

Preliminary communication

TETRACYCLOPENTADIENYL-DICARBONYL-MOLYBDÄN, EINE NEUE VERBINDUNG MIT EINEM π - UND 3 σ -GEBUNDENEN FÜNFRINGEN

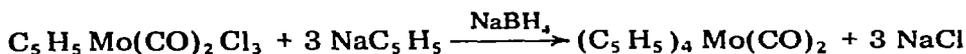
HENRI BRUNNER und RAINER LUKAS

Chemisches Institut der Universität, 84 Regensburg, Universitätsstrasse 31 (Deutschland)
 (Eingegangen den 14. Februar 1975)

Summary

The synthesis of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_3$ is described, the $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ rings of which do not undergo rapid 1,2-shifts.

Bei der Umsetzung von MoCl_5 mit NaC_5H_5 entsteht $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$. Ein Zusatz von NaBH_4 verbessert die Ausbeute [1]. Diese Methode eignet sich nicht zur Darstellung von Mo-Verbindungen mit 2 verschiedenen Fünfringen. Dazu bietet sich die Einführung eines Fünfrings in einen Komplex an, der bereits einen anderen Fünfring enthält. Wir untersuchten in diesem Zusammenhang zunächst die Reaktion von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cl}_3$ [2,3] mit NaC_5H_5 . Dabei erhielten wir statt der erwarteten Abspaltung der Carbonyl- und Chlorliganden unter Bildung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$ eine rote, chlorfreie Verbindung, deren IR-Spektrum noch 2 CO-Banden aufwies. Diese Verbindung lässt sich mit NaBH_4 in einer Gesamtausbeute von 30 % in das gelbe, flüchtige $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Mo}(\text{CO})_2$ überführen, das auch bei gleichzeitiger Einwirkung von NaC_5H_5 und NaBH_4 auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cl}_3$ in 10 % Ausbeute entsteht.



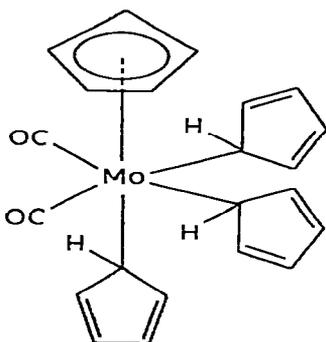
Das IR-Spektrum einer THF-Lösung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Mo}(\text{CO})_2$ weist im $\nu(\text{CO})$ -Bereich bei 1945 und 1870 cm^{-1} zwei sehr starke Banden vergleichbarer Intensität auf, die gegenüber denen von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cl}_3$ nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind. Im KBr-Spektrum ist die zweite $\nu(\text{CO})$ -Bande aufgespalten. Im Massenspektrum beobachtet man neben dem Molekulation $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Mo}(\text{CO})_2^+$ (m/e 414) die durch sukzessive Abspaltung der CO-Liganden entstehenden Fragmente $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Mo}(\text{CO})^+$ (m/e 386) und $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Mo}^+$ (m/e 358).

Das 100 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Mo}(\text{CO})_2$ in Toluol- d_8 enthält das scharfe Singulett eines π -Cyclopentadienyl-Liganden bei

τ 5.41 ppm. Daneben treten vier sehr stark verbreiterte Multipletts auf, deren Mittelpunkte bei τ 4.0, 6.1, 6.7 und 7.6 ppm liegen. Sie sind den 2 Typen von σ -gebundenen Cyclopentadienylringen, *trans* zu CO bzw. *trans* zu (h^5 -C₅H₅), zuzuordnen. Das Verhältnis der Gesamtintensität der vier Multipletts der σ -gebundenen C₅H₅-Liganden zur Intensität des π -Cyclopentadienyl-Singulets beträgt 3/1.

Aufgrund der analytischen und spektroskopischen Eigenschaften wird für (C₅H₅)₄Mo(CO)₂ eine Struktur mit einem π -gebundenen und 3 σ -gebundenen Cyclopentadienyl-Ringen vorgeschlagen, in der die beiden Carbonylgruppen und der π -gebundene Fünfring zueinander *cis*-ständig sind. Damit erreicht das Molybdänatom in (C₅H₅)₄Mo(CO)₂ ebenso Edelgaskonfiguration wie in (C₅H₅)₄Mo [4,5], das zwei π - und zwei σ -gebundene Ringe enthält. Der Austausch der 3 Halogene in (h^5 -C₅H₅)Mo(CO)₂Hal₃ durch andere Liganden wurde bisher nur für das Cyanidion beschrieben [6].

Die Komplexe mit sowohl π - als auch σ -gebundenen Fünfringen lassen sich hinsichtlich ihres D-NMR-Verhaltens in 2 Gruppen einteilen. Während



in den Verbindungen (h^5 -C₅H₅)₂Mo(NO)(h^1 -C₅H₅) [5], (h^5 -C₅H₅)₂Ti(h^1 -C₅H₅)₂ [7,8] alle Fünfringe bei höheren Temperaturen NMR-spektroskopisch äquivalent sind, unterbleibt ein h^1 -C₅H₅/ h^5 -C₅H₅-Austausch in den Verbindungen (h^5 -C₅H₅)Fe(CO)₂(h^1 -C₅H₅) [9] und (h^5 -C₅H₅)₂Mo(h^1 -C₅H₅)₂ [5], denen nun auch das neue (h^5 -C₅H₅)Mo(CO)₂(h^1 -C₅H₅)₃ zuzurechnen ist.

Die Protonen von Übergangsmetall- σ -Cyclopentadienyl-Verbindungen sind bei Raumtemperatur infolge rascher 1,2-Verschiebung des Metalls magnetisch äquivalent und ergeben nur ein scharfes ¹H-NMR-Signal [7]. Die Umlagerung kann in einigen Fällen durch Abkühlen so weit verlangsamt werden, dass eine Aufspaltung des Signals eintritt, in anderen Fällen ist sie bis zu den tiefsten erreichten Temperature rasch. Abweichend hierzu ist die 1,2-Verschiebung innerhalb der (h^1 -C₅H₅)-Reste von (C₅H₅)₄Mo(CO)₂ vermutlich wegen sterischer Hinderung so langsam, dass weder bei Raumtemperatur noch bei höheren Temperaturen eine Koaleszenz der verschiedenen Protonen der (h^1 -C₅H₅)-Ringe zu beobachten ist. Allerdings sind NMR-Untersuchungen bei höheren Temperaturen durch die beim Erhitzen eintretende Zersetzung begrenzt.

$(C_5H_5)_4Mo(CO)_2$ ist ein Glied der Verbindungsreihe $(h^5-C_5H_5)M(CO)_2 - (h^1-C_5H_5)_x$, wobei M ein Metall der Eisen-, Mangan- bzw. Chromgruppe und $x = 1, 2$ bzw. 3 sein kann. Von dieser Verbindungsreihe sind bisher nur die Vertreter $(h^5-C_5H_5)M(CO)_2 (h^1-C_5H_5) (M = Fe, Ru)$ [9] beschrieben.

Arbeitsvorschrift

2.0 g (6.2 mmol) $C_5H_5Mo(CO)_2Cl_3$ werden in 100 ml absolutem Tetrahydrofuran suspendiert (N_2 -Schutz) und bei $0^\circ C$ unter Rühren langsam mit einer Lösung von 2.1 g (24 mmol) Cyclopentadienylnatrium in 50 ml Tetrahydrofuran versetzt. Im Verlauf der Reaktion geht $C_5H_5Mo(CO)_2Cl_3$ in Lösung. Nach 3-stündigem Rühren bei Raumtemperatur werden zu der tiefroten Lösung 2 g festes Natriumborhydrid gegeben. Man ruhrt weitere 15 Stunden und entfernt anschliessend das Lösungsmittel. Der ölige, braunschwarze Rückstand wird mit 100 ml Benzol versetzt. Die Lösung wird filtriert, bis auf wenige ml eingengt und an SiO_2 mit Benzol chromatographiert. Das Eluat der gelben Zone wird eingengt, in möglichst wenig Äther aufgenommen und mit 20 ml Pentan versetzt. Aus der Lösung kristallisiert bei $-80^\circ C$ hellgelbes analysenreines $(C_5H_5)_4Mo(CO)_2$.

Das η^5 -Zustand ziemlich luftstabile $(C_5H_5)_4Mo(CO)_2$ löst sich in Benzol, Toluol und Tetrahydrofuran sehr gut, in Pentan, Hexan weniger gut. Die gelben Lösungen zersetzen sich rasch an der Luft.

Ausbeute: 750 mg (30 % d. Th.). (Gef.: C, 64.14; H, 5.13; Mol.-Gew. (osmometrisch in Benzol) 403. $C_{22}H_{20}MoO_2$ ber.: C, 64.08; H, 4.89 %; Mol.-Gew. 412.3).

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- 1 M.L.H. Green, J.A. McCleverty, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc., (1961) 4854.
- 2 M.L.H. Green und W.E. Lindsell, J. Chem. Soc. A, (1967) 686.
- 3 R.M. Haines, R.S. Nyholm und M.M.B. Stiddart, J. Chem. Soc. A, (1966) 1606.
- 4 E.O. Fischer und Y. Hristidu, Chem. Ber., 95 (1962) 252.
- 5 J.L. Calderon und F.A. Cotton, J. Organometal. Chem., 30 (1971) 377.
- 6 J.A. Dineen und P.L. Pauson, J. Organometal. Chem., 71 (1974) 91.
- 7 J.L. Calderon, F.A. Cotton und J. Takats, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 3587.
- 8 J.L. Calderon, F.A. Cotton, B.G. DeBoer und J. Takats, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 3592.
- 9 C.H. Campbell und M.L.H. Green, J. Chem. Soc. A, (1970) 1318.