

Preliminary communication

HETEROALLEN-KOMPLEXE DES MOLYBDÄNOCENS

JUN OKUDA* und GERHARD E. HERBERICH

*Institut für Anorganische Chemie der RWTH-Aachen, Templergraben 55,
 D-5100 Aachen (Federal Republic of Germany)*

(Eingegangen den 13. November 1986)

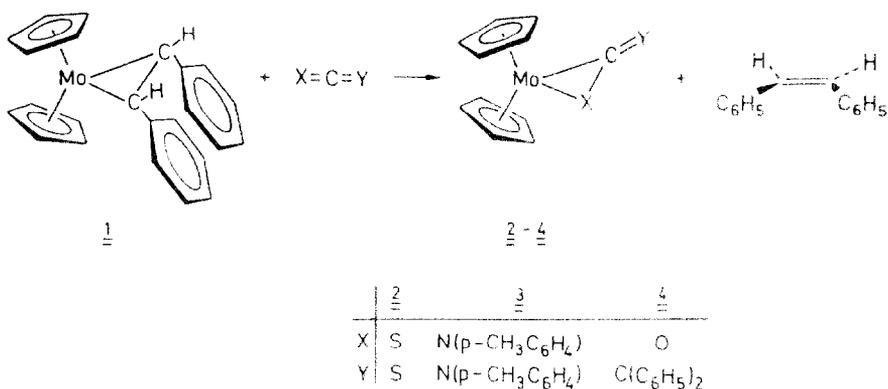
Summary

Reactions of the extremely labile molybdenocene olefin complex $\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2[(Z)\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH=CHC}_6\text{H}_5]$ with heteroallenes X=C=Y ($\text{X=C=Y} = \text{CS}_2$, (*p*-tolyl)NCN(*p*-tolyl), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCO}$) gives the corresponding heteroallene complexes of molybdenocene $\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{X=C=Y})$ in high yields. Spectroscopic data clearly indicate a dihapto-coordination of the heteroallenes via the C=X bond ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{N}$).

Wir haben jüngst gezeigt, dass der Olefin-Ligand im (*Z*)-Stilben-Komplex des Molybdänocens, $\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2[(Z)\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH=CHC}_6\text{H}_5]$ (**1**), aus sterischen Gründen aussergewöhnlich labilisiert ist und in vielen Fällen glatt gegen π -saure Zweielektronenliganden ausgetauscht werden kann [1–3]. Die Substitution am zweiwertigen Zentralatom des Molybdänocens haben wir nun auf Heteroallene ausgedehnt und stellen hier Synthese und spektroskopische Daten von drei neuen Heteroallen-Komplexen des Molybdänocens vor. Das CO_2 -Addukt $\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^2\text{-CO}_2)$ ist vor kurzem von Floriani et al. beschrieben worden [4].

Der thermisch induzierte Austausch des (*Z*)-Stilbens in **1** gegen die drei Heteroallene Kohlenstoffdisulfid, Bis(*p*-tolyl)carbodiimid und Diphenylketen läuft glatt in Toluol unter relativ milden Bedingungen gemäss Gl. 1 ab. Die thermisch sehr robusten, merklich luftempfindlichen Produkte lassen sich jeweils in kristalliner Form isolieren. Nebenreaktionen wie Thermolyse [1], (*Z*)-(*E*)-Isomerisierung des koordinierten Stilbens [2,3] oder oxidative Kopplung des Substrats waren bei $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Verfolgung der Substitutionsreaktion unter den unten näher spezifizierten Bedingungen nicht zu beobachten.

* Neue Anschrift: Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (F.R. Germany).



Kohlenstoffdisulfid

Erwärmt man eine Toluollösung von **1** mit einem grossen Überschuss an Kohlenstoffdisulfid auf 45°C, so fallen nach 6 h schwarze, oft wohlausgebildete Kristalle der Verbindung **2** direkt aus der Reaktionslösung aus. Das neue CS₂-Addukt **2** ist nur in polaren Solvenzien wie Methylenchlorid, THF oder Aceton löslich. Belegen die ¹H-, ¹³C-NMR- und massenspektroskopischen Daten die monomere Konstitution eines Molybdänocen-Derivates vom Typ Mo(η⁵-C₅H₅)₂L (L = Zweielektronenligand) mit zweiwertigem Molybdänatom, so weist das IR-Spektrum mit den als ν(CS)-Schwingungen auffassbaren intensiven Banden bei 1136 und 658 cm⁻¹ für den Komplex **2** durch Vergleich mit röntgenographisch charakterisierten η²-CS₂-Komplexen ebenfalls eine dihapto-Koordination des Kohlenstoffdisulfids nach [5]. Während die Reaktion von **2** mit CH₃I das schwerlösliche Dithiomethoxycarbonyl-Derivat [Mo(η⁵-C₅H₅)₂(η²-SCSCH₂)]₂ liefert, blieben bislang Versuche zur Entschwefelung zum Thiocarbonyl-Komplex mittels Phosphan erfolglos [3b].

Bis(p-tolyl)carbodiimid

Der Carbodiimid-Komplex des Molybdänocens **3** bildet sich aus **1** und Bis(p-tolyl)carbodiimid in Toluol bei 45°C und fällt zunächst als ein nichtstöchiometrisches braunes Toluol-Solvat an, das sich aber durch Umkristallisation aus einem Dreikomponenten-Solvensgemisch (Methylenchlorid/Ether/Pentan) als toluolfreie orangegelbe Kristalle isolieren lässt. Die Struktur eines gewinkelten Metallocens mit einem η²-koordinierten Liganden geht zum einen aus dem ¹H-NMR-Spektrum hervor, das zwei voneinander verschiedene Signalsätze für die beiden bei Raumtemperatur frei rotierbaren p-Tolylgruppen aufweist. Zum anderen zeigt das IR-Spektrum eine für diese Koordinationsart typische, als ν(CN)-Schwingung interpretierbare intensitätsstarke Bande bei 1661 cm⁻¹ [6].

Diphenylketen

Die Umsetzung von **1** mit Diphenylketen bei 50°C führt zum roten Diphenylketen-Komplex **4**, der darin den zahlreichen η²-Aldehyd- und Keton-Komplexen des Molybdänocens Mo(η⁵-C₅H₅)₂(η²-RR'CO) ähnelt, dass er im Gegensatz zu **2** und **3** an Aluminiumoxid unzersetzt chromatographiert werden kann. Während die monomere Konstitution eines 1/1-Adduktes vom Molybdänocen mit Diphenylketen aus

der Elementaranalyse, dem $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektrum hervorgeht, hilft bei der Entscheidung der Frage, ob eine $\eta^2(\text{C},\text{O})$ - oder $\eta^2(\text{C},\text{C})$ -Koordination vorliegt, wiederum das IR-Spektrum: Die bei 1618 cm^{-1} registrierte Bande lässt sich nur mit einer C,O-Koordination vereinbaren, während für eine "Metallacyclopropanon"-Struktur eine Bande oberhalb 1700 cm^{-1} zu erwarten wäre [7]. Auch hier liegt mit der Röntgenstruktur vom Vanadocen-Komplex $\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2[\eta^2(\text{C},\text{O})\text{-(C}_6\text{H}_5)_2\text{-CCO}]$ ein geeignetes Vergleichsmaterial vor [8].

Experimenteller Teil

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -kohlenstoffdisulfid)molybdän (**2**). Man versetzt eine Lösung von 850 mg (2.1 mmol) **1** in 10 ml Toluol mit 10 ml (12.6 g; 0.2 mmol) Kohlenstoffdisulfid und erwärmt 16 Std. auf $40\text{--}50^\circ\text{C}$. Die braune Lösung wird von den ausgefallenen pechschwarzen Kristallen abdekantiert und nach Einengen mit Pentan versetzt, wobei weitere Kristalle gewonnen werden. Nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Ether erhält man 330 mg **2** (1.1 mmol; 52%, bez. auf **1**) als schwarze spießförmige Kristalle. Schmp.: $213\text{--}215^\circ\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): 5.04 ppm (C_5H_5). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 91.4 (C_5H_5), 293.3 ppm (CS_2). IR(KBr): 1136s, 658s cm^{-1} ($\nu(\text{CS}_2)$). MS (80°C): m/e 304 (M^+ , 22%). Anal. Gef.: C, 43.60; H, 3.25. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{S}_2\text{Mo}$ (302.3) ber.: C, 43.71; H, 3.33%.

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -bis(*p*-tolyl)carbodiimid]molybdän (**3**). Eine Lösung von 900 mg (2.2 mmol) **1** in 15 ml Toluol wird mit 580 mg (2.6 mmol) Bis(*p*-tolyl)carbodiimid versetzt und 16 Std. bei 45°C gerührt. Die gelbbraune Lösung wird auf ein Drittel des Volumens eingengt, mit 10 ml Pentan versetzt und auf -20°C abgekühlt. Man erhält zunächst braune Kristalle, die ca. 0.6 mol Toluol/3 enthält. Wiederholte Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Ether/Pentan ergibt 660 mg **3** (1.5 mmol, 67%, bez. auf **1**) als orangegelbe Kristalle, die keine Solvensmoleküle mehr enthalten. Schmp. $225\text{--}227^\circ\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): 2.28 (s, CH_3), 2.34 (s, CH_3), 4.90 (s, C_5H_5), 6.99–7.63 ppm (2 überlagerte AA'XX'-Systeme, C_6H_4). IR (KBr): 1661s cm^{-1} ($\nu(\text{CN})$). MS (25°C): m/e 450 (M^+ , 9%). Anal. Gef.: C, 66.88; H, 5.44. $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Mo}$ (448.4) ber.: 66.96; H, 5.39%.

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)($\eta^2(\text{C},\text{O})$ -diphenylketen)molybdän (**4**). Zu einer Lösung von 1.3 g (3.2 mmol) **1** in 20 ml Toluol gibt man 1 ml (1.1 g; 5.7 mmol) Diphenylketen und erwärmt 16 Std. lang auf 50°C . Man zieht das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand an Al_2O_3 (desaktiviert mit 7% H_2O ; Säule $2 \times 20\text{ cm}$). Mit Pentan eluiert man als orangefarbene Zone überschüssiges Diphenylketen zusammen mit (*Z*)-Stilben. Mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1/2) wird dann eine braune Zone entwickelt. Das dunkelorangene Eluat derselben engt man bis zum Auftreten öligter Streifen an der Glaswand ein und kühlt langsam auf -20°C . Nach Umkristallisation aus Pentan/Ether erhält man 950 mg **4** (2.3 mmol; 70%, bez. auf **1**) als rote Nadeln. Schmp. $201\text{--}203^\circ\text{C}$. Zers. ab 260°C . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): 4.84 (s, C_5H_5), 6.85–7.60 ppm (m, C_6H_5). IR (KBr): 1618s cm^{-1} ($\nu(\text{CCO})$). MS (145°C): m/e 422 (M^+ , 13%). Anal. Gef.: C, 68.44; H, 4.92. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{OMo}$ (420.4) ber.: C, 68.57; H, 4.80%.

Dank. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für grosszügige finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 G.E. Herberich und J. Okuda, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 3112.
- 2 G.E. Herberich und J. Okuda, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 400; *Angew. Chem. Internat. Edit. Engl.* 24 (1985) 402.
- 3 (a) J. Okuda, G.E. Herberich, E. Raabe und I. Bernal, *Manuskript in Vorbereitung*; (b) J. Okuda, *Dissertation, TH-Aachen, 1984*.
- 4 S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 2985.
- 5 (a) G. Fachinetti, S. Del Nero und C. Floriani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 1046; (b) J. Amaudrut, J. Sala-Pala, J. E. Guerschais, R. Mercier und J. Douglade, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 301; (c) G.W.A. Fowles, L.S. Pu und D.A. Rice, *ibid.*, 54 (1973) C17.
- 6 M. Pasquali, S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 165.
- 7 W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 345; *Angew. Chem. Internat. Edit. Engl.*, 13 (1974) 335; A.D. Redhouse und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 652; *Angew. Chem. Internat. Edit. Engl.*, 15 (1976) 615.
- 8 S. Gambarotta, M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1173.