

## Reaktionen von Komplexliganden

### XXX \*. Eine allgemeine Route zu Pentaalkylcyclopentadienyl(carbonyl)(nitrosyl)(olefin)- Komplexen des Molybdäns

Karl Heinz Dötz\*, Christopher Lyon und Johann Rott

*Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Hans-Meerwein-Str., D-3550 Marburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 15. Oktober 1987)

#### Abstract

The photo-induced decarbonylation of compounds of the type  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})\text{-Mo}(\text{CO})_2(\text{NO})$  (R = Me, Et) in the presence of acyclic olefins or cycloolefins yields the corresponding alkene complexes. Because of the chiral metal center, prochiral olefins are incorporated into diastereomeric complexes, which were identified by spectroscopic means.

#### Zusammenfassung

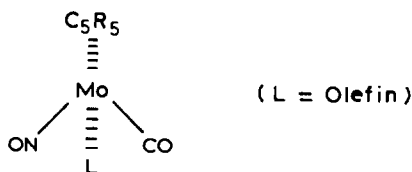
Die photo-induzierte Decarbonylierung von Verbindungen des Typs  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})\text{-Mo}(\text{CO})_2(\text{NO})$  (R = Me, Et) in Gegenwart von acyclischen oder cyclischen Olefinen führt zu den entsprechenden Alken-Komplexen. Aufgrund des chiralen Metallzentrums werden prochirale Olefine in diastereomere Komplexe eingebaut, die spektroskopisch charakterisiert werden.

---

Einfache Olefin-Komplexe des Molybdäns sind relativ selten und zudem oft nur schlecht zu handhaben [2]. Das Metall liegt dabei meist in einer niederen Oxidationsstufe vor. Von den höheren Oxidationsstufen des Molybdäns (z.B.  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ ) ist nur ein Typ mit Tetracyanoethylen als Komplexligand bekannt und auch strukturell charakterisiert [3,4]. Ein breiter Bereich von Oxidationsstufen eines Metalls lässt sich durch Cyclopentadienyl-Liganden und deren alkylierte Homologe stabilisieren. Dieses Prinzip wurde bereits an einer Reihe von Übergangsmetallzentren verifiziert [5]. Im Zusammenhang mit Arbeiten über die Koordination von

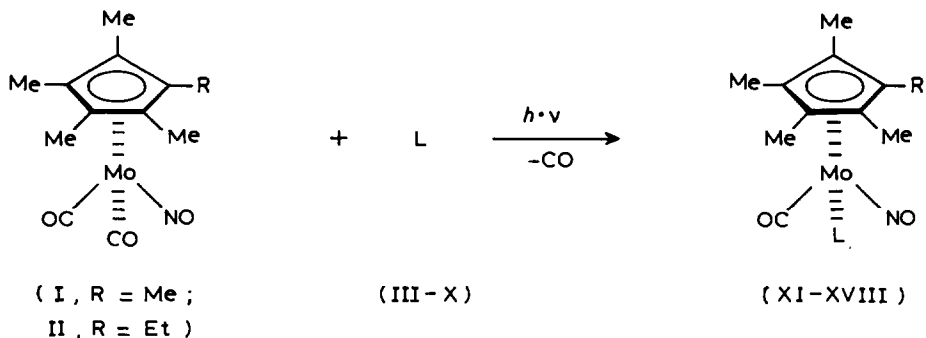
\* XXIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-Liganden an ein Metall-Templatzentrum der Chrom-Triade interessieren wir uns auch für Cyclopentadienyl(carbonyl)(nitrosyl)(olefin)-Komplexe des Molybdäns:



An diesem Komplextyp lassen sich die elektronischen Verhältnisse am Metallzentrum auf einfache Weise spektroskopisch kontrollieren und zusätzlich über die Substitution des Cyclopentadienyl-Liganden steuern. Die wenigen, vom Grundkörper (R = H) abgeleiteten, bisher beschriebenen Verbindungen wurden durch Addition von Nucleophilen an den kationischen Allyl-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})]^+$  erhalten [6,7], dessen Darstellung selbst mit einer geringen Ausbeute belastet ist. Auf der Suche nach einer allgemein anwendbaren Synthese, die eine breite Palette von Olefinen erlaubt, wandten wir uns der photochemisch initiierten Ligandensubstitution in der Dicarbonyl(nitrosyl)-Komplex-Reihe zu. Diese Methode wurde bereits zur Darstellung der homologen Chrom-Verbindungen herangezogen [8]; sie erwies sich jedoch als synthetische Route beim  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NO})$ -System als unbrauchbar.

### Präparative Ergebnisse



	R	L
III , XI	Me	<i>cis</i> -2-Buten
IV , XII	Me	<i>trans</i> -2-Buten
V , XIII	Me	1-Okten
VI , XIV	Me	Limonen
VII , XV	Et	Cyclopenten
VIII , XVI	Et	Cyclohexen
IX , XVII	Et	Cyclookten
X , XVIII	Et	$\alpha$ -Pinen

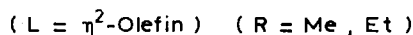
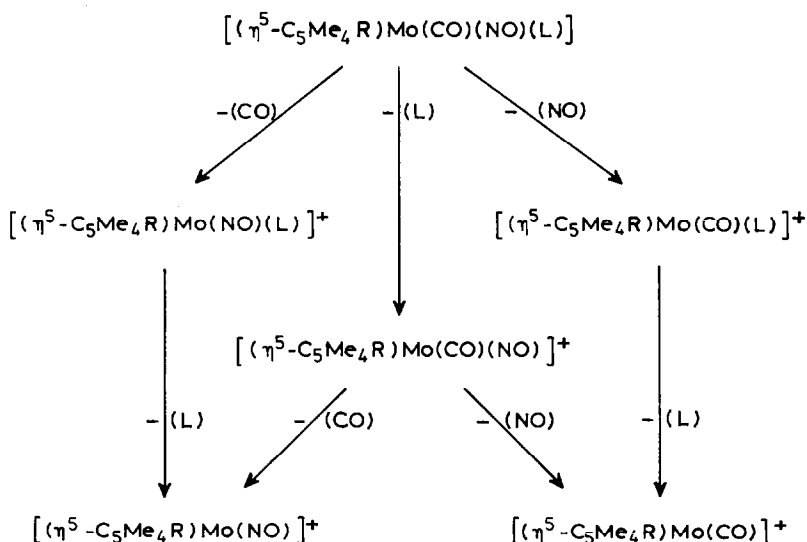
Ausgehend von Arbeiten an Aromat(dicarbonyl)(olefin)-Komplexen, nach denen die Stabilität der Metall-Olefin-Bindung mit der Donor-Kapazität des Aromaten zunimmt [9,10], wählten wir als Modellsystem die pentaalkyl-substituierten Cyclopentadienyl-Verbindungen I und II. Ihre Bestrahlung in Gegenwart der Olefine III-X, die zur Optimierung der Ausbeute auch als Lösungsmittel herangezogen wurden, liefert unter CO/Olefin-Austausch die Alken-Komplexe XI-XVIII, die nach chromatographischer Reinigung und Kristallisation in Form gelb bis braun gefärbter Kristalle anfallen. Im Gegensatz zu den isoelektronischen Systemen ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Cr(CO)<sub>2</sub>(NO) [8] und ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Mn(CO)<sub>3</sub> [9] kann dabei auch Cyclohexen, das in der Koordinationschemie oft eine Sonderstellung innerhalb der Cycloolefine einnimmt [11], koordiniert werden (XVI).

Der Verlauf der Reaktion lässt sich anhand einer Farbvertiefung von orange nach dunkelbraun verfolgen und auch IR-spektroskopisch quantifizieren.

## Spektroskopische Untersuchungen

### Massenspektren

Die Olefin-Komplexe XI-XVIII unterliegen bei der massenspektrometrischen Analyse einfachen und übersichtlichen Zerfallsreaktionen, die vorwiegend in der Spaltung von Metall-Ligand-Bindungen bestehen. Die Fragmentierung beginnt mit der parallelen sukzessiven Abspaltung des Carbonyl-, Nitrosyl- bzw. Olefin-Liganden (Schema 1). Die Spektren werden jeweils durch die intensitätsstarken Peaks der Bruchstücke  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})\text{Mo}(\text{NO})]^+$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})\text{Mo}(\text{CO})]^+$  geprägt, wobei erstere in der Permethyyl-Reihe (XI-XIV) und letztere in der Tetramethylethyl-Reihe



Schema 1

Tabelle 1

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

Komplex	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{NO})$
XI	1955	1627
XII	1954	1626
XIII	1957/1961	1629
XIV	1945	1625
XV	1956	1628
XVI	1951	1622
XVII	1954	1625
XVIII	1946/1954	1622

(XV–XVIII) dominieren. Bemerkenswert in der Pentamethylcyclopentadienyl-Reihe (XI–XIV) ist das Auftreten der Ionen  $[\text{C}_6\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})]^+$  ( $m/e = 207$ ) bzw.  $[\text{C}_6\text{H}_9\text{Mo}(\text{NO})]^+$  ( $m/e = 209$ , jeweils bezogen auf  $^{98}\text{Mo}$ ), die auf eine partielle Ringfragmentierung unter Abspaltung von 2-Butin hinweisen. Ähnliche Beobachtungen, die mit einer Ringverengung zur Cyclopropenium-Struktur erklärt werden, wurden bisher an unsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden gemacht [12].

### IR-Spektren

Die  $\nu(\text{CO})$ - und  $\nu(\text{NO})$ -Absorptionsbanden sind innerhalb der Komplexe XI–XVIII ziemlich lagekonstant, was die ähnlichen Donor–Akzeptor-Eigenschaften der untersuchten Olefin-Liganden widerspiegelt. Der Koordination prochiraler Olefine lässt aufgrund des chiralen Metallzentrums die Bildung von Diastereomeren erwarten, die sich prinzipiell auch in den IR-Spektren nachweisen lassen sollten. Dazu eignen sich aufgrund der geringeren Halbwertsbreite  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden besser als  $\nu(\text{NO})$ -Absorptionsbanden. So wird beim 1-Okten- und beim  $\alpha$ -Pinen-Komplex (XIII und XVIII) nur im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich ein doppelter Bandensatz beobachtet; in den Spektren des *trans*-Buten- und des Limonen-Komplexes (XII bzw. XIV) sind dagegen unter den Aufnahmebedingungen keine Diastereomeren sichtbar. Die IR-Spektren sind in Tab. 1 zusammengestellt.

### NMR-Spektren

Die untersuchten Olefin-Komplexe lassen sich in Hinblick auf ihre Stereochemie in 2 Gruppen unterteilen:

Die *cis*-disubstituierten Olefine III und VII–IX, die  $C_{2v}$ -Symmetrie aufweisen, bilden – wie nachfolgend für den *cis*-Buten-Komplex XI gezeigt – nach ihrer Koordination an das chirale Metall-Fragment jeweils 2 rotamere Enantiomerenpaare. In ihnen lassen sich durch Rotation des Olefin-Liganden um die Metall–Olefin-Bindung die Rotameren A und B, nicht aber die Enantiomeren R und S ineinander überführen [13].

Dagegen hat die Prochiralität des *trans*-Butens (IV) die Bildung zweier diastereomerer Enantiomerenpaare für den Komplex XII zur Folge. Für Olefine niedriger Symmetrie wie 1-Okten (V), Limonen (VI) oder  $\alpha$ -Pinen (X) müssen zusätzlich noch Rotamere in Betracht gezogen werden, wie sie sich aus der Rotation des Olefin-Liganden um die Metall–Olefin-Achse ergeben.

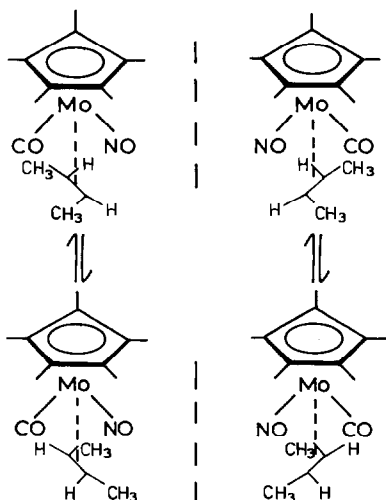


Fig. 1. Enantiomere und Rotamere im Komplex XI.

Die Rotation eines Olefin-Liganden um die Metall–Olefin-Bindung wird durch einen zunehmenden Akzeptorcharakter des Olefins erschwert [13]. Bei den hier untersuchten elektronenreichen Olefins verläuft dieser Prozess bei Raumtemperatur jedoch so schnell, dass er auf der NMR-Zeitskala nicht beobachtet werden kann. Unter diesen Bedingungen lassen sich lediglich die Diastereomeren nachweisen, wodurch die Spektren wesentlich vereinfacht werden.

Im *cis*-Buten-Komplex XI sind die beiden Methylgruppen des Olefin-Liganden aufgrund des chiralen Metallzentrums diastereotop. Sie erscheinen daher als getrennte benachbarte Dubletts gleicher Intensität, während für die Methylgruppen

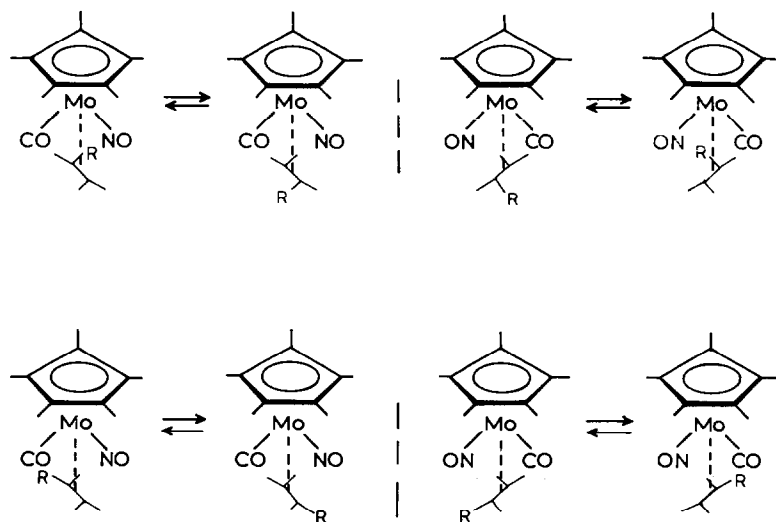


Fig. 2. Diastereomere, Enantiomere und Rotamere im Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{NO})\text{L}$  [L = 1-Okten (R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)].

des Cyclopentadienyl-Liganden ein gemeinsames Singulett beobachtet wird. Der *trans*-Buten-Komplex XII liegt als ein Gemisch von Diastereomeren vor, in denen sich die chemischen Verschiebungen der olefinischen Methylprotonen deutlich unterscheiden. Dagegen konnten die Singulett für die aromatischen Methylgruppen nicht aufgelöst werden. Sie sind auch bei den Diastereoisomerenpaaren XIII und XIV eng benachbart. Dennoch lassen sich diese Signale zur Bestimmung des Diastereoisomeren-Verhältnisses heranziehen: Es ergibt sich in beiden Fällen zu 57/43 ( $\pm 3$ ).

Das Vorliegen von Diastereomerenpaaren lässt sich durch eine Symmetrierniedrigung innerhalb des Cyclopentadienyl-Liganden aufzeigen. Beim Übergang von der  $C_5Me_5$ -Reihe zu den  $C_5Me_4Et$ -Verbindungen XV–XVIII beobachtet man jeweils 4 praktisch intensitätsgleiche Singulett für die Methylsubstituenten des Cyclopentadienyl-Liganden, was auf ein Diastereoisomeren-Verhältnis von jeweils 1/1 schließen lässt.

Limonen (VI) bietet zur Koordination sowohl eine cyclische als auch eine acyclische C=C-Doppelbindung an, deren Wasserstoff-Substituenten sich im  $^1H$ -

Tabelle 2

Charakteristische  $^1H$ -NMR-chemische Verschiebungen für die Olefin-Komplexe XI–XVIII [in Benzol- $d_6$ , rel. i. TMS in  $\delta$  (ppm)]

Komplex	$C_5Me_5/C_5Me_4$	$CH_2$	$CH_3$	$=CCH_3$	$=CH_{\text{koord.}}$
XI	1.57(S, 15)			1.83(D, 3) <sup>b</sup> 1.96(D, 3) <sup>c</sup>	<sup>a</sup>
XII	1.61(S, 15)			1.28(D, 3) <sup>c</sup> 1.81(D, 3) <sup>c</sup>	3.18(DQ, 2) <sup>c,d</sup>
XIII	1.58(S) 1.60(S)				1.80(M, 2) <sup>e</sup> 2.40(M, 1)
XIV	1.63(S) 1.61(S)			1.91(D) <sup>f</sup> 1.79(D) <sup>g</sup>	2.53(M, 2)
XV	1.52(S, 3) 1.57(S, 3) 1.59(S, 3) 1.65(S, 3)	2.08(DQ, 2) <sup>h</sup>	0.86(DT, 3) <sup>h</sup>		2.67(M, 2)
XVI	1.51(S, 3) 1.58(S, 3) 1.60(S, 3) 1.66(S, 3)	2.08(DQ, 2) <sup>h</sup>	0.84(DT, 3) <sup>h</sup>		2.70(M, 2)
XVII	1.54(S, 3) 1.60(S, 3) 1.62(S, 3) 1.67(S, 3)	2.08(DQ, 2)	0.84(DT, 3)		2.81(M, 2)
XVIII	1.54(S, 3) 1.60(S, 3) 1.62(S, 3) <sup>a</sup>	2.12(M, 2)	0.86(DT, 3)		2.68(M, 2)

<sup>a</sup> Nicht eindeutig zuzuordnen. <sup>b</sup>  $^3J(H, H)$  5.8 Hz. <sup>c</sup>  $^3J(H, H)$  6.3 Hz. <sup>d</sup>  $^3J(H, H_{\text{trans}})$  10.6 Hz. <sup>e</sup>  $^2J(H, H)$  2.0 Hz. <sup>f</sup>  $^4J(H, H)$  2.0 Hz. <sup>g</sup>  $^4J(H, H)$  2.4 Hz. <sup>h</sup>  $^3J(H, H)$  7.3 Hz.

NMR-Spektrum deutlich unterscheiden. Im Komplex XIV ist lediglich das Signal für die geminalen Olefinprotonen in charakteristischer Weise nach höherem Feld verschoben. Dies beweist, dass die sterisch leichter zugängliche Doppelbindung ausserhalb des Rings für die Koordination herangezogen wird. Die wichtigsten  $^1\text{H-NMR}$ -Daten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas ( $\text{N}_2$  bzw. Ar) mit getrockneten,  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die chromatographische Reinigung der Olefin-Komplexe erfolgte an Kieselgel (Fa. Merck, Typ 60, Korngrösse 0.06–0.2 mm). Zur photochemischen Decarbonylierung wurde ein Hg-Hochdruckbrenner (Fa. Heraeus, TQ 150, Strahlungsfluss 200–600 nm, Duranausstattung) herangezogen. IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 281 B und Nicolet 5 DX.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: JEOL Modelle PMX 60, FX 90 Q und FX 270. Massenspektren: Varian MAT 311 A.

Die analytischen Daten der Komplexverbindungen XI–XVIII sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

#### *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Pentaalkylcyclopentadienyl(carbonyl)-(nitrosyl)(olefin)-Komplexe XI–XVIII*

*Versuchsordnung:* Zur Abführung der Strahlungswärme wird der Hg-Hochdruckbrenner in einen mit Ethanol auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlten Lampenschacht aus Duranglas eingebracht, das für die energiereichere Strahlung ( $< 300\text{ nm}$ ) undurchlässig ist. Die Reaktionslösung befindet sich in einem die Lampe zylindrisch umhüllenden Gefäss. Zum Entfernen des während der Bestrahlung entstehenden

Tabelle 3

Analytische Daten der Komplexe XI–XVIII

Komplex	Ausbeute (%)	Summenformel	Mol. Masse (Gef. $^c$ (ber.))	Analysen (Gef. (ber.) (%))		
				C	H	N
XI	24 <sup>a</sup>	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{MoNO}_2$	347 (345.28)			
XII	46 <sup>a</sup>	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{MoNO}_2$	347 (345.28)	52.33 (52.18)	6.86 (6.71)	3.99 (4.06)
XIII	21 <sup>a</sup>	$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{MoNO}_2$	403 (401.39)	56.94 (56.85)	7.74 (7.78)	
XIV	15 <sup>a</sup>	$\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{MoNO}_2$	427 (425.41)	60.27 (59.29)	7.52 (7.34)	
XV	29 <sup>b</sup>	$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{MoNO}_2$	373 (371.32)	55.12 (54.99)	6.80 (6.79)	3.79 (3.77)
XVI	25 <sup>b</sup>	$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{MoNO}_2$	387 (385.35)	55.72 (56.10)	7.10 (7.06)	3.53 (3.63)
XVII	38 <sup>b</sup>	$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{MoNO}_2$	415 (413.40)	58.30 (58.11)	7.70 (7.56)	3.24 (3.39)
XVIII	29 <sup>b</sup>	$\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{MoNO}_2$	441 (439.43)			

<sup>a</sup> Bez. auf I. <sup>b</sup> Bez. auf II. <sup>c</sup> Bez. auf  $^{98}\text{Mo}$ .

Kohlenmonoxids und zur besseren Durchmischung wird ein schwacher Argonstrom durch die Reaktionslösung geleitet.

Eine Lösung von 2.5 mmol des Dicarboxyl-Komplexes I [14,15] bzw. II [15] in 30 ml Olefin III-X wird 2 h bei  $-30^{\circ}\text{C}$  bestrahlt. Anschliessend kondensiert man das olefinische Lösungsmittel ab; es lässt sich für weitere Ansätze wiederverwenden. Der Rückstand wird in wenig Pentan/Methylenchlorid (3/2) aufgenommen und bei  $-30^{\circ}\text{C}$  an Kieselgel mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch chromatographiert. Nach einer orange gefärbten Zone, die unumgesetztes Edukt I bzw. II enthält, eluiert man den Olefin-Komplex. Die Feststoffe XI und XV-XVII werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  aus Hexan umkristallisiert und wie die bei Raumtemperatur öligen Produkte XII-XIV und XVIII im Hochvakuum getrocknet.

### Dank

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

### Literatur

- 1 K.H. Dötz, W. Sturm und H.G. Alt, *Organometallics*, 6 (1987) 1424.
- 2 R. Davis und L.A.P. Kane-Maguire in E.W. Abel, F.G.A. Stone and G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 3 P.W. Schneider, D.C. Bravard, J.W. McDonald und W.E. Newton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 8640.
- 4 L. Ricard und R. Weiss, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 10 (1974) 217.
- 5 Übersicht: W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 111.
- 6 J.A. McCleverty und A.J. Murray, *Trans. Met. Chem.*, 4 (1979) 273.
- 7 J.W. Faller, K.H. Chao und H.H. Murray, *Organometallics*, 3 (1984) 1231.
- 8 M. Herberhold, H. Alt und C.G. Kreiter, *Liebigs Ann. Chem.*, (1976) 300.
- 9 E.O. Fischer und M. Herberhold in *Essays in Coordination Chemistry Exper. Suppl. IX*, Birkhäuser Verlag, Basel, 1964.
- 10 W. Strohmeier und H. Hellmann, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 1598.
- 11 M. Herberhold, *Metal- $\pi$ -Complexes*, Vol. II, Elsevier, Amsterdam 1974, S. 141.
- 12 J. Müller in E.A. Koerner v. Gustorf, F.W. Grevels und I. Fischler (Hrsg.), *The Organic Chemistry of Iron*, Vol. I, Academic Press, New York, 1978, S. 156.
- 13 H. Alt, M. Herberhold, C.G. Kreiter und H. Strack, *J. Organomet. Chem.*, 102 (1975) 491.
- 14 J.T. Malito, R. Shakir und J.L. Atwood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 1253.
- 15 K.H. Dötz und J. Rott, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.