

## GEHINDERTE LIGANDBEWEGUNGEN IN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

### XXXII \*. PHOTOREAKTION VON TRICARBONYL- $\eta^5$ - CYCLOPENTADIENYL-METHYL-MOLYBDÄN MIT 1,3-CYCLOPENTADIEN

CORNELIUS G. KREITER\*, JOACHIM KÖGLER und KURT NIST

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

(Eingegangen den 26. Februar 1986)

#### Summary

The compound tricarbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienylmethylmolybdenum (I) and 1,3-cyclopentadiene (II) gives under UV irradiation at 213 K preferentially the thermolabile compound acetylcarbonyl- $\eta^4$ -cyclopentadiene- $\eta^5$ -cyclopentadienylmolybdenum (IV) and the fairly stable compound carbonyl- $\eta^4$ -cyclopentadiene- $\eta^5$ -cyclopentadienylmethylmolybdenum (III). In addition, acetyl-bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-hydridomolybdenum (V) and dicarbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl- $\eta^3$ -cyclopentenylmolybdenum (VI) are isolated. In solution, IV is converted at 309 K to  $\eta^5$ -acetyl-cyclopentadienyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyldihydridomolybdenum (VII) and  $\eta^5$ -acetyl-cyclopentadienylcarbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienylmolybdenum (VIII).  $\eta^3$ -*exo*-Acetylcyclopentenyldicarbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienylmolybdenum (IX) and hexacarbonyl-bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)dimolybdenum (X) are obtained as byproducts. At ambient conditions, CO reacts with IV to give  $\eta^3$ -*endo*-acetylcyclopentenyldicarbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienylmolybdenum (XI). The  $^1\text{H}$  NMR spectra of III, IV, VII and VIII are temperature-dependent due to hindered movements of the ligands or within the ligands. III, V, VIII, IX, and XI were characterized on the basis of C-H elemental analyses, III–XI by IR ( $\nu(\text{CO})$ ) and  $^1\text{H}$  NMR spectra.

#### Zusammenfassung

UV-Bestrahlung von Tricarbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-methyl-molybdän (I) und 1,3-Cyclopentadien (II) bei 213 K ergibt bevorzugt thermolabiles Acetyl-carbonyl- $\eta^4$ -cyclopentadien- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-molybdän (IV) und recht stabiles Carbonyl- $\eta^4$ -cyclopentadien- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-methyl-molybdän (III). Zusätzlich werden Acetyl-bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-hydrido-molybdän (V) und Dicarbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl- $\eta^3$ -cyclopentenyl-molybdän (VI) isoliert. In Lösung wandelt sich IV bei

\* Für XXXI. Mitteilung siehe Lit. 1.

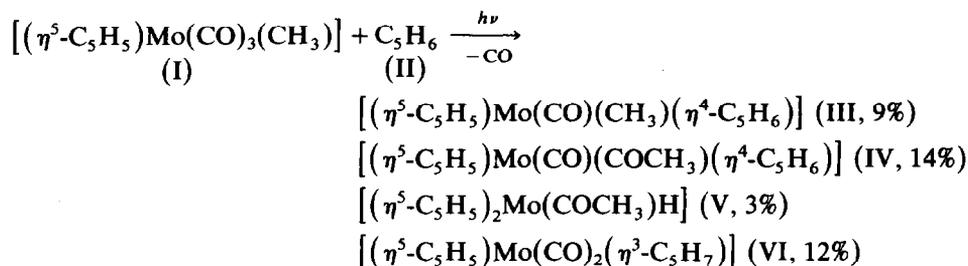
309 K in  $\eta^5$ -Acetylcyclopentadienyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-dihydrido-molybdän (VII) und  $\eta^5$ -Acetylcyclopentadienyl-carbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-molybdän (VIII) um.  $\eta^3$ -*exo*-Acetylcyclopentenyl-dicarbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-molybdän (IX) und Hexacarbonyl-bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)dimolybdän (X) werden als weitere Nebenprodukte erhalten. Unter Normalbedingungen reagiert IV mit CO glatt zu  $\eta^3$ -*endo*-Acetylcyclopentenyl-dicarbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-molybdän (XI). Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von III, IV, VII und VIII sind infolge gehinderter Bewegung der Liganden bzw. innerhalb der Liganden temperaturabhängig. III, V, VIII, IX und XI wurden durch C, H-Elementaranalysen. III–XI durch IR-Spektren im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich und durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren charakterisiert.

## Einführung

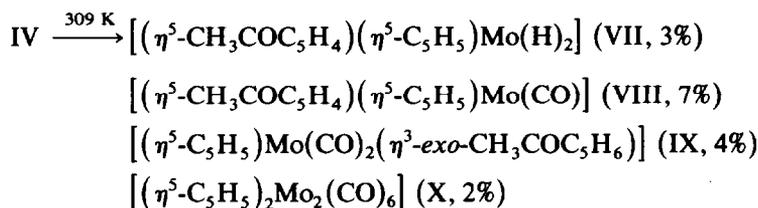
Im Rahmen unserer Studien der statischen und dynamischen Stereochemie von Dien-Komplexen haben wir als quasi quadratisch pyramidale Vertreter  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\eta^4\text{-dien})]$ -Komplexe synthetisiert und untersucht [1,2]. Bei dem Versuch, die homologen Molybdän-Komplexe durch UV-Bestrahlung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3)]$  (I) [3,4] und einfachen konjugierten Dienen zu erhalten, stellten wir fest, dass diese nicht fassbar sind, sondern vielmehr in einer Insertionsreaktion zu  $\eta^3$ :<sup>2</sup>-2-Hexen-1-yl-5-on Komplexen [2] abreagieren. Ein völlig anderes, recht kompliziertes Verhalten wird beim Einsatz von 1,3-Cyclopentadien (II) als Reaktionspartner beobachtet. Der Grund hierfür ist in der Neigung von II, leicht in den  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Liganden überzugehen, zu sehen. Hieraus ergeben sich grundlegende Unterschiede gegenüber offenkettigen Dienen im Produktbild. Daher soll im folgenden nur die Photoreaktion von I mit II diskutiert werden. Über die Reaktivität anderer Diene gegenüber I wird gesondert berichtet.

## Präparative Ergebnisse

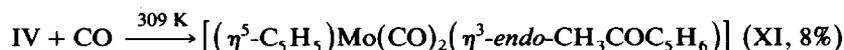
Bestrahlt man  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3)]$  (I) und 1,3-Cyclopentadien (II) in *n*-Pentan mit UV-Licht bei 213 K, so wird IR-spektroskopisch die rasche Bildung der Monocarbonyl-Komplexe III und IV beobachtet. Die Auftrennung des Reaktionsgemisches erfolgt nach Abziehen des Lösungsmittels durch Chromatographie des Rückstandes bei 213 K an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Neben III und IV erhält man bei der Aufarbeitung den Monohydrido-Komplex V, dessen Ausbeute sich durch verlängerte Bestrahlungsdauer steigern lässt. Weiterhin fällt in beträchtlichen Mengen der Dicarbonylkomplexe VI an. Da dieser im Reaktionsgemisch unmittelbar nach der Bestrahlung IR-spektroskopisch nicht nachweisbar ist, entsteht er vermutlich thermisch aus IV erst bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches.



Entfernt man aus der Reaktionslösung von I und II nach der UV-Bestrahlung das unverbrauchte II bei 233 K durch Einengen, erwärmt die n-Pentan-Lösung 90 min am Rückfluss (309 K) und arbeitet chromatographisch auf, so ist IV nicht mehr nachzuweisen. An dessen Stelle isoliert man vielmehr die Komplexe VII–X. Daneben fallen naturgemäss wiederum III, V und VI an.



Mit Kohlenmonoxid reagiert IV bei 309 K und Normaldruck in n-Pentan zu dem roten Dicarboxyl-Komplex XI, der ein Isomeres von IX ist, ab.



III–XI werden durch Umkristallisieren aus n-Pentan oder n-Hexan gereinigt. Komplex IV wird in Form gelbgrüner, sich selbst bei 190 K langsam zersetzender Kristalle erhalten. III und VI bilden gelbe, V orangebraune, VII orange, VIII dunkelrote, IX grüne und X sowie XI rote Kristalle. Bei V handelt es sich um Acetyl-bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-hydrido-molybdän [5,6], bei VI um Dicarboxyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl- $\eta^3$ -cyclopentenyl-molybdän [7–9] und bei X um Hexacarboxyl-bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-dimolybdän [10]. Diese Komplexe wurden bereits auf anderen Wegen erhalten und sind vollständig charakterisiert. Eine Diskussion ihrer Eigenschaften erübrigt sich mithin.

### IR-Spektren

Die IR-Spektren von III–XI wurden zwischen 2200 und 1500  $\text{cm}^{-1}$  an n-Hexan-Lösungen aufgenommen (Tab. 1). VI, IX und XI zeigen zwei, III, IV und VIII je eine Carbonyl-Streckschwingung. Weiterhin wird für IV und V die CO-Schwingung eines Acetyl-Liganden, für VII–IX die eines Acetyl-Substituenten beobachtet. V und VII ergeben ferner Absorptionen von Hydrido-Liganden.

### NMR-Spektren

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von III (Tab. 2) ist temperaturabhängig. Bei 253 K werden zwei Sätze von je acht Signalen der Intensität 3/1/1/1/1/1/5/1, die zwei isomeren Formen (IIIA 0.66, IIIB 0.34) entsprechen, erhalten. Bei Temperaturerhöhung fallen jeweils ein grosses und ein kleines Signal zusammen. Jeder Satz besteht aus zwei scharfen Singulets von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ - und  $\text{CH}_3$ -, sowie sechs Multipletts von  $\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6$ -Liganden. Unter Berücksichtigung des IR-Spektrums folgt hieraus, dass es sich bei III um Carbonyl- $\eta^4$ -cyclopentadien- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-methyl-molybdän handelt.

Wichtige Informationen liefern die Resonanzen der  $\eta^4$ -Cyclopentadien-Liganden. H(1), H(4) erscheinen bei  $\delta \sim 2.5$  ppm, die von H(2), H(3) bei  $\delta \sim 4.5$  ppm, die 5-Methylen-Signale besitzen charakteristische AB- bzw. AX-Überstrukturen. Nimmt man für IIIA und IIIB, analog wie für  $[(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{CH}_3)(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$

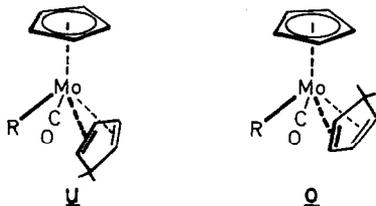
TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ - UND  $\text{Mo-H}$ -ABSORPTIONSBANDEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) DER KOMPLEXE III-V, VII-IX UND XI AN *n*-HEXAN LÖSUNGEN

Komplex		MoCO	COCH <sub>3</sub>	MoH
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{CH}_3)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)]$	(III)	1919s		
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)]$	(IV)	1916s	1645w	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{COCH}_3)(\text{H})]^a$	(V)		1615w	1830w
$[(\eta^5\text{-CH}_3\text{COC}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{H})_2]$	(VII)		1667w	1956w 1885w
$[(\eta^5\text{-CH}_3\text{COC}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})]$	(VIII)	1938s	1662w	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-exo-CH}_3\text{COC}_5\text{H}_6)]$	(IX)	1953s 1962sh	1883s 1893sh	1720w
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-endo-CH}_3\text{COC}_5\text{H}_6)]$	(XI)	1955s 1963sh	1884s 1893sh	1718w

<sup>a</sup> Messung in Methylenchlorid.

[11],  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]\text{PF}_6$  [12,13] und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}(\text{Cl})(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5)]$  [14] röntgenographisch nachgewiesen, eine quasi quadratisch pyramidale Koordinationssphäre an, so repräsentieren IIIA und IIIB die *u*- und *o*-Isomeren [15,1]. Aufgrund der grossen chemischen Verschiebung zwischen H(5-*exo*) und H(5-*endo*) in IIIB schreiben wir diesem die *o*-Anordnung zu. Die hohe Abschirmung von H(5-*endo*) ist auf die Nachbarschaft mit dem  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Ring zurückzuführen.



R = CH<sub>3</sub>, COCH<sub>3</sub>

III IV

Spin-Sättigungstransfer-Experimente an III bei 263 K ergeben, dass im Isomeren IIIA H(5-*exo*) stärker abgeschirmt ist als H(5-*endo*). Weiterhin folgt aus diesen Experimenten, welche Signale der Isomeren IIIA und IIIB bei Temperaturerhöhung durch die gehinderte Ligandbewegung koaleszieren. Bei 378 K ist das Hochtemperaturgrenzspektrum von III erreicht und man beobachtet die ausgemittelten Signale von IIIA und IIIB. Für den  $\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6$ -Liganden resultieren sechs Multipletts, die den Erhalt der Chiralität am Metallzentrum beweisen. Die Aktivierungsbarriere wurde mit  $\Delta G_{303}^* 64.1 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des thermolabilen Komplexes IV weist grosse Ähnlichkeit mit dem von III auf, lässt jedoch bei 243 K die Signale nur einer Spezies erkennen. Das Methyl-Singulett ist um 3 ppm nach tieferen Feldern verschoben, was typisch für eine CH<sub>3</sub>CO-Gruppe ist. Daneben erscheinen ein  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Singulett und fünf eng aufgespaltene Signale eines  $\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6$ -Liganden. Damit ist IV als Acetyl-carbonyl- $\eta^4$ -cyclopentadienyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-molybdän charakterisiert.

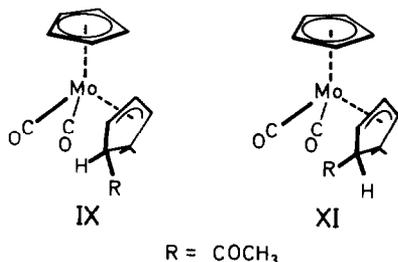
Bemerkenswerterweise ergeben H(5-*exo*) und H(5-*endo*) des  $\eta^4$ -C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>-Liganden zusammen nur ein Signal. Ähnlich wie bei III erscheinen H(1), H(4) bei  $\delta \sim 2.7$  ppm, H(2), H(3) bei  $\delta \sim 4.6$  ppm. Aus dem Fehlen einer nennenswerten Verschiebungsdifferenz zwischen H(2) und H(3) sowie zwischen H(5-*exo*) und H(5-*endo*) ist aufgrund der Resultate an III zu folgern, dass diese Signale der *u*-Form entsprechen. Neben dieser liegt jedoch auch die *o*-Form in geringer Population ( $< 0.03$ ) vor, was aus der deutlichen Verbreiterung der  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>- und CH<sub>3</sub>CO-Singulets bei Temperaturerhöhung bis 283 K zu ersehen ist. Aus dieser Verbreiterung kann die Aktivierungsbarriere zwischen beiden Formen mit  $\Delta G_{283}^* 57 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$  grob abgeschätzt werden.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von VII und VIII sind ebenfalls temperaturabhängig und zeigen ähnliche Signalmuster. In den Tieftemperaturspektren bei 190 K (Tab. 2) werden für VII zwei Singulets, für VIII zwei eng aufgespaltene Triplets (5/3) und je vier Multipletts von AMNX-Systemen erhalten. VII zeigt weiterhin im Hydridbereich ein AX-System (<sup>2</sup>*J* 9.0 Hz), das geringfügig mit zwei der AMNX-Signale (0.9 Hz) in Spin-Spin-Wechselwirkung steht. Die Zuordnung der Signale zu einem  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>- und einem  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>COCH<sub>3</sub>-Liganden in VII und VIII ist zwangsläufig. VIII enthält aufgrund des IR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums einen Carbonyl-, VII zwei Hydrido-Liganden. VII und VIII sind mithin  $\eta^5$ -Acetylcyclopentadienyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-dihydrido-molybdän- sowie  $\eta^5$ -Acetylcyclopentadienyl-carbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-molybdän-Komplexe.

Bei Erhöhung der Messtemperatur fallen die AMNX-Systeme zu entarteten AA'XX'-Systemen mit Pseudotriplett-Struktur zusammen. Die Hydrido-Signale von VII bilden ein Signal mit Triplett-Struktur. Aus der Temperaturabhängigkeit der genannten Signale folgen die Aktivierungsparameter der zugrundeliegenden Molekülbewegung mit  $\Delta G_{208}^* 40.3 \pm 0.2$  für VII und  $\Delta G_{208}^* 43 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  für VIII.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von IX zeigt 8 Signale (3/1/1/1/1/1/1/5). Die beiden intensivsten Signale entsprechen einer CH<sub>3</sub>CO-Gruppe und einem  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden. Die übrigen bilden ein zusammenhängendes Spinsystem, dessen Signale nach der 1. Ordnung aufgespalten sind. Aus deren chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten ist in IX auf einen über C(1)-C(3) koordinierten  $\eta^3$ -*exo*-4-Acetyl-2-cyclopenten-1-yl-Liganden zu schliessen.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von XI gleicht weitgehend dem von IX. Aus den Kopplungskonstanten der sechs Multipletts (Tab. 2) kann unmittelbar entnommen werden, dass XI ein Stereoisomeres von IX ist und den *endo*-4-Acetyl-2-cyclopenten-1-yl-Liganden enthält.

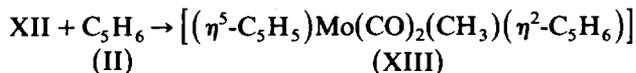
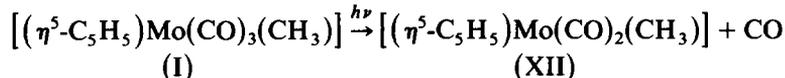




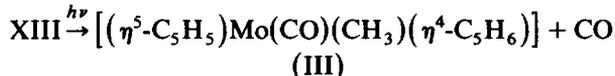
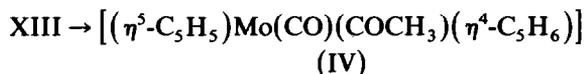
IX und XI sind *exo*-, *endo*-Isomere von  $\eta^3$ -4-Acetyl-2-cyclopenten-1-yl-dicarbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-molybdän, die sich in der Orientierung der Acetylgruppe zum Metall unterscheiden.

### Diskussion

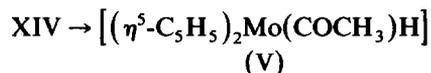
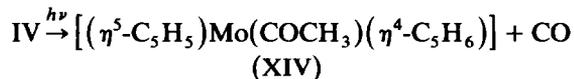
Die Photoreaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3)]$  (I) mit 1,3-Cyclopentadien (II) verläuft, wenn man Rückschlüsse aus dem Produktbild zieht, über das koordinativ ungesättigte Intermediat XII [16–18] und die Zwischenverbindung XIII [19] mit  $\eta^2$ -koordiniertem  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_6$ -Liganden.



In XIII wird bevorzugt durch die freie CC-Doppelbindung des  $\eta^2\text{-C}_5\text{H}_6$ -Liganden ein CO-Ligand verdrängt und in die Mo-CH<sub>3</sub>-Bindung inseriert, wobei das thermolabile Acetyl-carbonyl- $\eta^4$ -cyclopentadien- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-molybdän (IV) entsteht. Daneben wird vermutlich photochemisch aus XIII CO abgespalten und das wesentlich stabilere Carbonyl- $\eta^4$ -cyclopentadien- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-methylmolybdän (III) gebildet.

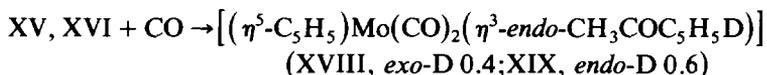
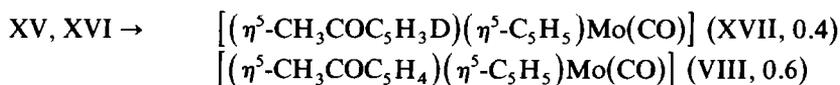
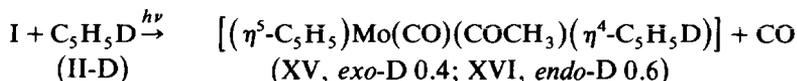


IV ist im Gegensatz zu III nicht nur thermo- sondern auch deutlich photolabil. Bei fortgesetzter Bestrahlung wird aus IV ein CO-Ligand abgespalten. Die Stabilisierung der denkbaren 16-Elektronenspezies XIV geschieht durch Hydridübertragung vom Cyclopentadien-Liganden auf das Molybdän zu dem Molybdänocen-Derivat V [5,6]. Eine entsprechende Reaktion wurde zur Erklärung der Produkte aus der photochemischen Umsetzung von Hexacarbonyl-molybdän(0) mit Cyclopentadien diskutiert [9]. Hydridübertragung von  $\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6$ -Liganden auf Zentralmetalle wurde auch an  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ - [20–22] und  $\text{Ru}(\text{CO})_3$ -Komplexen [23] beschrieben. V wurde bereits auf anderem Wege aus  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2]$  [24] über  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{H})\text{MgBr} \cdot 2\text{THF}]$  durch Umsetzung mit Acetylchlorid synthetisiert [5,6]. Die photochemische Umsetzung von I mit II eröffnet einen neuen, einfachen Zugang zu diesem Molybdenocen-Derivat.



In den Komplexen VII–IX, die bei 309 K aus IV entstehen, sowie in dessen Reaktionsprodukt mit CO, der Verbindung XI, sind  $\eta^5$ -Acetylcyclopentadienyl-

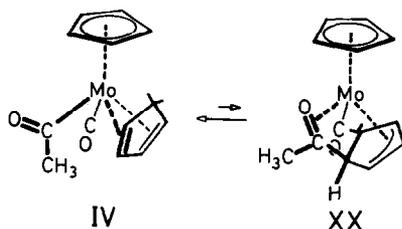
(VII, VIII) bzw.  $\eta^3$ -*exo*- (IX) und  $\eta^3$ -*endo*-Acetylcyclopentenyl-Liganden (XI) enthalten. Um zu klären, ob der Acetylrest auf den  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>- oder den  $\eta^4$ -C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>-Liganden in IV übertragen wird, wurde I mit [5D]-Cyclopentadien (II-D) [25,26] photochemisch umgesetzt. Dabei bilden sich die *exo*- und *endo*-deutერიerten Komplexe XV und XVI im Verhältnis 0.4/0.6. Entsprechend findet man nach der Thermolyse von XV und XVI bei 309 K ein Gemisch der Monocarbonyl-Komplexe XVII und VIII im Verhältnis 0.4/0.6. Die Reaktion von XV, XVI mit CO liefert ein Gemisch der *exo*- und *endo*-deutერიerten Analoga von XI, die Komplexe XVIII und XIX (0.4/0.6).



Da die Reaktion von I mit II-D nur in kleinem Massstab durchgeführt wurde, fallen die teildeutერიerten Analoga von III, V, VI, VII und IX in zu geringen Mengen an, um eine vollständige Charakterisierung zuzulassen.

Für das Verständnis der thermischen Reaktion von IV ist es jedoch wichtig zu wissen, dass der Acetylrest ausschliesslich auf den  $\eta^4$ -C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>-Liganden übertragen wird und dieser bei der Entstehung von VII Wasserstoff an das Molybdän abgibt.

Während die thermische Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-indenyl})\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3)]$  mit 1,3-Butadien das Insertionsprodukt  $[(\eta^5\text{-indenyl})\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-2-hexen-1-yl-5-on})]$  liefert [27], ergeben acyclische Diene mit I bei UV-Bestrahlung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\eta^{3:2}\text{-enylketon})]$ -Komplexe [2]. Im Falle von IV könnte mit einem entsprechenden Komplex XX, der in geringer Menge mit IV im Gleichgewicht steht, die Bildung von VI, VII und X plausibel gemacht werden.

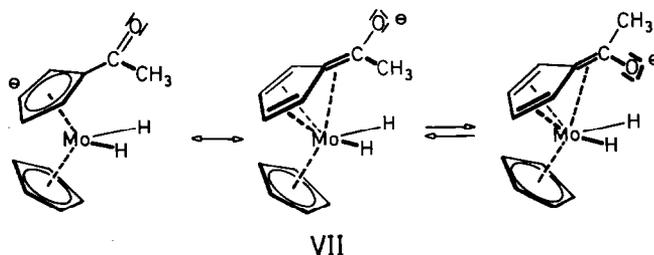


Mit CO sollte in XX, wie in anderen  $\eta^{3:2}$ -Enylketon-Komplexen die  $\eta^2$ -koordinierte Ketogruppe abgelöst und XI gebildet werden. In Abwesenheit von überschüssigem CO kommt es offenbar zur CO-Abspaltung aus XX, *endo*-H(4) und *endo*-H(5) werden auf das Molybdän übertragen und der labile Dihydridokomplex VII gebildet. In diesem kann der Wasserstoff durch CO, welches vom vorangegangenen Schritt in der Lösung ist, oder durch CO-Übertragung von IV verdrängt werden und es resultiert VIII. In der unsubstituierten Stammverbindung von VII läuft diese H<sub>2</sub>-Verdrängung bereits unter milden Bedingungen ab [28].

Die Entstehung der Produkte VI und IX in der Reaktionslösung von I und II erfordert im Falle von IX eine intramolekulare Übertragung des Acetyl-Restes auf den  $\eta^4$ -C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>-Liganden oder des Acetylcyclopentenyl-Liganden auf das Molybdän. VI könnte durch Hydridübertragung auf den  $\eta^4$ -C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>-Liganden gebildet werden.

Die Beobachtung je zweier, ineinander überführbarer Formen von III ist mit *o*- und *u*-Isomeren und einer gehinderten Rotation des  $\eta^4$ -C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>-Liganden um eine etwa durch den Schwerpunkt von C(1)–C(4) und dem Molybdän gelegte Achse, entsprechend den  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\eta^4\text{-dien})]$ -Komplexen [1,2] zu deuten. Eine Metallacyclopenten-Zwischenstufe, wie sie für die *o*-, *u*-Isomerisierung in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)]^+$  [29] diskutiert wurde, ist für III und IV schon aufgrund der strukturellen Gegebenheiten und der Ergebnisse an den homologen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\eta^4\text{-dien})]$ -Komplexen [1] mit Sicherheit auszuschliessen.

Die temperaturabhängigen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der beiden  $\eta^5$ -Acetylcyclopentadienyl-Komplexe VII und VIII führen wir auf eine gehinderte Rotation der Acetylgruppe relativ zum Cyclopentadienyl-Ring zurück. Durch Einbeziehung der Ketogruppe in das  $\pi$ -System kann neben der Acetylcyclopentadienyl- auch eine Fulvenolat-Grenzstruktur formuliert werden. Diese erklärt die Hinderung der Rotation der Acetylgruppe wegen eines partiellen Doppelbindungs-Charakters zwischen C(5) und C(6). Eine Hinderung der Rotation des  $\eta^5$ -Acetylcyclopentadienyl-Liganden ist wegen der niederen Rotationsbarriere von  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Ringen zu verneinen.



Bei genügend langsamer Acetyl-Rotation können die unterschiedlichen Umgebungen der Ring-Positionen 1, 4 und 2, 3 NMR-spektroskopisch unterschieden werden. Ein planarer  $\eta^5$ -Acetylcyclopentadienyl-Ligand besitzt nur noch lokale C<sub>1</sub>-Symmetrie. VII und VIII liegen mithin als Enantiomerenpaare vor. Die Chiralität in VII wird zusätzlich durch die Aufspaltung der Signale der diastereotopen Hydrido-Liganden nachgewiesen. Mit der gehinderten Molekülbewegung in beiden Komplexen ist daher eine Enantiomerisierung verbunden.

Abschliessend bleibt festzuhalten, dass die Photoreaktion von I mit II in erster Linie das äusserst reaktive  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)]$  (IV) liefert, aus dem sowohl Derivate des Molybdänozens (V, VII, VIII) als auch des  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-allyl})]$  [30,31] (IX,XI), je nach den gewählten Reaktionsbedingungen, erhalten werden können.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter gereinigtem, trockenem Stickstoff vorgenommen. Die eingesetzten Lösungsmittel waren mit Natrium/Benzophenon oder Phosphorpentoxid absolutiert und stickstoffgesättigt. Das zur Chromatographie

verwandte Aluminiumoxid (Woelm) wurde 8 h bei 433 K i. Hochvak. ausgeheizt und mit 5 Gew.% stickstoffgesättigtem Wasser desaktiviert.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3)]$  (I) wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift dargestellt. Die übrigen Reagentien wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert, bzw. waren handelsübliche Präparate. Photoreaktor: Duran, kühlbar; UV-Lampe: TQ 718 (Original Hanau Heraeus Quarzlampen GmbH). NMR: WP 200, 200 MHz ( $^1\text{H}$ ); 50.28 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) (Bruker). C–H-Elementaranalysen: Microanalyser 240 (Perkin–Elmer). IR: Modell 297 (Perkin–Elmer).

(1) *Tricarbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-methyl-molybdän (I)*

30.31 g (100 mmol) Tris(acetonitril)tricarbonyl-molybdän(0) [32] werden in 350 ml THF suspendiert und mit 8.81 g (100 mmol) frisch dargestelltem Natriumcyclopentadienid, in 250 ml THF gelöst, versetzt. Die Reaktionslösung wird 1.5 h am Rückfluss gekocht, filtriert und i. Vak. auf 300 ml eingengt. Anschliessend kühlt man auf 253 K und versetzt mit 14.19 g (100 mmol) Methyljodid und rührt 2 h bei dieser Temperatur. Die weitere Aufarbeitung erfolgt gemäss [3,4]. Ausbeute 22.90 g (88% bezogen auf  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ ).

(2) *Carbonyl- $\eta^4$ -cyclopentadien- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-methyl-molybdän (III), Acetyl-carbonyl- $\eta^4$ -cyclopentadien- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-molybdän (IV), Acetyl-di( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)hydrido-molybdän (V), Dicarbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl- $\eta^3$ -cyclopentenyl-molybdän (VI)*

1.17 g (4.50 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3)]$  (I) und 5.54 ml (67.5 mmol) frisch ge cracktes Cyclopentadien (II) werden in 800 ml THF gelöst und 70 min bei 213 K bestrahlt. Die Reaktionslösung wird in ein auf 233 K gekühltes Gefäss über Filterflocken filtriert und das Lösungsmittel bei 243 K i. Vak. abgezogen. Der grüngelbe Rückstand wird in 5 ml Ether aufgenommen und bei 213 K an einer mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gefüllten Säule ( $l$  12 cm,  $d$  3 cm) mit n-Pentan, n-Pentan/Ether und Ether chromatographiert. Die Fraktionen werden bei 213 K aufgefangen.

1. *Zone, n-Pentan: I.*

2. *Zone, n-Pentan / Ether (10 / 1).* Die gelbe Lösung enthält  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{CH}_3)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)]$  (III) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)]$  (VI). Nach Entfernung des Lösungsmittels wird bei 263 K mit n-Pentan erneut an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $l$  15 cm,  $d$  1 cm) unter ständiger IR-Kontrolle chromatographiert, da III und VI nur wenig unterschiedliche Retentionszeiten haben. Man eluiert nacheinander III, ein Gemisch aus III und VI und schliesslich VI. Die Rückstände der 1. und 3. Fraktion werden bei 243 K aus n-Pentan umkristallisiert. III und VI fallen als gelbe Kristalle an. Ausbeute an III 110 mg (9% bez. auf I). Gef.: C, 53.5; H, 5.5.  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{MoO}$  ber.: C, 53.35; H, 5.22%. Ausbeute an VI [7–9] 155 mg (12% bez. auf I). Gef.: C, 50.1; H, 4.29.  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{MoO}_2$  ber.: C, 50.72; H, 4.26%.

3. *Zone, n-Pentan / Ether (2 / 1).* Nach Abziehen des Lösungsmittels bei 233 K i. Vak. fällt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)]$  (IV) in Form grüngelber Kristalle an, die thermisch äusserst labil sind und daher nur spektroskopisch charakterisiert werden konnten. Ausbeute 190 mg (14% bez. auf I).

4. *Zone, Ether.* Nach Entfernen des Solvens i. Vak. verbleibt ein orangebrauner Rückstand von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{COCH}_3)(\text{H})]$  (V) [5,6], der bei 243 K aus n-Hexan umkristallisiert wird. Ausbeute 40 mg (3% bezogen auf I). Gef.: C, 54.7; H, 5.58.  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{MoO}$  ber.: C, 53.35; H, 5.22%.

(3) *Thermolyse von Acetyl-carbonyl- $\eta^4$ -cyclopentadien- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-molybdän (IV)*

Für Weiterreaktionen wird  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)]$  (IV) wegen seiner Thermolabilität nicht isoliert, vielmehr wird das Reaktionsgemisch, welches nach 70 min UV-Bestrahlung bei 213 K aus 1.17 g (4.50 mmol) I und 5.54 ml (67.5 mmol) II erhalten wird, eingesetzt. Man filtriert bei 233 K über Filterflocken und engt bei dieser Temperatur i. Vak. auf 300 ml ein, wobei neben dem Lösungsmittel auch das überschüssige II weitgehend entfernt wird. Die so gewonnene Lösung, die neben IV noch die Komplexe III, V und VI enthält, wird 90 min am Rückfluss (309 K) erhitzt. Anschließend wird die Reaktionslösung i. Vak. zur Trockene gebracht, der Rückstand in 5 ml Methylenchlorid aufgenommen und an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $l$  20 cm,  $d$  3 cm) bei 263 K chromatographiert.

1. Zone, *n*-Hexan: I.

2. Zone, *n*-Hexan.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  (X) [10] fällt nach dem Einengen der hellroten Lösung in Form rotvioletter Kristalle an. Ausbeute 90 mg (2% bez. auf I).

3. Zone, *n*-Hexan/Ether (10/1). Gemisch aus III und VI (s. 2.).

4. Zone, *n*-Hexan/Ether (1/1). Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. fällt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-exo-CH}_3\text{COC}_5\text{H}_6)]$  (IX) nach zweimaligem Umkristallisieren aus *n*-Hexan bei 243 K in Form grüner Kristalle an. Ausbeute 60 mg (4% bez. auf I). Gef.: C, 51.9; H, 4.5.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{MoO}_3$  ber.: C, 51.55; H, 4.33%.  $^{13}\text{C}$ -NMR, ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 293 K):  $\text{COCH}_3$  28.8,  $\text{COCH}_3$  204.0, C(1) 54.6, C(2) 76.9, C(3) 56.4, C(4) 55.3, C(5) 30.5,  $\text{C}_5\text{H}_5$  91.2, CO 235.1 ppm.

5. Zone, *n*-Hexan/THF (10/1). Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der gelbe Rückstand erneut an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $l$  10 cm,  $d$  1 cm) mit *n*-Hexan/Ether (1/2) chromatographiert. Man erhält eine gelbe Fraktion, aus der  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{COC}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{H})_2]$  (VII) beim Einengen in Form orangegelber Kristalle isoliert wird. Ausbeute 35 mg (3% bez. auf I).

6. Zone, *n*-Hexan/THF (4/1). Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand aus *n*-Hexan bei 243 K umkristallisiert.  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{COC}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})]$  (VIII) fällt in Form dunkelroter Kristalle an. Ausbeute 95 mg (7% bez. auf I). Gef.: C, 52.72; H, 4.26.  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{MoO}_2$  ber.: C, 52.7; H, 4.08%.  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293 K):  $\text{COCH}_3$  24.9,  $\text{COCH}_3$  196.4, C(1) 106.7, C(2,5) 75.4, C(3,4) 79.4,  $\text{C}_5\text{H}_5$  78.1, CO 237.7 ppm.

7. Zone, *n*-Hexan/THF (2/1). V (s. 2.).

(4)  *$\eta^3$ -endo-4-Acetylcyclopentenyl-dicarbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-molybdän (XI)*

Eine entsprechend 3. gewonnene *n*-Pentanlösung von IV neben III, V und VI wird unter ständigem Durchleiten eines schwachen Kohlenmonoxid-Stromes 100 min am Rückfluss (309 K) erwärmt. Beim Einengen der Reaktionslösung i. Vak. scheiden sich rote Kristalle von XI ab. Diese werden bei 243 K zur weiteren Reinigung aus *n*-Hexan bei 243 K umkristallisiert. Ausbeute: 120 mg (8% bez. auf I). Gef.: C, 51.2; H, 4.35.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{MoO}_3$  ber.: C, 51.55; H, 4.33%.

## Dank

Für die Unterstützung unserer Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

**Literatur**

- 1 C.G. Kreiter, K. Nist und J. Kögler, *Z. Naturforsch.*, B, 41 (1986) 599.
- 2 K. Nist, Dissertation, Univ. Kaiserslautern, 1984.
- 3 T.S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104.
- 4 R.B. King, *Organomet. Synth.*, 1 (1965) 145.
- 5 S.G. Davies, M.L.H. Green, K. Prout, A. Coda und V. Tazzoli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 135.
- 6 S.G. Davies und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1510.
- 7 F.W.S. Benfield, R.A. Forder, M.L.H. Green, G.A. Moser und K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 759.
- 8 K.L.T. Wong und H.H. Brintzinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 5143.
- 9 W.C. Mills und M.S. Wrighton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5830.
- 10 G. Wilkinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 209.
- 11 C.G. Kreiter, G. Wendt und W.S. Sheldrick, unveröffentlicht.
- 12 J.A. Segal, M.L.H. Green, J.-C. Daran und K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 766.
- 13 K. Prout und J.-C. Daran, *Acta Cryst. B*, 33 (1977) 2303.
- 14 E. Cannillo und K. Prout, *Acta Cryst. B*, 33 (1977) 3916.
- 15 C.G. Kreiter und S. Özkaz, *J. Organomet. Chem.*, 152 (1978) C13.
- 16 E. Samuel, R.D. Rausch, T.E. Gismondi, E.A. Mintz und C. Giannotti, *J. Organomet. Chem.*, 172 (1979) 309.
- 17 H.G. Alt, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 752.
- 18 D.B. Pourreau und G.L. Geoffroy, *Adv. Organomet. Chem.*, 24 (1985) 249.
- 19 C.G. Kreiter, W. Michels und M. Wenz, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 20 A. Davison, M.L.H. Green und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 3172.
- 21 R.K. Kochhar und R. Pettit, *J. Organomet. Chem.*, 6 (1966) 272.
- 22 T.H. Whitesides und J. Shelly, *J. Organomet. Chem.*, 92 (1975) 215.
- 23 A.P. Humphries und S.A.R. Knox, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1710.
- 24 E.O. Fischer und Y. Hristidu, *Z. Naturforsch. B*, 15 (1960) 135.
- 25 V.A. Mironov, E.V. Sobolev und A.N. Elizarova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 143 (1962) 1112.
- 26 V.A. Mironov, E.V. Sobolev und A.N. Elizarova, *Tetrahedron*, 19 (1963) 1939.
- 27 M. Bottrill und M. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 820.
- 28 M.A. Adams, K. Folting, J.C. Huffman und K.G. Caulton, *J. Organomet. Chem.*, 164 (1979) C29.
- 29 F.W. Faller und A.M. Rosan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4858.
- 30 M. Cousins und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc.*, (1963) 889.
- 31 H.L. Clarke, *J. Organomet. Chem.*, 80 (1974) 155.
- 32 D.P. Tate, W.R. Knipple und J.M. Augl, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 433.