-dicarbonyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-molybdän (IV) in Form gelber Kristalle. Ausbeute 13 mg (3% bez. auf I). Gef.: C, 56.8; H, 6.4. $C_{16}H_{22}O_2Mo$ (342.29) ber.: C, 56.14; H, 6.48%. IR: 1944s, 1867s cm^{-1} .
3. Fraktion (n-Hexan): Nach Einengen der roten Lösung und mehrmaliger Umkristallisation erhält man rote Kristalle von η^4 -1,3-Butadien-carbonyl-methyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-molybdän (III). Ausbeute 42 mg (10% bez. auf I). Gef.: C, 58.0; H, 7.01. $C_{16}H_{24}OMo$ (328.31) ber.: C, 58.54; H, 7.37%. IR: 1925s cm^{-1} .
4. Fraktion (n-Hexan/Ether): Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisiert Tetracarbonyl-bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)dimolybdän (VI) als dunkelrotes Pulver aus. Ausbeute 8 mg (1% bez. auf I). Gef.: C, 50.2; H, 5.20. $C_{24}H_{30}O_4Mo_2$ (574.38) ber.: C, 50.19; H, 5.27%.
5. Fraktion (Ether): Nach Entfernen des Elutionsmittels resultiert Carbonyl- η^3 :2-

(2-hexen-1-yl-5-on)- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-molybdän (V) als rotes Öl. Ausbeute 19 mg (4% bez. auf I). Infolge leichter Zersetzung war die Durchführung einer C,H-Elementaranalyse nicht möglich. $C_{17}H_{24}O_2Mo$ (356.32) ber.: C, 57.31; H, 6.79%. IR: 1915 s cm^{-1} .

Röntgenstrukturanalyse von η^4 -1,3-Butadien-carbonyl-methyl- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-molybdän (III)

$C_{16}H_{24}OMo$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pna2_1$ mit a 874.2(2), b 1271.4(3), c 1378.7(3) pm, $Z = 4$, D_{ber} 1.42 g cm^{-3} . Die Röntgenintensitäten wurden auf einem CAD4-Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius) im ω -Betrieb unter Verwendung von monochromatischer Mo- K_{α} -Strahlung an einem Kristall mit den Dimensionen $0.26 \times 0.24 \times 0.12\text{ mm}^3$ bei 293 K gesammelt. Bei den Daten wurde eine empirische Absorptionskorrektur $\mu(\text{Mo-}K_{\alpha})$ 8.2 cm^{-1} angebracht. Nach der Datenreduktion resultieren 1830 unabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$) mit $F_0^2 < 2.0\sigma(F_0^2)$. Die Struktur wurde zu $R = 0.048$, $R_w = 0.048$ verfeinert.

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 Hinterlegnummer CSD 52423 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 H.G. Alt, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 752.
- 2 D.B. Pourreau und G.L. Geoffroy, *Adv. Organomet. Chem.*, 24 (1985) 249.
- 3 C.G. Kreiter, K. Nist und J. Kögler, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 599.
- 4 K. Nist, Dissertation Universität Kaiserslautern, 1984.
- 5 R.B. King und M.B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.*, 8 (1967) 287.
- 6 R.B. King und A. Efraty, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3773.
- 7 D.S. Ginley, C.R. Bock und M.S. Wrighton, *Inorg. Chim. Acta*, 23 (1977) 85.
- 8 C.G. Kreiter und S. Özkar, *J. Organomet. Chem.*, 152 (1978) C13.
- 9 M. Kotzian, C.G. Kreiter und S. Özkar, *J. Organomet. Chem.*, 229 (1982) 29.
- 10 M. Kotzian, C.G. Kreiter, G. Michael und S. Özkar, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 3637.
- 11 C.G. Kreiter, M. Kotzian, U. Schubert, R. Bau und M.A. Bruck, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1553.
- 12 M. Kotzian und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 295.
- 13 H.L. Clarke, *J. Organomet. Chem.*, 80 (1974) 155.
- 14 M. Cousins und M.L.H. Green, *J. Organomet. Chem.*, 3 (1965) 421.
- 15 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973.
- 16 C.G. Kreiter, *Adv. Organomet. Chem.*, 26 (1986) 297.
- 17 N.W. Alcock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1965) 177.
- 18 E. Cannillo und K. Prout, *Acta Cryst.*, B33 (1977) 3916.
- 19 J.A. Segal, M.L.H. Green, J.-C. Daran und K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 766 (1976).
- 20 K. Prout und J.-C. Daran, *Acta Cryst.*, B33 (1977) 2303.
- 21 M.L.H. Green, J. Knight und J.A. Segal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2189 (1977).
- 22 P. Powell, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 205.
- 23 R.B. King, *J. Organomet. Chem.*, 8 (1967) 139.
- 24 M.D. Rausch, T.E. Gismondi, H.G. Alt und J.A. Schwärzle, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 998.

- 25 H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 124 (1977) 167.
- 26 R.G. Severson und A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) 173.
- 27 E. Samuel, R.D. Rausch, T.E. Gismondi, E.A. Mintz und C. Giannotti, *J. Organomet. Chem.*, 172 (1979) 309.
- 28 D.R. Tyler, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1257.
- 29 R.J. Kazlauskas und M.S. Wrighton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1982) 1727.
- 30 R.J. Kazlauskas und M.S. Wrighton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6005.
- 31 B. Klein, R.J. Kazlauskas und M.S. Wrighton, *Organometallics*, 1 (1982) 1338.
- 32 K.A. Mahmoud, A.J. Rest, H.G. Alt, M.E. Eichner und B.M. Jansen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 175, 187.
- 33 C.G. Kreiter, W. Michels und M. Wenz, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 1994.