

## Photoreaktion von Hexacarbonyl-bis( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)dimolybdän mit cyclischen konjugierten Dienen

Cornelius G. Kreiter <sup>\*</sup>, Gabriele Wendt und Jürgen Kaub

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

(Eingegangen den 7. März 1988)

### Abstract

UV-irradiation of hexacarbonyl-bis( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)dimolybdenum (I) in presence of 1,3-cyclopentadiene (IIIA), 1,3-cyclohexadiene (IIIB), and 1,3-cyclooctadiene (IIID) at 253 K in n-pentane yields the dicarbonyl- $\eta^3$ -cycloenyl- $\eta^5$ -methylcyclopentadienylmolybdenum complexes (IVA, IVB, IVD) in moderate yields. With 1,3,5-cycloheptatriene (IIIE) the corresponding dicarbonyl- $\eta^3$ -cycloheptadienyl- $\eta^5$ -methylcyclopentadienylmolybdenum (IVE) is isolated. IIIB, because of its diene component, there is IR spectroscopic evidence for the formation of dicarbonyl- $\mu$ - $\eta^{1:2}$ -carbonyl- $\eta^4$ -1,3-cyclohexadiene-bis( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)dimolybdenum (V). In contrast, 1,3-cycloheptadiene (IIIC) reacts with I to give the dinuclear tricarbonyl- $\mu$ - $\eta^{1:4}$ -1,3-cycloheptadien-1-yl-hydrido-bis( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)dimolybdenum (VI). The complexes IVA–VI were identified from the  $\nu(\text{CO})$  region in their IR spectra and from their  $^1\text{H}$  NMR spectra. The crystal and molecular structure of VI was determined by an X-ray diffraction study.

### Zusammenfassung

UV-Bestrahlung von Hexacarbonyl-bis( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (I) in Gegenwart von 1,3-Cyclopentadien (IIIA), 1,3-Cyclohexadien (IIIB) und 1,3-Cyclooctadien (IIID) bei 253 K in n-Pentan ergibt in mässigen Ausbeuten Dicarbonyl- $\eta^3$ -cycloenyl- $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl-molybdän-Komplexe (IVA, IVB, IVD). Mit 1,3,5-Cycloheptatrien (IIIE) wird das korrespondierende Dicarbonyl- $\eta^3$ -cycloheptadienyl- $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl-molybdän (IVE) isoliert. Im Falle von IIIB als Dien-Komponente gibt es IR-spektroskopische Hinweise für die Bildung von Dicarbonyl- $\mu$ - $\eta^{1:2}$ -carbonyl- $\eta^4$ -1,3-cyclohexadien-bis( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (V). Dagegen reagiert 1,3-Cycloheptadien (IIIC) mit I zum zweikernigen Tricarbonyl- $\mu$ - $\eta^{1:4}$ -1,3-cycloheptadien-1-yl-hydrido-bis( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (VI). Die Komplexe IVA–VI wurden durch

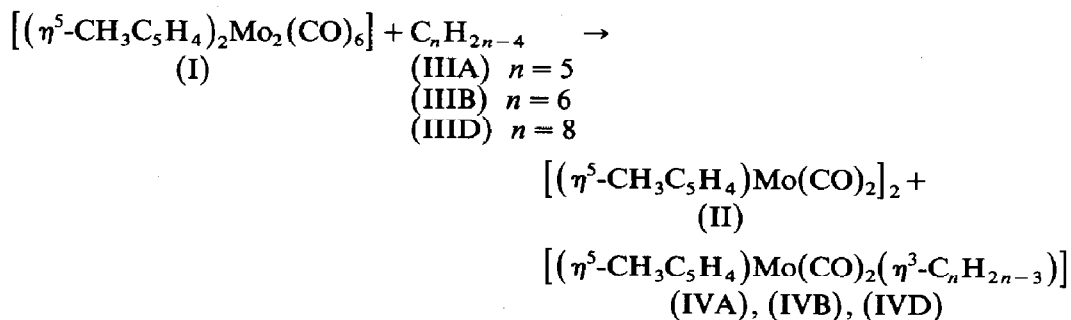
ihre IR-Spektren im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich und durch die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren charakterisiert. Die Kristall- und Molekülstruktur von VI wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

## Einführung

Zweikernige Übergangsmetall-Carbonyl-Komplexe reagieren photochemisch recht unterschiedlich mit konjugierten Dienen. So ergibt Dekacarbonyl-dimangan(0) mit 1,3-Butadien primär  $\mu\text{-}\eta^{1:3}$ -2-Buten-1,4-diyl-enneacarbonyl-dimangan [1,2]. Diene mit fünf und mehr C-Atomen in der Kette disproportionieren unter den gleichen Bedingungen und liefern äquimolare Mengen an Tetracarbonyl- $\eta^3$ -enyl-mangan und Tetracarbonyl- $\eta^3$ -E-dienyl-mangan [3,4]. Cyclische Diene ergeben Tricarbonyl- $\eta^{3:\text{CH}}$ -cycloenyl-mangan und Tetracarbonyl- $\eta^3$ -cyclodienyl-mangan Komplexe [5,6], die auch auf andere Weise leicht zugänglich sind [7–15]. Dagegen reagiert Dekacarbonyl-dirhenium(0) photochemisch mit konjugierten Dienen vergleichbar wie mit Olefinen bevorzugt unter C–H-Bindungsspaltung und Bildung von Octacarbonyl- $\mu\text{-}\eta^{1:2}$ -dienyl- $\mu$ -hydrido-dirhenium [16–22]. Ein völlig unterschiedliches Reaktionsverhalten zeigt Hexacarbonyl-bis( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän gegenüber acyclischen konjugierten Dienen. Neben einkernigen Dicarboxyl- $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl- $\eta^3$ -enyl-molybdän werden bevorzugt die zweikernigen Dicarboxyl- $\mu\text{-}\eta^{1:2}$ -carbonyl- $\eta^4$ -dien-bis( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän-Komplexe isoliert. Diese spalten leicht einen Carbonyl-Liganden ab und bilden Dicarboxyl- $\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -dien-bis( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän-Komplexe [23]. Im folgenden soll nun über die lichtinduzierte Umsetzung von Hexacarbonyl-bis( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän mit cyclischen konjugierten Dienen berichtet werden [24,25].

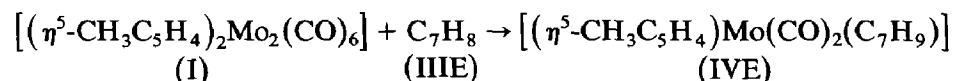
## Präparative Ergebnisse

Wird Hexacarbonyl-bis( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (I) [26] in Gegenwart der cyclischen Diene 1,3-Cyclopentadien (IIIA), 1,3-Cyclohexadien (IIIB), 1,3-Cycloheptadien (IIIC) oder 1,3-Cyclooctadien (IIID) bei 253 K in n-Pentan-Lösung mit UV-Licht bestrahlt, erfolgt bevorzugt Zersetzung unter Bildung brauner, schwerlöslicher Produkte. Aus der n-Pentan-Lösung lassen sich nach Filtration und Einengen säulenchromatographisch an Aluminiumoxid im Falle von IIIA und IIID neben Tetracarbonyl-bis( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (II) lediglich die Dicarboxyl- $\eta^3$ -cycloenyl- $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl-molybdän-Komplexe IVA und IVD in Form gelber Kristalle abtrennen.

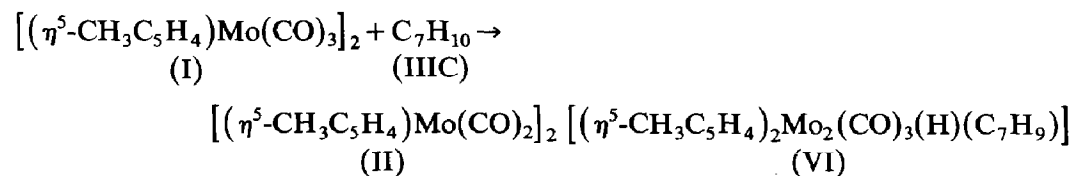


Die photochemische Umsetzung von I mit 1,3-Cyclohexadien (IIIB) ergibt bei gleicher Reaktionsführung und Aufarbeitung der n-Pentan-Lösung entsprechend den hellgelben  $\eta^3$ -Cyclohexenyl-Komplex IVB. Daneben fällt ein bislang weder durch mehrmalige Chromatographie an Aluminiumoxid, Florisil oder Kieselgel trennbares Gemisch zweier Verbindungen an, dessen IR-Spektrum auf einen Dicarboxyl- und Tricarboxyl-Komplex deutet. Die  $\nu(\text{CO})$ -Banden des Tricarboxyl-Komplexes V (1908, 1815, 1585  $\text{cm}^{-1}$ ) stimmen mit denen der Dicarboxyl- $\mu$ - $\eta^{1:2}$ -carboxyl- $\eta^4$ -dien-bis( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän-Komplexe überein [10]. Der Schluss liegt nahe, dass V ein analoger Zweikernkomplex ist.

Die Photoreaktion von I mit 1,3,5-Cycloheptatrien (IIIE) ergibt bei 263 K einen orangefarbenen Komplex der Zusammensetzung  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_7\text{H}_9)]$  (IVE).



Im Reaktionsgemisch der photochemischen Umsetzung von I mit 1,3-Cycloheptadien (IIIC) bei 253 K in n-Pentan werden nach säulenchromatographischer Aufarbeitung mehrere Produkte nachgewiesen. Die 1. Fraktion enthält eine hellgelbe Verbindung, die IR-spektroskopisch als *cis*-Dicarboxyl-Komplex identifiziert werden kann, sich aber aufgrund zu geringer Substanzmenge der weiteren Charakterisierung entzieht. In der 2. Fraktion ist die Ausgangsverbindung I sowie Komplex II enthalten. Das Hauptprodukt der Umsetzung, Komplex VI, wird aus der 3. Fraktion nach Umkristallisation in Form orangefarbener Kristalle gewonnen. Die beiden nachfolgenden Fraktionen enthalten jeweils mehrere Verbindungen, die sich jedoch beim Aufarbeiten zersetzen und somit nicht isoliert und charakterisiert werden können.



### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten der Komplexe mit cyclischen Enyl-Liganden sind in Tab. 1 zusammengefasst. Da sich die komplexen Ligand-Signale mitunter überlagern und ihre Feinstruktur nicht immer klar zu erkennen ist, ist eine vollständige Analyse nicht in allen Fällen möglich. Trotzdem gelingt anhand der chemischen Verschiebungen, relativen Intensitäten, Spin-Spin-Wechselwirkungen und durch Homo-Entkopplungsexperimente eine sichere Zuordnung aller Signale. Diese stimmt mit den spektroskopischen Befunden an bereits beschriebenen  $\eta^3$ -Cyclopentenyl- und  $\eta^3$ -Cyclohexenyl-Komplexen [27–29] gut überein.

Die Komplexe IVA, IVB und IVD weisen zwischen 4.4 und 5.0 ppm jeweils AA'BB'-Signale für den Methylcyclopentadienyl-Liganden auf, woraus C<sub>s</sub>-Symmetrie für diese Verbindungen folgt. Die Signale der Enylprotonen werden um 3.3 ppm beobachtet. Während für IVA und IVB das zentrale und die beiden terminalen Enylprotonen getrennte Signale ergeben, fallen diese bei IVD zusammen. Die

Tabelle 1

<sup>1</sup>H-NMR-chemische Verschiebungen  $\delta$  (ppm) der Komplexe IVA, IVB, IVD, IVE und VI

Komplex	1, 3	2	4, 5	4', 5'		CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	T (K)	Lösungsmittel	
IVA	3.37 <sup>a</sup>	3.24	2.02 <sup>a</sup>	1.87 <sup>a</sup>		1.32	4.41 <sup>a</sup> 4.56 <sup>a</sup>	213	Toluol- <i>d</i> <sub>8</sub>	
IVB	3.36 <sup>a</sup>	3.66	1.79 <sup>a</sup>	1.58 <sup>a</sup>	0.83	0.22	1.74	4.96 <sup>a</sup> 5.05 <sup>a</sup>	298	Chloroform- <i>d</i>
IVD	3.35 <sup>a</sup>	3.35	2.25 <sup>a</sup>	2.35 <sup>a</sup>	1.50		1.50	4.57 <sup>a</sup> 4.78 <sup>a</sup>	298	Benzol- <i>d</i> <sub>6</sub>
IVE	3.89 3.26	3.65	6.23 5.24	2.07 1.61	2.30 <sup>a</sup>		1.30	4.35 4.44 4.58 <sup>a</sup>	298	Benzol- <i>d</i> <sub>6</sub>
VI <sup>b</sup>	3.39	2.88	2.45	2.15 <sup>a</sup>	1.54 1.28	3.39 2.72	1.56 1.96	4.10 4.35 4.48 4.58 5.01 <sup>a</sup> 5.06 5.11	298	Toluol- <i>d</i> <sub>8</sub>

<sup>a</sup> Doppelte Intensität. <sup>b</sup>  $\delta(\text{Mo-H}) - 13.9$  ppm.

Methylengruppen ergeben für IVA ein AA'BB'- und für IVB ein AA'BB'XY-Spektrum, die jedoch durch die Kopplung mit den terminalen Enylprotonen weiter aufgespalten sind. Auch für IVD erscheinen die *exo*- und *endo*-Methylenprotonen in Nachbarschaft zum Enylsystem (H(4), H(8), H(4'), H(8')) deutlich von denen in 5- bis 7-Stellung abgesetzt, die zusammen ein breites, linienreiches Multiplett ergeben.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von IVE besteht aus zwölf Signalen (Tab. 1), deren relative Intensitäten sich wie 3/1/1/2/1/1/1/1/1/2/1/1 verhalten. Die Methylcyclopentadienyl-Ringprotonen bilden ein ABCD-System, woraus unmittelbar C<sub>1</sub>-Symmetrie für IVE folgt. Die Zuordnung der übrigen Signale basiert auf Homoentkopplungsexperimente. Drei Signale um 3.6 ppm werden einem koordinierten Enyl-System, zwei tieffeldverschobene Signale bei 5.23 und 6.23 ppm zwei olefinischen Protonen zugeordnet. Die drei komplexen Multipletts (1/1/2) zwischen 1.61 und 2.31 ppm entsprechen aufgrund ihrer Aufspaltung zwei benachbarten *sp*<sup>3</sup>-Methylengruppen. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten beweisen einen  $\eta^3$ -Cycloheptadien-1-yl-Liganden für IVD.

Der Komplex VI zeigt in Toluol-*d*<sub>8</sub> insgesamt achtzehn Signale (Tab. 1). Zwei Methylsingulets und acht eng aufgespaltene Doppeltripletts, von denen zwei bei 5.01 ppm übereinander liegen, sind zwei chemisch unterschiedlichen Methylcyclopentadienyl-Liganden eines chiralen zweikernigen Komplexes zuzuordnen. Auffällig ist ein stark hochfeldverschobenes Singulett einfacher Intensität bei  $\delta - 13.9$  ppm, welches einen Hydrido-Liganden anzeigt. Die übrigen neun Multipletts lassen sich drei koordinierten *sp*<sup>2</sup>-Methin- und drei *sp*<sup>3</sup>-Methylen-Gruppen zuordnen. Eine

Tabelle 2

Lageparameter der Atome von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_3(\text{H})(\mu\text{-}\eta^{1:4}\text{-C}_7\text{H}_9)]$  (VI) mit isotropen Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2$ )

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{eq}}$
Mo(1)	0.2831(1)	-0.2553(1)	0.0698(1)	2.6(1)
Mo(2)	0.6553(1)	-0.2914(1)	0.1881(1)	2.3(1)
O(8)	0.2656(4)	-0.3794(2)	0.3189(5)	5.5(1)
O(9)	0.1638(4)	-0.1152(3)	0.3772(5)	5.2(1)
O(10)	0.6273(4)	-0.2130(2)	-0.1570(4)	4.8(1)
C(1)	0.4644(5)	-0.1712(3)	0.2173(5)	2.5(1)
C(2)	0.5573(5)	-0.1905(3)	0.3963(5)	2.6(1)
C(3)	0.7219(5)	-0.1926(3)	0.4444(6)	3.0(1)
C(4)	0.7932(5)	-0.1723(3)	0.3208(6)	3.4(1)
C(5)	0.7469(5)	-0.0858(3)	0.2484(7)	4.0(1)
C(6)	0.5865(6)	-0.0327(3)	0.2683(7)	4.0(1)
C(7)	0.4488(5)	-0.0821(3)	0.1628(6)	3.3(1)
C(8)	0.2718(5)	-0.3319(3)	0.2254(6)	3.5(1)
C(9)	0.2072(5)	-0.1668(3)	0.2619(6)	3.4(1)
C(10)	0.6332(5)	-0.2415(3)	-0.0295(6)	3.3(1)
C(11)	0.1028(6)	-0.1877(3)	-0.1809(6)	3.8(1)
C(12)	0.0437(5)	-0.2581(3)	-0.1513(7)	3.7(1)
C(13)	0.1422(6)	-0.3387(4)	-0.1956(7)	4.5(1)
C(14)	0.2644(7)	-0.3212(4)	-0.2483(7)	5.0(2)
C(15)	0.2406(6)	-0.2288(4)	-0.2393(6)	4.7(1)
C(16)	0.0206(8)	-0.0913(4)	-0.1715(9)	5.8(2)
C(21)	0.7619(5)	-0.4141(3)	0.3543(6)	3.2(1)
C(22)	0.8862(5)	-0.3820(3)	0.3245(7)	3.7(1)
C(23)	0.8712(6)	-0.3951(4)	0.1328(7)	4.1(1)
C(24)	0.7334(6)	-0.4326(4)	0.0442(7)	4.2(1)
C(25)	0.6687(6)	-0.4453(3)	0.1798(7)	4.0(1)
C(26)	0.7387(7)	-0.4191(4)	0.5374(7)	4.8(1)
H(2)	0.5253(51)	-0.2090(31)	0.4695(60)	5.0
H(3)	0.7911(51)	-0.2177(31)	0.5352(58)	5.0
H(4)	0.9066(52)	-0.1995(31)	0.3478(59)	5.0
H(12)	-0.0370(52)	-0.2441(31)	-0.1198(59)	5.0
H(13)	0.1462(51)	-0.3992(31)	-0.1845(58)	5.0
H(14)	0.3623(51)	-0.3680(31)	-0.2908(59)	5.0
H(15)	0.3064(51)	-0.2042(31)	-0.2681(59)	5.0
H(22)	0.9553(51)	-0.3437(31)	0.4144(60)	5.0
H(23)	0.9358(50)	-0.3803(31)	0.0736(58)	5.0
H(24)	0.7053(51)	-0.4455(31)	-0.0656(58)	5.0
H(25)	0.5880(51)	-0.4784(31)	0.1672(58)	5.0
H(51)	0.8268(51)	-0.0531(32)	0.3247(58)	5.0
H(52)	0.7498(51)	-0.0984(31)	0.1240(58)	5.0
H(61)	0.5892(50)	-0.0153(31)	0.4064(57)	5.0
H(62)	0.5572(51)	-0.0244(31)	0.2277(58)	5.0
H(71)	0.3549(51)	-0.0458(31)	0.1933(60)	5.0
H(72)	0.4276(51)	-0.0833(31)	0.0343(58)	5.0
H(261)	0.6186(51)	-0.4184(31)	0.5283(58)	5.0
H(262)	0.7798(51)	-0.4746(31)	0.5761(60)	5.0
H(263)	0.7474(51)	-0.3720(31)	0.6125(58)	5.0

vollständige Analyse des Spektrums ist wegen der zu geringen Dispersion der Signale bei 200 MHz nicht möglich.

### Kristallstruktur von $[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_3(\text{H})(\mu\text{-}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_9)]$

Tricarbonyl- $\mu\text{-}\eta^{1:4}$ -1,3-cycloheptadien-1-yl-hydrido-bis( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (VI) kristallisiert triklin mit der Raumgruppe *P1* und den Zellkon-

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ) von  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_3(\text{H})(\mu\text{-}\eta^{1:4}\text{-C}_7\text{H}_9)]$  (VI). M(1) und M(2) sind die Ringschwerpunkte der  $\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ -Liganden an Mo(1) und Mo(2)

Mo(1)–Mo(2)	313.3(1)	C(1)–C(7)	150.8(6)
Mo(1)–C(1)	220.9(4)	C(2)–C(3)	140.4(7)
Mo(1)–C(8)	191.2(6)	C(3)–C(4)	141.8(9)
Mo(1)–C(9)	195.1(5)	C(4)–C(5)	150.0(6)
Mo(1)–C(11)	238.7(5)	C(5)–C(6)	151.6(7)
Mo(1)–C(12)	230.7(5)	C(6)–C(7)	153.0(7)
Mo(1)–C(13)	234.3(5)	C(8)–O(8)	116.5(7)
Mo(1)–C(14)	240.4(7)	C(9)–O(9)	115.2(6)
Mo(1)–C(15)	240.8(6)	C(10)–O(10)	114.8(7)
Mo(1)–M(1)	205.0(6)	C(11)–C(12)	141.5(7)
Mo(2)–C(1)	224.7(4)	C(11)–C(15)	140.5(8)
Mo(2)–C(2)	221.0(4)	C(11)–C(16)	151.1(5)
Mo(2)–C(3)	223.2(4)	C(12)–C(13)	139.7(6)
Mo(2)–C(4)	234.5(4)	C(13)–C(14)	137.8(11)
Mo(2)–C(10)	194.1(6)	C(14)–C(15)	139.9(6)
Mo(2)–C(21)	239.7(4)	C(21)–C(22)	141.9(8)
Mo(2)–C(22)	232.1(4)	C(21)–C(25)	140.0(7)
Mo(2)–C(23)	229.6(5)	C(21)–C(26)	150.6(10)
Mo(2)–C(24)	228.7(4)	C(22)–C(23)	141.2(10)
Mo(2)–C(25)	236.8(4)	C(23)–C(24)	141.0(8)
Mo(2)–M(2)	200.3(3)	C(24)–C(25)	140.6(11)
C(1)–C(2)	143.6(6)		
Mo(2)–Mo(1)–C(1)	45.8(2)	C(1)–Mo(2)–C(10)	78.7(3)
Mo(2)–Mo(1)–M(1)	121.4(3)	C(2)–Mo(2)–C(3)	36.8(3)
Mo(2)–Mo(1)–C(8)	92.6(3)	C(2)–Mo(2)–C(4)	64.9(3)
Mo(2)–Mo(1)–C(9)	108.4(3)	C(2)–Mo(2)–M(2)	130.2(3)
C(1)–Mo(1)–M(1)	127.8(3)	C(2)–Mo(2)–C(10)	111.1(3)
C(1)–Mo(1)–C(8)	110.3(3)	C(3)–Mo(2)–C(4)	36.0(3)
C(1)–Mo(1)–C(9)	70.7(3)	C(3)–Mo(2)–M(2)	112.9(3)
M(1)–Mo(1)–C(8)	121.5(4)	C(3)–Mo(2)–C(10)	110.6(3)
M(1)–Mo(1)–C(9)	122.5(4)	C(4)–Mo(2)–M(2)	116.1(3)
C(8)–Mo(1)–C(9)	79.9(3)	C(4)–Mo(2)–C(10)	79.3(3)
Mo(1)–Mo(2)–C(1)	44.8(2)	M(2)–Mo(2)–C(10)	118.0(4)
Mo(1)–Mo(2)–C(2)	68.8(2)	C(1)–C(2)–C(3)	118.8(7)
Mo(1)–Mo(2)–C(3)	105.2(2)	C(2)–C(3)–C(4)	120.3(7)
Mo(1)–Mo(2)–C(4)	120.1(2)	C(3)–C(4)–C(5)	123.8(7)
Mo(1)–Mo(2)–M(2)	122.6(3)	C(4)–C(5)–C(6)	114.3(7)
Mo(1)–Mo(2)–C(10)	84.0(2)	C(5)–C(6)–C(7)	113.2(7)
C(1)–Mo(2)–C(2)	37.6(3)	C(6)–C(7)–C(1)	114.3(7)
C(1)–Mo(2)–C(3)	66.2(3)	Mo(1)–C(8)–O(8)	179.2(7)
C(1)–Mo(2)–C(4)	75.4(3)	Mo(1)–C(9)–O(9)	179.0(7)
C(1)–Mo(2)–M(2)	160.3(3)	Mo(2)–C(10)–O(10)	177.0(7)

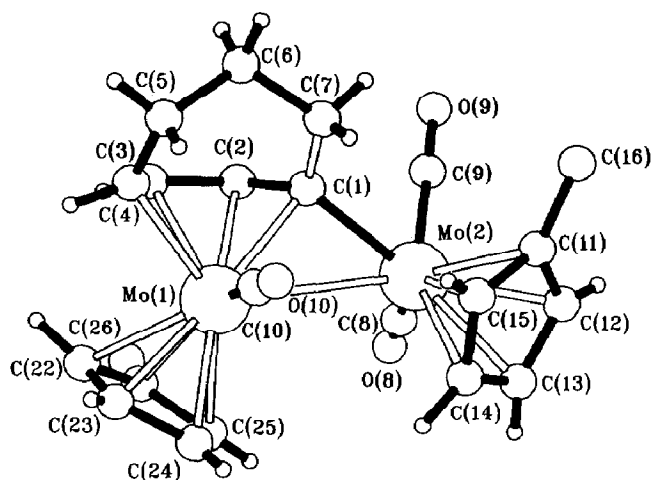


Fig. 1. Molekülstruktur von Tricarbonyl- $\mu$ - $\eta^{1:4}$ -1,3-cycloheptadien-1-yl-hydrido-bis( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (VI).

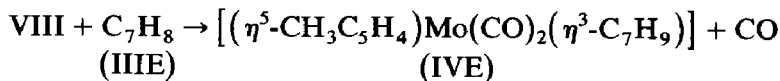
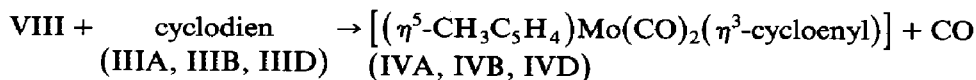
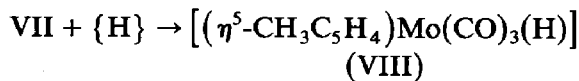
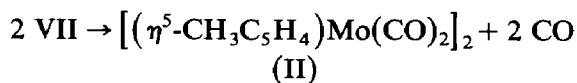
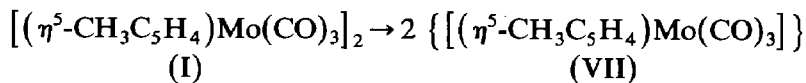
stanten  $a$  896.8(1),  $b$  1563.5(6),  $c$  769.5(1) pm;  $\alpha$  103,03(2),  $\beta$  107.48(2),  $\gamma$  76.47(2)°. Die Ortskoordinaten sind in Tab. 2, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel in Tab. 3 zusammengefasst. Die Molekülstruktur (Fig. 1) setzt sich aus einem Dicarboxyl- $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl-molybdän- und einem Carbonyl- $\eta^4$ -cycloheptadienyl- $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl-molybdän-Fragment zusammen. Die beiden Fragmente sind über eine  $\sigma$ -Bindung zwischen Mo(1) und C(1) des 1,3-Cycloheptadien-1-yl-Liganden (Mo(1)–C(1) 220.9 pm) miteinander verknüpft. Mit 313.3 pm wäre der Mo–Mo-Abstand mit einer Mo–Mo-Einfachbindung zu vereinbaren. In  $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6]$  beträgt der Mo–Mo-Abstand 323.5(1) pm [30,31]. Der 1,3-Cycloheptadien-1-yl-Ligand nimmt eine Wannenform ein. C(1) bis C(4) sind an Mo(2)  $\pi$ -gebunden mit Abständen von 224.7, 221.0, 232.2 und 234.5 pm. Die C–C-Bindungslängen zwischen den Dien-Kohlenstoffatomen sind mit 140.4 bis 143.6 pm nahezu gleichlang und liegen zwischen den Abständen von CC-Einfach- und Doppelbindungen. Die Winkel der Ring-Schwerpunkte der beiden Methylcyclopentadienyl-Liganden an den jeweiligen Metallzentren mit dem benachbarten Molybdänatom sind mit 121.4° (M(1)–Mo(1)–Mo(2)) bzw. 122.6° (M(2)–Mo(2)–Mo(1)) nahezu gleich gross. Der Diederwinkel M(1)–Mo(1)–Mo(2)–M(2) beträgt 85.4°.

## Diskussion

$[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6]$  (I) zeigt gegenüber den cyclischen Dienen IIIA–IIIE ein völlig anderes photochemisches Reaktionsverhalten als gegenüber acyclischen Dienen. Bevorzugte Reaktionsprodukte mit acyclischen Dienen sind die zweikernigen Komplexe  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO})(\eta^4\text{-dien})]$  und  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-dien})]$  (dien = 1,3-Butadien, 2-Methyl-1,3-butadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 1,3-Pentadien). Lediglich als Nebenprodukte werden auch  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-enyl})]$ -Komplexe isoliert [23]. Dagegen werden bei der Umsetzung mit 1,3-Cyclopentadien (IIIA) und 1,3-Cyclooctadien (IIID) ausschliesslich die einkernigen  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-cycloenyl})]$ -Komplexe IVA und

IVD in geringen Ausbeuten erhalten. Mit 1,3-Cyclohexadien kann ebenfalls nur der analoge  $\eta^3$ -Cyclohexenyl-Komplex IVC in reiner Form isoliert werden. Bei der chromatographischen Auftrennung des Reaktionsgemisches fällt allerdings eine weitere Fraktion mit  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1915, 1820 und  $1590\text{ cm}^{-1}$  an. Diese stimmen mit denen von  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO})(\eta^4\text{-dien})]$ -Komplexen überein. Wir werten dies als Hinweis auf die Bildung von  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO})(\eta^4\text{-1,3-cyclohexadien})]$  (V). V ist mit einer zweiten, nicht näher charakterisierbaren Verbindung verunreinigt, die weder chromatographisch noch durch Umkristallisieren abgetrennt werden kann. 1,3,5-Cycloheptatrien (IIIE) ergibt mit I, völlig vergleichbar mit IIIA, IIIB und IIID, Dicarbonyl- $\eta^3$ -2,4-cycloheptadien-1-yl- $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl-molybdän (IVE). Dessen Bindungsverhältnisse entsprechen denen der Chelat-Komplexe des Typs  $\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^{5:3}\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_7\text{H}_8)\text{CR}_2)$ , welche durch photochemische Reaktion von  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)$  mit 6-disubstituierten Pentafulvenen entstehen [32–37].

Die Bildung der  $\eta^3$ -Cycloenyl-Komplexe IVA, IVB, IVD und des  $\eta^3$ -2,4-Cycloheptadien-1-yl-Komplexes IVE lässt sich erklären, wenn man die gut studierte photochemische Reaktivität von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6]$  [38–41], die sich nicht prinzipiell von der von I unterscheiden sollte, berücksichtigt. Primär erfolgt photochemisch Homolyse der Mo–Mo-Bindung von I. Der gebildete 17-Elektronen-Komplex  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_3]$  (VII) reagiert bevorzugt unter CO-Verlust und Dimerisierung zu  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4]$  (II) ab. Ein geringer Teil ergibt unter Wasserstoffaufnahme aus dem Lösungsmittel Tricarbonyl-hydrido- $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl-molybdän (VIII). Bei UV-Bestrahlung liefert VIII mit konjugierten Dienen unter CO-Verlust und Hydridübertragung die  $\eta^3$ -Cycloenyl-Komplexe IVA, IVB, IVD und den  $\eta^3$ -Cycloheptadienyl-Komplex IVE.



Wird 1,3-Cycloheptadien (IIIC) mit I umgesetzt, so erhält man als einzige isolierbare Verbindung das zweikernige Tricarbonyl- $\mu\text{-}\eta^{1:4}$ -1,3-cycloheptadien-1-yl-hydrido-bis( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)molybdän (VI) (Fig. 1).  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch können an VI zwei chemisch unterschiedliche Methylcyclopentadienyl-Liganden beobachtet werden, sowie ein zu hohem Feld verschobenes Singulett bei  $\delta -13.9$  ppm, das einem Hydrido-Liganden zuzuordnen ist. Eine vollständige Bestimmung der  $^1\text{H-}^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten des 1,3-Cycloheptadien-1-yl-Liganden stößt wegen der teilweise komplexen Aufspaltung und Überlagerung der Protonensignale



auf Schwierigkeiten. Eine Zuordnung ist jedoch aufgrund von Entkopplungsexperimenten möglich (Tab. 1).

Obwohl sich Komplex VI so wie die  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_2(\mu_2\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO})(\eta^4\text{-dien})]$ -Komplexe aus der Komponente  $\{(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_3\}$  mit 28-Valenz-Elektronen und einem Dien aufbauen, unterscheiden sich die Bindungsverhältnisse grundlegend. Während die fehlenden sechs Elektronen in den  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO})(\eta^4\text{-dien})]$ -Komplexen durch  $\pi$ -Koordination des Diens und des  $\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO}$ -Liganden eingebracht werden, liefert in VI das 1,3-Cycloheptadien vier Elektronen durch  $\pi$ -Bindung und zwei durch oxidative Addition der 1-ständigen C-H-Bindung an das  $\{(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_3\}$ -Fragment. Während  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-CO})(\eta^4\text{-dien})]$  als Dien-Komplexe des instabilen  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_5]$  [42] aufzufassen sind, ist VI als Derivat von I anzusehen, in welchem drei Carbonyle durch den 1,3-Cycloheptadien-1-yl- und den Hydrido-Liganden ersetzt sind.

Da der  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesene Hydrido-Ligand röntgenographisch nicht lokalisierbar ist, kann seine ungefähre Lage nur vermutet werden. Zwei Alternativen sind zu erwägen.

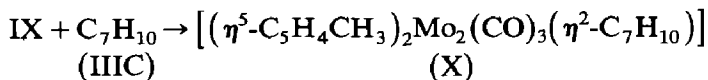
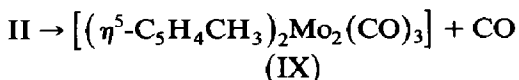
Zum einen ein terminaler Hydrido-Ligand an Mo(1), der aufgrund der Elektronenzahl eine Mo-Mo-Einfachbindung zur Folge hätte, mit der der Mo(1)-Mo(2)-Abstand in Einklang wäre. Die Winkel Mo(2)-Mo(1)-C(1) 45.8, Mo(2)-Mo(1)-C(8) 92.6, Mo(2)-Mo(1)-C(9) 108.4, C(8)-Mo(1)-C(9) 79.9° sind mit dessen Position im Raum der Winkelhalbierenden von C(8)-Mo(1)-Mo(2) zu vereinbaren.

Zum anderen ein verbrückender Hydrido-Ligand, ungefähr in der Ebene Mo(1)-Mo(2)-C(1), der mit den drei genannten Atomen ein Viereck aufspannt. Die beiden Molybdän-Atome wären dann ausser über C(1) über eine Zwei-Elektronen-drei-Zentren-Bindung Mo(1)-H-Mo(2) miteinander verknüpft. Diese Anordnung ergibt an den beiden Molybdän-Zentren Ligand-Metall-Ligand-Winkel, die zwei verzerrte, quasi quadratisch pyramidale Koordinationssphären beschreiben. Die chemische Verschiebung des Hydrido-Liganden von VI liegt mit  $\delta -13.9$  ppm eher im Bereich von Molybdän-Komplexen mit verbrückenden Hydrido-Liganden wie  $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{H})(\text{CO})_6]^+$  ( $\delta -20.99$  ppm) [43]. Molybdän-Komplexe mit terminalen Hydrido-Liganden wie  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{H})(\text{CO})_3]$  zeigen dagegen Signale um  $\delta -5.52$  ppm [44]. Wir werten dies als Hinweis für das Vorliegen einer Hydrido-Brücke in VI.

VI zeigt mit den  $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{H})(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-dienyl})]$ -Komplexen [16-19] deutliche Parallelen. Allerdings konnte bislang bei der Photoreaktion von Dekacarbonyldirhenium mit konjugierten Dienen kein mit VI direkt vergleichbares  $[\text{Re}_2(\text{CO})_7(\text{H})(\mu\text{-}\eta^{1:4}\text{-dienyl})]$  nachgewiesen werden. Teilweise ähnliche Bindungsverhältnisse wie in VI wurden an  $[\text{Mo}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_4(\mu_3\text{-}\eta^{1:1:1:4}\text{-CCHC}(\text{CH}_3)\text{CH})]$ , welches in siedendem Toluol neben anderen Produkten aus dem Allyliden-Komplex  $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-CHCHC}(\text{CH}_3)_2)]$  entsteht, nachgewiesen [45]. In diesem Komplex ist ein  $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3]$ -Fragment zu erkennen, an welches ein Metalla-3-methyl-2,4-cyclopentadien-2-yl-,  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{CCHC}(\text{CH}_3)\text{CH}]$ , als 6-Elektronen-Donator gebunden ist.

Wir erklären die Bildung von VI ausgehend von II über den koordinativ ungesättigten Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_3]$  (IX) und das Intermediat X mit  $\eta^2$ -koordiniertem 1,3-Cycloheptadien-Liganden. Durch  $\pi$ -Bindung der zweiten Dop-

pelbindung an ein Molybdän-Atom, oxidativer Addition an das andere und Wanderung eines CO-Liganden könnte sich X in VI umlagern.



Das reaktive Verhalten konjugierter Diene gegenüber I wird, wie unsere Versuche zeigen durch die strukturellen Gegebenheiten der Diene entscheidend beeinflusst. Nicht nur Faktoren wie offenkettig oder cyclisch, sondern auch die Ringgröße von cyclischen Dienen beeinflussen das Produktbild. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass sichere Vorhersagen der Reaktivität ungesättigter Kohlenwasserstoffe gegenüber Übergangsmetall-Komplexen anhand bekannter Reaktionsmuster nur eingeschränkt zu treffen sind.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in Stickstoffatmosphäre unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oder Natrium/Benzophenon getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Das zur Säulenchromatographie verwendete Aluminiumoxid (Macherey, Nagel & Co) wurde 4 h bei 453 K im HV ausgeheizt, mit 5% stickstoffgesättigtem Wasser deaktiviert und unter Stickstoff aufbewahrt.

Die photochemische Reaktion wurde in einer kühlbaren Bestrahlungsapparatur aus Duranglas durchgeführt. Die Apparatur besteht aus drei koaxialen Kammern. In der inneren befindet sich eine 150 W Quecksilber-Hochdrucklampe (TQ 150, Original Hanau Heraeus Quarzlampen GmbH), durch die mittlere wird das mit einem Kryostaten (SK 80 D, Lauda) temperierte Kühlmittel (Methanol) gepumpt, die äussere Kammer enthält die Reaktionslösung.

Die NMR-Spektren wurden mit dem FT-NMR-Spektrometer WP 200 (Bruker) bei 200 MHz (<sup>1</sup>H) und 50.28 MHz (<sup>13</sup>C) aufgenommen. Zur Vermessung der IR-Spektren im Bereich von 2100–1500 cm<sup>-1</sup> diente das Gitterspektrometer Modell 297 (Perkin-Elmer). Die C-H-Elementaranalysen wurden mit dem Microanalyzer 240 (Perkin-Elmer) durchgeführt.

Die Darstellung von  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  (I) erfolgte nach Literaturvorschrift [46]. Alle übrigen verwendeten Reagenzien waren handelsübliche Präparate.

#### 1. Photochemische Umsetzung von $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ (I) mit 1,3-Cyclopentadien (IIIA)

Eine Lösung von 1.0 g (1.93 mmol)  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  (I) und 1 ml 1,3-Cyclopentadien (IIIA) in 800 ml n-Pentan wird bei 253 K solange bestrahlt, bis die Ausgangsverbindung IR-spektroskopisch nicht mehr nachzuweisen ist (40–60 min). Nach Abfiltrieren brauner Zersetzungsprodukte und Einengen der Lösung im Vakuum auf ca. 20 ml erfolgt die Auftrennung des Reaktionsgemisches durch Chromatographie an Aluminiumoxid bei 253 K mit n-Pentan als Elutionsmittel.

1. Fraktion: Aus der gelben Lösung wird nach Entfernen des Lösungsmittels und

Sublimation des Rückstandes bei 353 K Dicarboxyl- $\eta^3$ -cyclopentenyl- $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl-molybdän (IVA) erhalten. Der Komplex wird aus Pentan umkristallisiert und fällt in Form gelber Kristalle an. Ausbeute 20 mg (2% bez. auf I). Gef.: C, 52,5; H, 4,5.  $C_{13}H_{14}O_2Mo$  (298,19) ber.: C, 52,36; H, 4,73%. IR: 1950, 1880  $cm^{-1}$ .

2. *Fraktion*: Aus der roten Lösung wird  $[Mo_2(\eta^5-C_5H_4CH_3)_2(CO)_4]$  (II) isoliert.

2. *Photochemische Umsetzung von  $[(\eta^5-CH_3C_5H_4)Mo(CO)_3]_2$  (I) mit 1,3-Cyclohexadien (IIIB)*

Eine Lösung von 1,0 g (1,93 mmol)  $[(\eta^5-CH_3C_5H_4)Mo(CO)_3]_2$  (I) und 1 ml 1,3-Cyclohexadien (IIIB) in 800 ml n-Pentan wird bei 253 K wie unter 1. beschrieben bestrahlt (40–60 min) und aufgearbeitet.

1. *Fraktion, n-Pentan*: Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstandes wird gelbes, kristallines Dicarboxyl- $\eta^3$ -cyclohexenyl- $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl-molybdän (IVB) isoliert. Ausbeute 25 mg (2% bez. auf I). Gef.: C, 53,6; H, 5,13.  $C_{14}H_{16}O_2Mo$  (312,22) ber.: C, 53,86; H, 5,17%. IR: 1954, 1881  $cm^{-1}$ .

2. *Fraktion, n-Pentan*: rote Kristalle des Komplexes II.

3. *Fraktion, n-Pentan/Ether 5/1*: IR-spektroskopisch sind in der Lösung ein Dicarboxyl- und ein Tricarboxyl-Komplex nachzuweisen. Die beiden Verbindungen konnten bisher weder an Aluminiumoxid, Kieselgel noch an Florisil chromatographisch aufgetrennt werden.

3. *Photochemische Umsetzung von  $[(\eta^5-CH_3C_5H_4)Mo(CO)_3]_2$  (I) mit 1,3-Cycloheptadien (IIIC)*

Eine Lösung von 1,0 g (1,93 mmol)  $[(\eta^5-CH_3C_5H_4)Mo(CO)_3]_2$  (I) und 1 ml 1,3-Cycloheptadien (IIIC) in 800 ml n-Pentan wird bei 253 K wie unter 1. beschrieben bestrahlt (40–60 min) und aufgearbeitet.

1. *Fraktion, n-Pentan*: Die hellgelbe Lösung enthält, IR-spektroskopisch nachweisbar einen *cis*-Dicarboxyl-Komplex, welcher jedoch in so geringer Menge anfällt, dass er nicht isoliert werden kann.

2. *Fraktion, n-Pentan*: Gemisch aus nicht umgesetzter Ausgangsverbindung I und Komplex II.

3. *Fraktion, n-Pentan*: Nach Abziehen des Lösungsmittels wird Tricarboxyl- $\mu$ -( $\eta^4$ -1,3-cycloheptadien-1-yl)-hydrido-bis( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän (VI) als orangefarbener Rückstand erhalten. Die weitere Reinigung wird durch Umkristallisieren aus n-Pentan erreicht. Orangerote Kristalle. Ausbeute 20 mg (2% bez. auf I). Gef.: C, 49,7; H, 4,63.  $C_{22}H_{24}O_3Mo_2$  (528,31) ber.: C, 50,03; H, 4,58%. IR: 1945, 1919, 1849  $cm^{-1}$ .

4. *Fraktion, n-Pentan/Ether 2/1*: Die rotbraune Lösung zersetzt sich bei der Aufarbeitung.

5. *Fraktion, Ether*: Nach Entfernen des Lösungsmittels und Auskristallisieren erhält man ein grün-schwarzes Pulver, welches bisher noch nicht eindeutig identifiziert werden konnte.

4. *Photochemische Umsetzung von  $[(\eta^5-CH_3C_5H_4)Mo(CO)_3]_2$  (I) mit 1,3-Cyclooctadien (IIID)*

Eine Lösung von 1,0 g (1,93 mmol)  $[(\eta^5-CH_3C_5H_4)Mo(CO)_3]_2$  (I) und 1 ml 1,3-Cyclooctadien (IIID) in 800 ml n-Pentan wird bei 253 K wie unter 1. beschrieben bestrahlt (40–60 min) und aufgearbeitet.

1. *Fraktion*: Aus der gelben Lösung wird nach Entfernen des Lösungsmittels und Sublimation des Rückstandes bei 353 K Dicarboxyl- $\eta^3$ -cyclooctenyl- $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl-molybdän (IVD) erhalten. Der Komplex wird aus Pentan umkristallisiert und bildet gelbe Kristalle. Ausbeute 25 mg (2% bez. auf I). Gef.: C, 56.9; H, 6.2.  $C_{16}H_{20}O_2Mo$  (340.28) ber.: C, 56.48; H, 5.93%. IR: 1955, 1878  $cm^{-1}$ .
2. *Fraktion*: Aus der roten Lösung wird kristallines  $[Mo_2(\eta^5-C_5H_4CH_3)_2(CO)_4]$  (II) isoliert.

5. *Photochemische Umsetzung von  $[(\eta^5-CH_3C_5H_4)Mo(CO)_3]_2$  (I) mit 1,3,5-Cycloheptatrien (III E)*

Eine Lösung von 1.0 g (1.93 mmol) I und 0.5 ml 1,3,5-Cycloheptatrien (III E) in 800 ml n-Pentan wird bei 263 K 45 min lang bestrahlt. Die Auftrennung des braunen Reaktionsgemisches erfolgt entsprechend 1.

1. *Fraktion, n-Pentan*: Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus n-Pentan umkristallisiert. Man erhält hellgelbe Kristalle von Dicarboxyl- $(\eta^3-2,4\text{-cycloheptadien-1-yl})\eta^5$ -methylcyclopentadienyl-molybdän (IVE). Ausbeute 40 mg (3% bez. auf I). Gef.: C, 55.1; H, 4.86.  $C_{15}H_{16}O_2Mo$  (324.23) ber.: C, 55.57; H, 4.97%. IR: 1955, 1882  $cm^{-1}$ .
2. *Fraktion, n-Pentan*: Geringe Mengen an Ausgangsverbindung I.

*Röntgenstrukturanalyse von Tricarboxyl- $\mu$ - $(\eta^1:\eta^4-1,3\text{-cycloheptadien-1-yl})\text{-hydrido-bis}(\eta^5\text{-methylcyclopentadienyl})\text{-dimolybdän (VI)}$*

$C_{22}H_{23}O_3Mo_2$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P1$  mit den Zellkonstanten  $a$  896.8(1),  $b$  1563.5(6),  $c$  769.5(1) pm,  $\alpha$  103.03(2),  $\beta$  107.48(2),  $\gamma$  76.47(2)°;  $V$  0.9865(8)  $nm^3$ ,  $Z = 2$ ,  $D_{ber}$  1.52  $g\ cm^{-3}$ . Die Röntgenintensitäten wurden auf einem CAD4-Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius) im  $\omega-2\theta$ -Scan-Betrieb unter Verwendung von monochromatischer Mo- $K_\alpha$ -Strahlung an einem Kristall mit den Dimensionen  $0.06 \times 0.20 \times 0.18\ mm^3$  bei 293 K gesammelt. Bei den Daten wurde eine empirische Absorptionskorrektur  $\mu(Mo-K_\alpha)$  12.499  $cm^{-1}$  angebracht. Nach der Datenreduktion resultieren 3008 unabhängige Reflexe ( $4^\circ \leq 2\theta_{max} \leq 50^\circ$ ) mit  $F_0^2 < 2.0\sigma(F_0^2)$ . Die Struktur wurde zu  $R = 0.034$ ,  $R_w = 0.033$  verfeinert.

Strukturfaktorenlisten sind auf Wunsch bei den Autoren abrufbar. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegnummer CSD 53 036, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

## Dank

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

## Literatur

- 1 C.G. Kreiter und W. Lipps, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 191; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 201.
- 2 C.G. Kreiter und W. Lipps, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 973.
- 3 M. Leyendecker und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 249 (1983) C31.

- 4 C.G. Kreiter und M. Leyendecker, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 225.
- 5 M. Zöller, H.E. Sasse und M.L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 425 (1976) 257.
- 6 M. Leyendecker, Diplomarbeit, U. Kaiserslautern, 1982.
- 7 W. Lamanna und M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 989.
- 8 M. Brookhart, W. Lamanna und M.B. Humphrey, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 2117.
- 9 A.J. Schultz, R.G. Teller, M.A. Beno, J.M. Williams, M. Brookhart, W. Lamanna, und M.B. Humphrey, *Science*, 220 (1983) 197.
- 10 M. Brookhart, W. Lamanna, und A.R. Pinkas, *Organometallics*, 2 (1983) 638.
- 11 M. Brookhart, und A. Lukacs, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4161.
- 12 G. Winkhaus und G. Wilkinson, *Proc. Chem. Soc.*, (1960) 311.
- 13 G. Winkhaus, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 3807.
- 14 G. Winkhaus, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 319 (1962) 405.
- 15 E.W. Abel und S. Moorhouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1706.
- 16 K.H. Franzreb und C.G. Kreiter, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1058.
- 17 K.H. Franzreb und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) 189.
- 18 C.G. Kreiter, K.H. Franzreb, W. Michels und U. Schubert, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 1188.
- 19 C.G. Kreiter, K.H. Franzreb und W.S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 904.
- 20 P.O. Nubel, und T.L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 4955.
- 21 P.O. Nubel, und T.L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3474.
- 22 P.O. Nubel, und T.L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 644.
- 23 C.G. Kreiter, G. Wendt und J. Kaub, *J. Organomet. Chem.*, 346 (1988) 35.
- 24 G. Wendt, Dissertation Universität Kaiserslautern, 1986.
- 25 C.G. Kreiter, *Adv. Organomet. Chem.*, 26 (1986) 297.
- 26 L.T. Reynolds und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9 (1958) 86.
- 27 E.O. Fischer und K. Ulm, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2413.
- 28 F.W.S. Benfield, R.A. Forder, M.L.H. Green, G.A. Moser und K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 128.
- 29 J.W. Faller und H.H. Murray, *Organometallics*, 2 (1983) 400.
- 30 F.C. Wilson und D.P. Shoemaker, *J. Chem. Phys.*, 27 (1957) 809.
- 31 R.D. Adams, D.M. Collins und F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1086.
- 32 C.G. Kreiter und H. Kurz, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1285.
- 33 C.G. Kreiter und H. Kurz, *J. Organomet. Chem.*, 214 (1981) 339.
- 34 C.G. Kreiter und H. Kurz, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1322.
- 35 C.G. Kreiter und H. Kurz, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 841.
- 36 C.G. Kreiter und E. Michels, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 344.
- 37 E. Michels und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) C1.
- 38 M.S. Wrighton und D.S. Ginley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4246.
- 39 J.L. Hughey IV, C.R. Bock und T.J. Meyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4440.
- 40 D.S. Ginley, C.R. Bock und M.S. Wrighton, *Inorg. Chim. Acta*, 23 (1977) 85.
- 41 G.L. Geoffroy und M.S. Wrighton, *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York, 1979.
- 42 R.H. Hooker, K.A. Mahmoud und A.J. Rest, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) C25.
- 43 A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3653.
- 44 A. Davison, J.A. McCleverty und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1963) 1133.
- 45 W.E. Carroll, M. Green, A.G. Orpen, C.J. Schaverien und I.D. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 1021.
- 46 R.G. Hayter, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1031.