

Journal of Organometallic Chemistry, 397 (1990) C1–C5

Elsevier Sequoia S.A., Lausanne

JOM 21292PC

Preliminary communication

Fulvenylsubstituierte Cp-Liganden: Synthese und Struktur von (6-Pentafulvenyl- η^5 -cyclopentadienyl)tricarbonylmolybdat(0)

Peter Härter* und Paul Kiprof

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching (B.R.D.)

(Eingegangen den 31. Juli 1990)

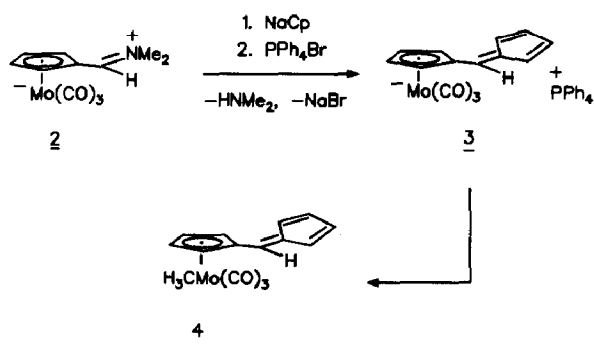
Abstract

Upon reaction of $(\text{CO})_3\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{=CHNMe}_2)$, **2**, with NaCp the new purple anionic complex $[(\text{CO})_3\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{CH=C}_5\text{H}_4)]^- \text{PPh}_4^+$, **3**, is formed almost quantitatively. The structure of **3** was determined by an X-ray diffraction study. **3** can be cleanly alkylated at the metal center.

Wir haben kürzlich über einen einfachen Zugang zu dem Halbsandwichkomplex $(\text{CO})_3\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{CH=C}_5\text{H}_4)$, **1**, berichtet [1]. Da sich **1** sehr gut als Ausgangskomplex für die stufenweise Synthese von heterodinuclearen Komplexen eignet, waren wir an einer Ausweitung dieser Syntheseroute auf entsprechende Komplexe aus der Chromreihe interessiert.

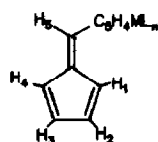
Der beim Mangankomplex eingeschlagene Syntheseweg—die Deprotonierung des Cp-Liganden und anschließende Umsetzung mit 6-*N*-Dimethylaminopentafulven—erwies sich allerdings bei Komplexen wie z.B. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ als nicht gangbar, obwohl die Deprotonierung des Cp-Liganden bei Komplexen dieses Typs beschrieben wurde [2]. Wir fanden schließlich, daß der schon seit langem bekannte Fulvenkomplex **2** [3] in THF-Lösung bei Raumtemperatur bereitwillig mit 1 Äquivalent NaCp reagiert. Schon nach kurzer Zeit wird die Reaktionslösung rotviolett und man fällt den Titelkomplex, nach Abziehen des Lösungsmittels, als Tetraphenylphosphoniumsalz aus Ethanol aus.

Einen Einblick in die Struktur des neuen Komplexes vermitteln seine spektroskopischen Daten und vor allem eine röntgenographische Strukturbestimmung. Erwartungsgemäß zeigen die IR-Spektren im Carbonylbereich das typischerweise durch die negative Ladung nach niederen Wellenzahlen verschobene $\text{M}(\text{CO})_3$ -Bandenmuster. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man, neben Multipletts für das PPh_4 -Kation (7.6–8.0 ppm), die fünf unterschiedlichen Fulvenprotonen in Form eines Pseudosingulets (6.96 ppm) und von vier Multipletts mit ABCDM-Muster (6.75, 6.44, 6.25 und 6.20 ppm).



Schema 1

Tabelle 1

Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in 3 und 4 (in CD₂Cl₂)

	ML _n		Mo(CO) ₃ Me, 4	
	Mo(CO) ₃ ⁻ , 3		δ (ppm)	J ^a (Hz)
H ₁	6.75	H ₁ , H ₂ 5.05	6.61	H ₁ , H ₂ 5.22
H ₂	6.44	H ₁ , H ₃ 1.28	6.45	H ₁ , H ₃ 1.28
H ₃	6.25	H ₁ , H ₄ 1.95	6.51	H ₁ , H ₄ 2.02
H ₄	6.20	H ₂ , H ₃ 2.19	6.23	H ₂ , H ₃ 2.02
H ₅	6.96	H ₂ , H ₄ 1.65	6.67	H ₂ , H ₄ 1.46
		H ₃ , H ₄ 4.89		H ₃ , H ₄ 5.13
C ₅ H ₄	5.25		5.42	
	5.72		5.62	
CH ₃			0.39	

^a Die Kopplungen zu H₅ wurden nicht bestimmt.

Der Cyclopentadienylring wird durch die beiden Pseudotriplets bei 5.72 und 5.25 ppm ausgewiesen. Die Zuordnung der einzelnen Fulvensignale gelingt durch Vergleich mit Fulvenspektren aus der Literatur [4]. Während die ¹³C-Signale des Fulventeils beim Mangankomplex 1 im Bereich von freien 6-Phenylfulvenen zu liegen kommen [5], findet man sie bei der Titelverbindung aufgrund der erhöhten π-Donorfähigkeit des C₅H₄Mo(CO)₃⁻ Restes nach höherem Feld, in den Bereich von 6-N-Dimethylaminofulvenen, verschoben [6]. Dies impliziert für das Molekül 4 im Fulvenrest eine polarisierte Elektronenverteilung, die sich in gegenüber 1 veränderten Bindungs-abständen und -winkeln äußern sollte [7*].

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

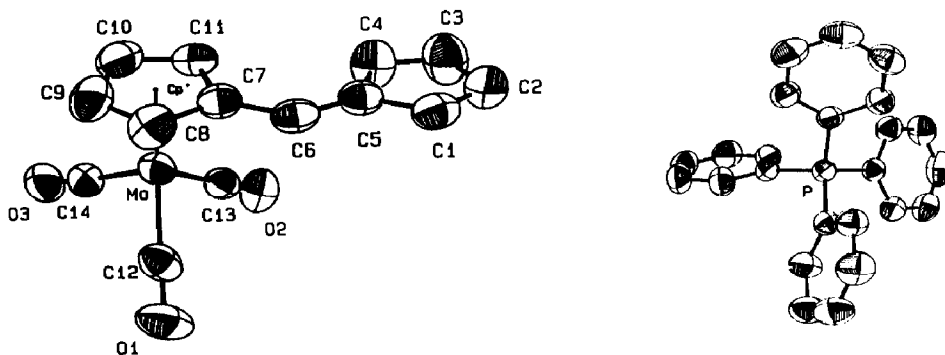
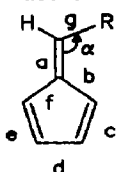


Fig. 1. ORTEP-Darstellung von Komplex 3 (thermische Ellipsoide 50% Wahrscheinlichkeit) und Atomnummerierung.

In der Tat zeigen die Doppelbindungen des Fulvenrestes in der Festkörperstruktur (Fig. 1) weniger ausgeprägte Alternanz (Tabelle 2). Die Bindungsabstände innerhalb des Rings sind vielmehr denen im 6-*N*-Dimethylaminopentafulven ähnlich [8]. Es fällt allerdings auf, daß die Doppelbindung *a* zwischen C(5) und C(6) ebenso kurz ist wie im Mangankomplex 1 und die Bindung *g* zwischen C(6) und dem Cp'-Ring deutlich verkürzt erscheint. Die Verringerung des Diederwinkels zwischen beiden Ringebenen und die Aufweitung des Bindungswinkels α an C(6) kann als weiterer Beleg für den π -Donorcharakter des Mo-Fragments gewertet werden.

Wie erste Versuche zum chemischen Verhalten von 3 zeigen, tritt mit Hydriden keine Reaktion ein. Stärkere Nucleophile wie CH_3^- addieren jedoch an der C(6)-Position unter Bildung des entsprechenden Dianions. Alkylierung mit CH_3I führt in glatter Reaktion zu dem gelben Komplex 4.

Tabelle 2



Bindungs-abstände (pm) und -Winkel ($^\circ$)

	R = NMe ₂ [8]	R = Cp'Mn(CO) ₃ [1]	R = Cp'Mo(CO) ₃ ⁻
<i>a</i>	138.7(4)	135.2(1)	135.4(3) pm
<i>b</i>	142.7(4)	147.4(3)	143.2(3)
<i>c</i>	136.2(5)	132.5(3)	134.2(3)
<i>d</i>	141.4	145.8(3)	143.3(3)
<i>e</i>	135.3	133.3(3)	134.3(3)
<i>f</i>	143.8	145.8(3)	145.0(3)
<i>g</i>		146.6(3)	144.8(3)
α	130.3	128.4(2)	130.0(2)
Dieder < Ful/Cp'	2.6	16.4	9.95(56)

Arbeitsvorschriften

Tricarbonyl(6-Fulvenyl- η^5 -cyclopentadienyl)molybat(0), **3**. 1.2 g (4 mmol) **2** werden bei Raumtemperatur in 40 ml THF mit 0.38 g NaCp (4.3 mmol) 1 h gerührt. Während dieser Zeit ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von rot nach rotviolett. Das Lösungsmittel wird abgezogen. Anschließend nimmt man mit 10 ml Ethanol auf und gibt eine Lösung von 1.8 g PPh_4Br in 10 ml THF zu, wobei das Produkt in Form feiner rotvioletter Nadeln ausfällt. Man filtriert, wäscht dreimal mit je 20 ml Ether und trocknet im Hochvakuum. Ausbeute 2.3 g (88%).

Elementaranalyse: Gef.: C, 68.56; H, 4.58; Mo, 14.76; P, 4.65%. $\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{PMoO}_3$ (660.51) ber.: C, 69.09; H, 4.42; Mo, 14.53; P, 4.69%. Spektroskopische Daten: IR ($\nu(\text{CO})$ -Bereich; cm^{-1}): 1901 (vs), 1793 (vs), 1786 (vs) [CH_2Cl_2]. ^{13}C -NMR (100.40 MHz, 20 °C, d^8 -THF, rel. TMS): $\delta = 233.72$ (CO), 137.86, 136.29 (d, $J(\text{CP}) = 2.76$ Hz), 135.72 (d, $J(\text{CP}) = 11.03$), 131.36 (d, $J(\text{CP}) = 12.87$) [PPh_4^+], 129.61, 127.08, 125.24, 119.55, 119.32, 118.65 [Ful], 99.41, 91.92, 88.12 [Cp']

Tricarbonyl(6-Fulvenyl- η^5 -cyclopentadienyl)methylmolybdän, **4**. Zu einer Lösung von 1.12 g (1.7 mmol) **3** in 30 ml THF werden 150 μl MeI zugegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die nun orange gelbe Reaktionslösung wird filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand dreimal mit je 30 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden nach Zugabe von Kieselgur zur Trockne eingeeengt. Das so erhaltene Pulver wird auf eine mit Kieselgel 60 gefüllte Chromatographiesäule gegeben und mit Hexan/Ether 10 : 1 eluiert. Man erhält das Produkt nach Einengen des Eluates und Kristallisation bei -30°C als filzige gelborange Nadeln. Ausbeute: 350 mg (68%).

Elementaranalyse: gef.: C, 53.58; H, 3.74; Mo, 29.62; O, 14.25%. Ber. C, 53.58; H, 3.60; Mo, 28.53; O, 14.27%. Spektroskopische Daten: IR ($\nu(\text{CO})$ -Bereich, cm^{-1}): 2019 (s), 1932 (vs) [CH_2Cl_2]. ^{13}C -NMR (100.40 MHz, 20 °C, CD_2Cl_2 , rel. TMS): $\delta = 239.30$, 226.32 (CO), 145.17, 135.93, 131.38, 129.98, 127.23, 119.54 (Ful), 107.84, 94.80, 93.42 (Cp'), -17.75 (Me)

Dank. Wir danken der Leonhard-Lorenz-Stiftung für die Bereitstellung von Sachmitteln. Herrn Prof. Dr. W.A. Herrmann sind wir für die stets großzügige Unterstützung zu Dank verpflichtet. Frau K.C. Burkert danken wir für die sorgfältige Mithilfe bei der Durchführung der Versuche.

Literatur und Bemerkungen

- 1 P. Härter, G. Boguth, E. Herdtweck und J. Riede, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1058
- 2 (a) T.Yu. Orlova, V.N. Setkina, V.F. Sizoi und D.N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1953) 201; T.Y. Orlova, V.N. Setkina und D.N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.*, 267 (1984) 309. (b) G.L. Crocco und J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1980) 6110
- 3 R.B. King und M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 801; R.B. King, und A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1837; F. Edelmann und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 134 (1977) 31
- 4 R. Hollenstein, W. von Phillipsborn, R. Vögeli und M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta*, 56 (1973) 847
- 5 D.J. Sardella, C.M. Keane und P. Lemonias, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4963
- 6 B. Lubke, F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 11 cit. Lit.
- 7 Ein geeigneter Kristall wurde durch Kristallisation aus THF/Hexan bei -30°C gewonnen. Größe des vermessenen Kristalls: $0.38 \times 0.33 \times 0.30$ mm; rotbraune Quader. systemat. Auslöschungen: $h0l$ $h+1 = 2n+1$; $0k0$ $k = 2n+1$; Raumgruppe: monoklin $P2_1/n$ (Int. Tab.-Nr.: 14); Gitterkonstanten: least-square verfeinert aus 25 Reflexlagen bei hohen Beugungswinkeln: a 1131.89(3) pm, b 1726.86(6) pm, c

1692.67(10) pm, β 105.09(<1)°, V 1350.2×10^6 pm³; Summenformel: C₃₈H₂₉O₃MoP (660.6 a.m.u.); Z = 4; F(000) = 1352 (ber.) = 2.445 g cm⁻³; Gerät: Enraf-Nonius CAD4, Cu-K_α (=154.18 pm); T 23 ± 1° C; Meßbereich 1 ≤ θ ≤ 25.0° scan; scan-Breite: 0.9°; ±25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung; max Scangeschwindigkeit: 60 s; 5940 gemessene Reflexe, 4767 unabhängige Reflexe mit I > 1σ(I) zur Verfeinerung benutzt; 501 Parameter full matrix verfeinert; R = Σ(F_o - F_c)/ΣF_o = 0.033, R_w [Σw(F_o - F_c)²/ΣwF_o²]^{1/2} = 0.026 (w = 1/σ(F_o)²). Strukturlösung: Patterson-Methode, Differenz-Fourier-Technik; Absorptionskorrektur mit 9 Reflexen, μ = 41.7 cm⁻¹. Eine Differenzfouriersynthese läßt alle Wasserstofflagen erkennen. Die Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Anomale Dispersion wurde berücksichtigt. Shift/Error < 0.01 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte +0.33 e₀⁻/Å³ - 0.32 e₀⁻/Å³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54812, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

8 H.L. Ammon, Acta Crystallogr., B, 30 (1974) 1731