

Preliminary communication

Reaktionen von Komplexliganden

XXXI *. Tetramethyl(alkyl- bzw. alkenyl)cyclopentadienyl-Komplexe des Molybdäns

Karl Heinz Dötz* und Johann Rott

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching (Deutschland) ***

(Eingegangen den 15. Oktober 1987)

Abstract

$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})\text{Mo}(\text{CO})_2\text{NO}$ complexes (R = Me, Et, 4-butenyl) were prepared from the corresponding sodium cyclopentadienides, molybdenum hexacarbonyl and *N*-methyl-*N*-nitroso-*p*-toluenesulfonamide in moderate to good yields.

Chrom in der Oxidationsstufe 0 hat sich als effizientes Templatzentrum bei der Verknüpfung von C₁-, C₂- und C₃-Bausteinen erwiesen und gleichzeitig einen neuen Zugang zu hydrochinoiden und chinoiden Naturstoffen erschlossen [2]. Bei der Ausweitung dieser Liganden-Verknüpfung auf andere Übergangsmetall-Zentren bieten sich insbesondere die höheren Homologen innerhalb der VI. Nebengruppe an. Als Hilfsligand am Zentralmetall erscheint die η^5 -Cyclopentadienyl-Funktion geeignet, da sie die Stabilisierung einer breiten Palette von Oxidationsstufen des Metalls ermöglicht [3]. In diesem Zusammenhang interessierten wir uns für peralkyl-substituierte Cyclopentadienyl-Komplexe des Molybdäns.

Ausgehend vom bereits beschriebenen und auch strukturanalytisch charakterisierten Pentamethylcyclopentadienyl(dicarbonyl)(nitrosyl)molybdän I [4] bezogen wir auch länger-kettige Alkyl- und Alkenylsubstituenten des Cyclopentadienylrings in unsere Arbeiten ein. Wir modifizierten die 3-stufige Syntheseroute, die mit der Addition des Cyclopentadienids an Molybdänhexacarbonyl beginnt, und die sich bereits bei der Darstellung des unsubstituierten Cyclopentadienyl-Komplexes [5] als "Eintopf-Verfahren" bewährt hat. Das Natrium-Carbonylmolybdat

* XXX. Mitteilung siehe Ref. 1.

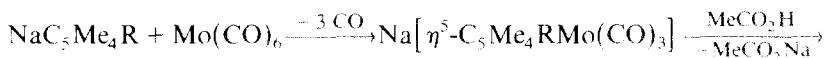
** Neue Anschrift: Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, D-3550 Marburg (Deutschland)

Tabelle 1

 $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{NO})$ -Absorptionsfrequenzen von I–IV (in n-Hexan, cm^{-1})

Komplex	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{NO})$
I	2005 1931	1668
II	2004 1930	1669
III	2004 1932	1667
IV	2021 1948	1668

wird mit Eisessig protoniert; nach der Nitrosylierung mit *N*-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluolsulfonamid ("Diazald") im Überschuss chromatographiert man an Kieselgel. Die Elution mit Toluol ergibt orange (I) bzw. dunkelrot (II) gefärbte Kristalle bzw. ein rotes Öl (III).



(I : R = Me.

II : R = Et,

III: R = $(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$)

Im Vergleich zu $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{NO}$ [5] (IV) sind die $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{NO})$ -Absorptionsfrequenzen aufgrund des erhöhten Donor/Akzeptor-Verhältnisses der peralkylierten Cyclopentadienyl-Liganden in I–III deutlich langwellig verschoben. Innerhalb der Reihe der peralkylierten Verbindungen sind sie jedoch erwartungsgemäss lagekonstant. Die IR- und ^1H -NMR-Spektren sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst.

Präparative Vorschrift

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N_2) mit getrockneten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (Fa. Merck) herangezogen.

6.0 g (22.7 mmol) Hexacarbonylmolybdän und 30 mmol Natrium(pentaalkylcyclopentadienid) [6] werden 15 h in 50 ml siedendem Tetrahydrofuran erwärmt. Nach dem Abkühlen versetzt man die Lösung unter Rühren tropfenweise mit 3.8 ml Eisessig und gibt später in kleinen Portionen 7.3 g (34 mmol) *N*-Methyl-*N*-nitroso-

Tabelle 2

 ^1H -NMR-Spektren von I–III (in Benzol- d_6 , rel. i. TMS in δ (ppm))

Komplex	$\text{C}_5\text{Me}_5/\text{C}_5\text{Me}_4$	CH_2	CH_3	=CH	=CH ₂
I	1.71(S,15)				
II	1.65(S,6) 1.68(S,6)	2.08(Q,2) ^a	0.81(T,3) ^a		
III	1.61(S,6) 1.65(S,6)	1.91(M,2) 2.21(M,2)		5.60(M,1) ^b	4.90(M,1) ^c 4.91(M,1) ^d

^a $^3J(\text{H,H})$ 7.3 Hz. ^b $^3J(\text{H,H})$ 7.8 Hz. ^c $^3J(\text{H,H}_{\text{cis}})$ 9.8 Hz. ^d $^3J(\text{H,H}_{\text{trans}})$ 16.3 Hz. ^e $^2J(\text{H,H})$ 2.0 Hz. ^f $^3J(\text{H,H}_{\text{cis}})$ 9.8 Hz. ^d $^2J(\text{H,H})$ 2.0 Hz. ^e $^3J(\text{H,H}_{\text{trans}})$ 16.3 Hz.

p-toluolsulfonamid ("Diazald") zu. Anschliessend zieht man das Lösungsmittel ab und extrahiert den Rückstand mit Pentan. Statt durch Sublimation [4] reinigt man das Produkt besser durch Umkristallisation aus Pentan (I, II) oder durch Säulenchromatographie an Kieselgel (I–III). Man erhält orange (I) bzw. dunkelrot (II) gefärbte Kristalle (77%, bez. auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$) bzw. ein rotes Öl (III) (12%, bez. auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$).

II: Gef.: C, 47.25; H, 5.27; N, 4.32; Mol.-Masse massenspektrometrisch 333 (bez. auf ^{98}Mo). $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{MoNO}_3$ ber.: C, 47.14; H, 5.17; N, 4.23%; Mol.-Masse 331.22.

III: Mol.-Masse massenspektrometrisch 359 (bez. auf ^{98}Mo). $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{MoNO}_3$ ber. Mol.-Masse 357.25.

Dank. Wir danken der Fa. Peroxid GmbH, Höllriegelskreuth, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 K.H. Dötz, C. Lyon und J. Rott, J. Organomet. Chem., JOM8550.
- 2 Neuere Übersichten: (a) K.H. Dötz, Angew. Chem., 96 (1984) 573; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 587; (b) K.H. Dötz, M. Popall und G. Müller, J. Organomet. Chem., 334 (1987) 59; (c) K.H. Dötz: Metal Carbenes in Cycloadditions, in A. de Meijere und H. tom Dieck (Hrsg.), Organometallics in Organic Synthesis — Aspects of a Modern Interdisciplinary Field, Springer Verlag, Berlin, im Druck.
- 3 Übersicht: W.A. Herrmann, J. Organomet. Chem., 300 (1986) 111.
- 4 J.T. Malito, R. Shakir und J.L. Atwood, J. Chem. Soc. Dalton, (1980) 1253.
- 5 D. Seddon, W.G. Kita, J. Bray und J.A. McCleverty, Inorg. Synth., 16 (1976) 24.
- 6 Analog F.H. Köhler und W. Prössdorf, Z. Naturforsch. B, 32 (1977) 1026.