

Journal of Organometallic Chemistry, 420 (1991) 303–314
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22149

Acetylen-Komplexe von Di(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän: Synthesen und Protonierung. Struktur von $[\text{Cp}_2\text{MoH}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}]\text{PF}_6$

G.E. Herberich*, U. Englert und W. Faßbender

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Str. 1,
 W-5100 Aachen (Deutschland)*

(Eingegangen den 27. Juni 1991)

Abstract

Cp_2MoH_2 reacts with methyl acrylate in the presence of acetylenes ($\text{L} = \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{Me}_2, \text{HC}\equiv\text{C}^t\text{Bu}, \text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3, \text{C}_2(\text{SiMe}_3)_2, \text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OMe}, \text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2$) to form acetylene complexes $\text{Cp}_2\text{Mo(L)}$ **5**. Protonation takes place with $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ at -80°C to give short-lived cations $[\text{Cp}_2\text{MoH(L)}]^+$ (**8**) ($\text{L} = \text{C}_2\text{Me}_2, \text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3, \text{C}_2(\text{SiMe}_3)_2$). The structure of $[\text{Cp}_2\text{MoH}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}]\text{PF}_6$ (**9**) was determined by an X-ray diffraction study.

Zusammenfassung

Cp_2MoH_2 reagiert mit Acrylsäuremethylester in Gegenwart von Acetylenen ($\text{L} = \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{Me}_2, \text{HC}\equiv\text{C}^t\text{Bu}, \text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3, \text{C}_2(\text{SiMe}_3)_2, \text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OMe}, \text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2$) zu Acetylen-Komplexen $\text{Cp}_2\text{Mo(L)}$ **5**. Diese werden mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ bei -80°C zu kurzlebigen Kationen $[\text{Cp}_2\text{MoH(L)}]^+$ (**8**) ($\text{L} = \text{C}_2\text{Me}_2, \text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3, \text{C}_2(\text{SiMe}_3)_2$) protoniert. Die Struktur von $[\text{Cp}_2\text{MoH}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}]\text{PF}_6$ (**9**) wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

Molybdänocen, MoCp_2 (**1**), ist durch Matrixisolierung bei tiefen Temperaturen und als reaktive Zwischenstufe bekannt [1]. Es bildet eine Vielfalt von stabilen Derivaten des Typs Cp_2MoXY (**2**) mit einbindigen Gruppen X und Y, darunter die Schlüsselverbindung Cp_2MoH_2 (**3**) [2,3], und ferner des Typs Cp_2MoL (**4**) [2] mit verschiedensten Liganden L. Die Bindungsverhältnisse der gewinkelten Metalloccene, zu denen **2**, **3** und **4** gehören, sind gut bekannt [4].



Olefin-Komplexe des Typs **4** lassen sich reversibel protonieren und deprotonieren [5], während die nahe verwandten Acetylen-Komplexe des Ethins, **5a** [6],

und des 2-Butins, **5b** [6,7], protolytisch bei -80°C gespalten werden. Dieser Unterschied ist bemerkenswert, zumal in der Wolframocen-Chemie gefunden wurde, daß der Tolan-Komplex $\text{Cp}_2\text{W}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)$ ebenfalls reversibel protoniert werden kann [8]. Wir haben uns deshalb gefragt, ob wenigstens bei tiefen Temperaturen auch bei den Acetylen-Komplexen des Molybdänocens die reversible Protonierung beobachtet werden kann.

Synthese

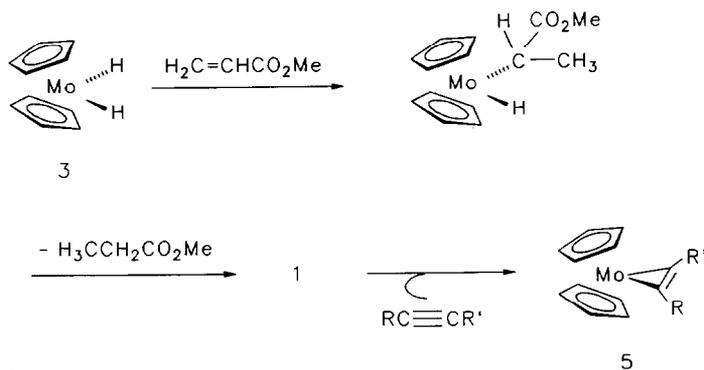
Molybdänocen(acetylen)-Komplexe, $\text{Cp}_2\text{Mo}(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR}')$ (**5**) sind zuerst durch reduktive Komplexierung von Cp_2MoCl_2 in Gegenwart von Ethin oder 2-Butin [6,7] oder durch Ligandensubstitution aus $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{CO})$ [9] erhalten worden. Eine größere Zahl von Komplexen wurde dann aus $\text{Cp}_2\text{Mo}[\eta^2\text{-(Z)-CHPhCHPh}]$ durch thermische Substitution des sterisch labilisierten (Z)-Stilbens erhalten [10,11]. Ähnlich reagiert auch $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{PEt}_3)$ mit Acetylenen unter Substitution von PEt_3 [12].

$\text{Cp}_2\text{Mo}(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR}')$, **5**

- | | |
|--|---|
| a: R = R' = H [6] | h: R = Ph, R' = H [10] |
| b: R = R' = Me [6,7] | i: R = R' = Ph [10,13,14] |
| c: R = 'Bu, R' = H | j: R = CO ₂ Me, R' = H [10] |
| d: R = SiMe ₃ , R' = H | k: R = CO ₂ Me, R' = Me |
| e: R = R' = SiMe ₃ [10] | l: R = CO ₂ Me, R' = Ph [10] |
| f: R = CH ₂ OMe, R' = H | m: R = CO ₂ Me, R' = CO ₂ Me [10] |
| g: R = CH ₂ NMe ₂ , R' = H | |

Wir haben in dieser Arbeit zur Darstellung der Komplexe **5a-g** eine neue Synthesemethode entwickelt (Schema 1). Dihydrid **3** wird zunächst bei 10°C mit Acrylsäuremethylester (AME) zum Alkylhydrid-Komplex **6** umgesetzt. Dessen Zersetzung bei 20°C durch reduktive Eliminierung von Propionsäuremethylester liefert MoCp_2 , welches in parallelen Folgereaktionen mit Acetylenen Verbindungen der Substanzklasse **5** und mit AME den AME-Komplex **7** [13] bildet.

Da sich die Zwischenstufe **6** bereits bei der Temperatur ihrer Bildung langsam zersetzt, muß die unerwünschte Bildung von **7** durch die Reaktionsführung unter-



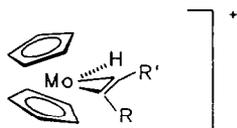
Schema 1.

drückt werden: Geringe Konzentration von AME, die durch langsames Zutropfen erreicht wird, und Überschuß des Acetylenes sind günstig. Der Komplex **7** ist in Pentan und Hexan schwerlöslich, während die Produkte **5a–g** löslich sind, so daß die Trennung in diesen Fällen gut gelingt. AME kann übrigens nicht durch das reaktivere Acrolein ersetzt werden, weil mit Acrolein nicht näher untersuchte, paramagnetische Spezies gebildet werden.

Mit der neuen Synthesemethode konnte der bekannte 2-Butin-Komplex **2b** [6,7] erstmals in reiner Form erhalten werden. Bei der Darstellung des Grundkörpers **2a** [6] wird überraschenderweise auch der Ethylen-Komplex $\text{Cp}_2\text{Mo}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ [5] mit einem Anteil von 10–25% gefunden; sein Anteil ist umso kleiner, je geringer die Zutropfgeschwindigkeit von AME ist. Die beiden Komplexe können nicht chromatographisch an Aluminiumoxid getrennt werden, weil selbst bei -60°C Zersetzung eintritt. Wiederholte Sublimation ergab Produkte mit nur noch 3% Anteil an Ethylen-Komplex.

Protonierung

In einer Reihe von Tieftemperatur-Versuchen im NMR-Rohr wurden die Acetylen-Komplexe **5b,d,e** mit Trifluoressigsäure umgesetzt. Bei -80°C tritt in allen drei Fällen augenblicklich Protonierung unter Bildung von Kationen **8** ein.



$[\text{Cp}_2\text{MoH}(\eta^2\text{-C}_2\text{RR}')^+]^+$, **8**

b: $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$

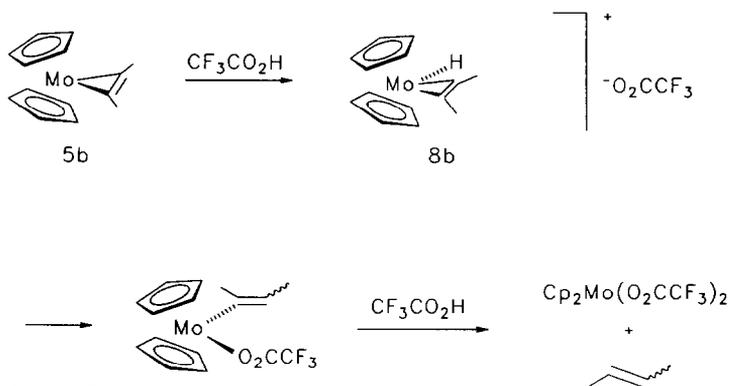
d: $\text{R} = \text{SiMe}_3$, $\text{R}' = \text{H}$ und $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{SiMe}_3$

e: $\text{R} = \text{R}' = \text{SiMe}_3$

Im Fall des 2-Butin-Komplexes **5b** (Schema 2) bildet sich also das Kation **8b**, welches mit den Komplexen $\text{Cp}_2\text{NbH}(\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2)$ [15] und $\text{Cp}_2\text{TaH}(\eta^2\text{-C}_2\text{Me}_2)$ [16] isoelektronisch ist und wie diese zwischen den Protonen der Methylgruppen eine 5J -Fernkopplung von etwa 1 Hz zeigt. Bereits bei -80°C tritt langsame Spaltung einer Mo–C-Bindung und Bildung eines Alkenyl-Komplexes ein und bei -25°C wird 2-Buten freigesetzt; die Stereochemie der Alkenylgruppe bzw. des 2-Butens konnte nicht aus den Spektren entnommen werden.

Beim (Trimethylsilyl)acetylen-Komplex **5d** liefert die Protonierung zwei isomere Kationen **8d** im Verhältnis 2/3. Das Majoritätsisomer zeigt eine 3J -Kopplung zwischen dem hydridischen und dem acetylenischen Proton; diese Protonen erscheinen als AB-System, während das Minoritätsisomer für diese Protonen zwei Singulets aufweist. Bei -25°C tritt langsame Mo–C-Bindungsspaltung ein, wobei das Majoritätsisomer schneller als das Minoritätsisomer reagiert. Erst oberhalb von 0°C wird dann (Trimethylsilyl)ethen gebildet. Der wichtige Befund dieses Experiments ist die im Vergleich zum Kation **8b** enorme Verlangsamung der Zersetzung von **8d**.

Die Protonierung des Bis(trimethylsilyl)-Derivats **5e** liefert das Kation **8e**, welches als hellgelbes Hexafluorophosphat **9** ($\equiv \mathbf{8e}^+ \cdot \text{PF}_6^-$) isoliert werden konnte. Dieses Salz kann bei -20°C aufbewahrt werden und zersetzt sich bei Raumtem-



Schema 2.

peratur im festen Zustand in einigen Stunden. In acetonischer Lösung zeigt es H/D-Austausch mit zugesetztem D₂O, wird durch Diethylamin zum Neutralkörper deprotoniert und zersetzt sich bei 20 °C mit einer Halbwertszeit von etwa 20 h. Strukturell ist das Kation wieder mit den isoelektronischen Neutralkörpern Cp₂NbH[η²-C₂(SiMe₃)₂] [15] und Cp₂TaH[η²-C₂(SiMe₃)₂] [16] vergleichbar.

Die funktionellen Derivate **5f,g** werden beim Versuch der Protonierung mit CF₃CO₂H bereits bei -80 °C abgebaut. Aus **5f** wird Methanol abgespalten, welches gaschromatographisch identifiziert wurde. Ein Kation [Cp₂Mo(CH₂CCH)]⁺ ließ sich im ¹H-NMR-Spektrum nicht erkennen. Mit diesem Befund dürfte es zusammenhängen, daß es uns nicht gelungen ist, Molybdänocen-Komplexe von Propargylalkohol und Propargylacetat zu synthetisieren.

Struktur von [Cp₂MoH{η²-C₂(SiMe₃)₂}]PF₆ (**9**)

Die Struktur von **9** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Fig. 1, Tab. 1–3). Man findet ein Ionengitter. Die Kationen zeigen die erwartete Struktur, insbesondere konnte der hydridische Wasserstoff lokalisiert und verfeinert werden. Die Fluoratome der PF₆⁻-Ionen weisen Schwingungsellipsoide mit auffälliger radialer Orientierung auf und deuten damit eine (nicht ungewöhnliche) Fehlordnung an.

Das Kation von **9** ist ein typisches gewinkeltes Metallocen mit einer mittleren Mo–C(Cp)-Bindungslänge von 231.4 pm und einem Winkel von 136.8(3)° zwischen den Loten des Metalls auf die Cyclopentadienyl-Ringebenen (im Englischen der “bending angle” des Metallocens). Ähnliche Werte findet man in anderen Molybdänocen-Kationen wie z.B. [Cp₂Mo(PMe₃)₂]⁺ (230.1 pm, 134.2°) [18] und [Cp₂MoH(PPh₃)]⁺ (230.6 pm, 138.9°) [19].

Die übrigen Liganden finden sich in der “Maulöffnung” des gewinkelten Metallocens. Die beste Ebene [C(1),C(2),H(1),Si(1),Si(2)] ist um 2.5(5)° gegen die Pseudoäquatorebene des gewinkelten Metallocens verkippt. Die Mo–H-Bindungslänge von 166(3) pm ist vergleichbar der in Cp₂MoH₂ (168.5 pm) [20]. Die Koordination des Acetylens an das Metall zeigt charakteristische Unterschiede im Vergleich zu bekannten Strukturen: Die Mo–C-Abstände von 223.6 und 223.2 pm

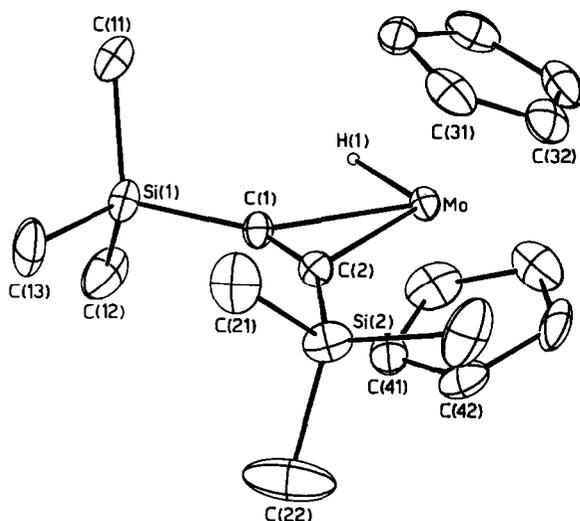


Fig. 1. Die Molekülstruktur des Kations von **9** mit der kristallographischen Atomnummerierung.

Tabelle 1

Atomkoordinaten der verfeinerten Atome von **9**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq} ^a
Mo	0.06853(4)	0.24082(3)	0.18410(3)	2.252(6)
P	0.4421(2)	0.6535(1)	0.1747(1)	3.75(3)
Si(1)	-0.2170(1)	-0.0190(1)	0.2305(1)	3.08(2)
Si(2)	-0.2289(2)	0.2986(2)	0.4318(1)	3.88(3)
F(1)	0.3787(5)	0.7884(3)	0.2179(3)	7.3(1)
F(2)	0.5843(6)	0.7074(5)	0.1080(5)	17.0(2)
F(3)	0.5042(6)	0.5159(4)	0.1333(4)	10.2(1)
F(4)	0.5368(8)	0.6260(7)	0.2558(5)	15.4(2)
F(5)	0.2981(6)	0.5974(5)	0.2441(5)	12.6(2)
F(6)	0.3365(9)	0.6756(7)	0.0970(4)	15.5(2)
C(1)	-0.1335(5)	0.1270(4)	0.2580(3)	2.45(8)
C(2)	-0.1366(5)	0.2174(4)	0.3133(3)	2.58(8)
C(11)	-0.2651(6)	0.0068(5)	0.1053(4)	3.9(1)
C(12)	-0.0639(7)	-0.1620(5)	0.2308(5)	5.4(1)
C(13)	-0.3963(7)	-0.0390(6)	0.3325(5)	5.4(1)
C(21)	-0.4476(7)	0.3166(6)	0.4458(5)	5.7(2)
C(22)	-0.165(1)	0.187(1)	0.5340(5)	9.5(2)
C(23)	-0.1567(9)	0.4629(6)	0.4269(5)	7.1(2)
C(31)	-0.1148(6)	0.4188(5)	0.1597(4)	4.4(1)
C(32)	0.0271(7)	0.4639(5)	0.1508(4)	4.4(1)
C(33)	0.1325(7)	0.4130(5)	0.0708(4)	4.6(1)
C(34)	0.0600(8)	0.3301(5)	0.0270(4)	4.7(1)
C(35)	-0.1025(7)	0.3306(5)	0.0835(4)	5.5(1)
C(41)	0.2054(6)	0.0800(5)	0.2673(4)	4.1(1)
C(42)	0.2050(6)	0.1962(6)	0.3131(4)	4.6(1)
C(43)	0.2884(5)	0.2798(5)	0.2440(5)	5.1(1)
C(44)	0.3440(6)	0.2147(7)	0.1548(5)	5.9(1)
C(45)	0.2929(6)	0.0902(6)	0.1704(5)	5.0(1)
H(1) ^b	0.090(6)	0.118(5)	0.111(4)	2(1)

^a Die anisotropen Temperaturfaktoren sind in der Form ihrer isotropen Äquivalente angegeben, definiert als $4/3[a^2B_{11} + \dots + ab(\cos c)B_{12} + \dots]$; in 10^4 pm^2 . ^b Das hydridische H-Atom wurde isotrop verfeinert.

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von **9**

Mo–C(1)	223.6(3)	Mo–C(2)	223.2(3)	Mo–H(1)	166(3)
C(1)–C(2)	124.9(4)	Si(1)–C(1)	185.7(3)	Si(2)–C(2)	186.3(3)
Mo–C(Cp) _{min}	228.8(3)	Mo–C(Cp) _{max}	233.9(3)	Mittel:	231.4
C–C(Cp) _{min}	134.1(5)	C–C(Cp) _{max}	144.4(6)	Mittel:	139.1
C(1)–Mo–C(2)	32.5(1)				
Si(1)–C(1)–C(2)	150.2(2)	Si(2)–C(2)–C(1)	148.5(2)		
C(1)–Mo–H(1)	77(1)	C(2)–Mo–H(1)	109(1)		

sind länger, die Acetylen-C–C-Bindungslänge von 124.9 pm ist kürzer und die Abknickwinkel der Acetylen-Substituenten von 150.2 und 148.5° sind größer als bei Cp₂Mo(η²-C₂Ph₂) (214.3 und 214.4 pm; 127 pm; Abknickwinkel nicht angegeben) [14] und (MeC₅H₄)₂Mo[η²-C₂(CF₃)₂] (212.8 und 212.9 pm; 128 pm; 137.8 und 138.8°) [21]. Diese Unterschiede sind im wesentlichen auf die starke Verminderung der Rückbindung im Kation **8e** zurückzuführen.

Cyclovoltammetrie

Die Redoxeigenschaften der Komplexe **5** wurden von uns durch Cyclovoltammetrie in CH₂Cl₂ als Solvens untersucht. Im elektrochemischen Fenster dieses Lösemittels zeigen alle Komplexe **5** eine quasireversible Oxidation zu 17e-Kationen **5**⁺ (Tabelle 4).

Die Lage der Redoxpotentiale von **5** hängt stark von den Acetylen-substituenten ab und läßt sich gut mit dem Mittelwert der induktiven Substituentenkonstanten [22] korrelieren ($R = 0.977$). Die induktiven Substituentenkonstanten bestimmen die Energie des Acetylen-LUMOs und damit das Ausmaß der Rückbindung in den

Tabelle 3

Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung

Formel	C ₁₈ H ₂₉ MoSiPF ₆	Diffraktometer	CAD4 (Enraf–Nonius)
Formelmasse	542.5 g/mol	Strahlung, λ (pm)	Mo-K _α , 70.93
Kristallsystem	triklin	μ (cm ⁻¹)	7.50
Raumgruppe [17]	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	Monochromator	Graphit
a (pm)	862.5(5)	Kristallgröße (mm ³)	0.3 × 0.2 × 0.1
b (pm)	1041(1)	Messtemperatur (°C)	-70
c (pm)	1369(2)	Abtastung (θ-Bereich (°))	ω-2θ (2 < θ < 22)
α (°)	85.45(6)	Anzahl gemessener Reflexe	6108
β (°)	77.32(5)	N _o , Anzahl unabh. u. beob. Refl.	4444 (I > 3σ(I))
γ (°)	83.06(4)	N _p , Parameterzahl	258
V (nm ³)	1.189(3)	R ^a	0.053
Z	2	R _w ^b	0.066
d _{ber.} (g/cm ³)	1.515	Restelektronendichte (e/pm ³)	2 · 10 ⁻⁶
		(etwa 90 pm von Mo)	

^a $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^b $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(I) / 4F_o + 0.0004F_o^2$.

Tabelle 4

Cyclovoltammetrische Daten ^a

Komplex	R	R'	$(\sigma_1^R + \sigma_1^{R'})/2$ ^b	$E_{1/2}$ (mV)	i_a/i_c
5e	SiMe ₃	SiMe ₃	-0.110	-418	1.05
5b	Me	Me	-0.010	-343	1.14
5d	SiMe ₃	H	-0.055	-311	1.41
5c	^t Bu	H	-0.005	-235	1.79
5a	H	H	0	-195	2.87
5h	Ph	H	0.060	-131	1.8 ^c
5i	Ph	Ph	0.120	-110	1.42
5k	CO ₂ Me	Me	0.155	-20	2.1 ^c
5l	CO ₂ Me	Ph	0.220	40	1.31
5j	CO ₂ Me	H	0.160	41	1.41
5m	CO ₂ Me	CO ₂ Me	0.320	213	1.6 ^c

^a Gemessen in CH₂Cl₂/NBu₄PF₆ gg. GKE. Spannungsgeschwindigkeit 20 mV/s. ^b Mittel der induktiven Substituentenkonstanten. ^c Bei der Reduktion tritt eine zweite Spezies auf, so daß diese Werte nicht genau bestimmt werden können.

Komplexen 5. Die größte Stabilität zeigt das Kation 5e⁺, für das das Peakstromverhältnis nicht mehr signifikant von 1 abweicht.

Experimentelles

Alle Versuche wurden mit der üblichen Schlenktechnik unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach gängigen Vorschriften gereinigt, getrocknet und von Sauerstoff-Spuren befreit. Aluminiumoxid zur Chromatographie (Fa. Woelm, N-Super O) wurde bei 300 °C im Vakuum ausgeheizt und nach dem Abkühlen unter Dinitrogen mit 7% desoxygeniertem Wasser deaktiviert.

¹H-NMR-Spektren wurden mit einem FT-Spektrometer (80 MHz, WP-80, Fa. Bruker), ¹³C-NMR-Spektren auf einem FT-Gerät (67.88 MHz, WH-270, Fa. Bruker) aufgenommen. Die Massenspektren wurden mit dem Elektronenstoß-Massenspektrometern MAT CH-5 DF (Fa. Varian) bei einer nominalen Elektronenenergie von 70 eV registriert. IR-Spektren wurden mit einem IR-Spektrometer 580 (Fa. Perkin-Elmer) oder mit einem FT-IR-Spektrometer 1720 (Fa. Perkin-Elmer) aufgenommen.

Die Daten der neuen Verbindungen sind in den Tabellen 5 und 6 und bei den Synthesvorschriften aufgelistet.

Di(η⁵-cyclopentadienyl)(η²-ethin)molybdän (5a)

Durch die Lösung von 1.21 g (5.30 mmol) Cp₂MoH₂ (3) in 80 ml THF wird bei Raumtemperatur ein Strom von Acetylen geleitet. Nach ca. 30 min beginnt man, eine Lösung von 0.50 g (5.8 mmol) Acrylsäuremethylester (AME) in 50 ml THF innerhalb von 4 h zuzutropfen. Man leitet noch weitere 3 h Acetylen ein und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Dann fügt man nochmals 300 μl (3.3 mmol) AME zu und leitet noch 2 h lang Acetylen ein. Die nun kirschrote Lösung wird durch Seesand filtriert. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und sublimiert das Produkt aus dem Rückstand bei 20 °C/10⁻⁶ bar an einen auf -35 °C

Tabelle 5

¹H-NMR-Spektren ^a

Komplex	Cp-Ringe	Andere Gruppen	Solvens
5a	4.18 s	7.61 s (2 CH)	C ₆ D ₆
5b	4.20 s	2.35 s (2 Me)	C ₆ D ₆
5c	4.25 s	6.95 s (CH), 1.24 s (CMe ₃)	C ₆ D ₆
5d	4.13 s	8.38 s (CH), 0.28 s (SiMe ₃)	C ₆ D ₆
5f	4.46 s	6.91 t (CH), 4.50 d (CH ₂), ⁴ J 1.8 Hz; 3.34 s (OMe)	Aceton-d ₆
5g	4.22 s	7.03 t (CH), 3.64 d (CH ₂), ⁴ J 1.8 Hz; 2.33 s (NMe ₂)	C ₆ D ₆
5k	4.31 s	3.56 s (CO ₂ Me), 2.39 s (CMe)	C ₆ D ₆
9 ^b	5.24 s	0.35 s (SiMe ₃), 0.40 s (SiMe ₃), – 3.76 s (MoH)	CD ₂ Cl ₂

^a δ(¹H) (ppm), gg. int. TMS, 80 MHz. ^b Gemessen bei –30 °C.

gekühlten Finger. Nach wiederholter Sublimation erhält man so 455 mg (34%) **5a** als orangefarbenes Pulver, verunreinigt durch 3% Cp₂Mo(η²-C₂H₄); Schmp. 76–77 °C, keine Zersetzung bis 250 °C, sehr luftempfindlich, selbst in Hexan und Diethylether gut löslich. Gef.: C, 56.88; H, 4.72. C₁₂H₁₂Mo ber.: C, 57.16; H, 4.80%.

(η²-2-Butin)di(η⁵-cyclopentadienyl)molybdän (5b)

Zu 2.38 g (10.4 mmol) **3** in 150 ml Toluol gibt man bei –10 °C 0.94 g (10.9 mmol) AME und 2.8 g 2-Butin (52 mmol) und rührt dann 15 h bei 10 °C und 4 h bei 20 °C. Man zieht von der dunkelroten Lösung alles Flüchtige ab, pulverisiert

Tabelle 6

¹³C-NMR-Spektren ^a

Komplex	Cp-Ringe	Mo–C	Andere Gruppen
5a	85.2 dquin (177/6.5)	117.8 dd (200/11)	
5b ^b	83.3 dquin (176/6)	114.8 s	19.5 q(Me) (126)
5c	84.7 dquin (177/6.5)	143.1 br, 107.0 d (195)	36.2 br(C≡), 32.3 qm(Me) (125, 4.5)
5d	84.3 dquin (177/6)	139.9 d, 121.3 ^c (200)	0.7 q(SiMe ₃) (119)
5e	82.9 dquin (183/6)	145.0 s	1.0 q(SiMe ₃) (119)
5f	85.0 (177/6.5)	126.9 t, 110.0 dt (5.5) (195/5)	72.2 tq(CH ₂), 57.3 qt(OMe) (142/5) (140/5)
5g ^b	84.2 dquin (177/6.5)	126.2 ^c , 108.5 dt (200/4)	65.7 tsept(CH ₂), 45.3qq(NMe ₂) (133/5.5) (133/5)
5k	87.0 dquin (178/6.5)	140.6 q, 107.8 q (9) (3.5)	174.5 s (CO), 52.1 q (OMe), 19.8 q (CMe) (146) (128)
9 ^d	94.5	118.5, 104.1	0.5 (SiMe ₃), –0.7 (SiMe ₃)

^a δ(¹³C) (ppm), gg. int. TMS, 67.88 MHz, Aceton-d₆; J(¹³C–¹H) (Hz) in Klammern. ^b C₆D₆ als Solvens. ^c Feinstruktur nicht aufgelöst. ^d Gemessen bei –30 °C, ¹H-entkoppelt.

den hellbraunen Rückstand und hält nochmals 2 h am Vakuum (10^{-6} bar). Danach wird mit 150 ml Pentan 12 h gerührt. Man filtriert durch eine 3 cm-Schicht von Seesand vom braunen Rückstand ab. Aus dem hellgelben Filtrat erhält man durch Abziehen alles Flüchtigen (zuletzt bei 10^{-6} bar) 1.83 g (63%) spektroskopisch reines **5b** als orangefarbenes Pulver; Schmp. 79–81 °C, Zers. > 221 °C. Proben für die Elementaranalyse wurden durch Vakuumsublimation (10^{-6} bar, Ölbad von 40 °C) an einen auf –20 °C gekühlten Finger gewonnen. Gef.: C, 59.74; H, 5.72. $C_{14}H_{16}Mo$ ber.: C, 60.01; H, 5.76%. IR (Tetrachlorethylen): $\nu(C\equiv C)$ 1833 cm^{-1} .

Di(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -(3,3-dimethylbutin)]molybdän (5c)

Zu 1.30 g (5.70 mmol) **3** und 2.34 g (28.5 mmol) 3,3-Dimethylbutin in 100 ml Toluol tropft man in 4 h 0.54 g (6.3 mmol) AME in 50 ml Toluol und rührt noch 12 h bei Raumtemperatur. Dann fügt man noch 0.30 g (3.5 mmol) AME zu und rührt nochmals 4 h. Man zieht alles Flüchtige im Vakuum (zuletzt bei 10^{-6} bar) ab und sublimiert das Produkt aus dem Rückstand bei 55 °C/ 10^{-6} bar an einen auf –10 °C gekühlten Finger. Man erhält so 0.62 g (35%) **5c** als rotbraunes, sehr luftempfindliches Pulver; Schmp. 76–77 °C, Zers. > 235 °C; gut löslich in Toluol und THF, in der Kälte in Pentan nur mäßig löslich. Gef.: C, 62.41; H, 6.45. $C_{16}H_{20}Mo$ ber.: C, 62.34; H, 6.54%. MS (70 eV): m/e ($I_{rel.}$) 310 (43, M^+), 228 (100; $MoCp_2^+$). IR (Pentan): $\nu(C\equiv C)$ 1708 cm^{-1} .

Di(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -(trimethylsilylethin)]molybdän (5d)

Zu 920 mg (4.03 mmol) **3** und 2.0 g (20 mmol) Trimethylsilylacetylen in 75 ml Toluol tropft man in 2 h 0.38 g (4.4 mmol) AME in 50 ml Toluol und rührt noch 12 h bei Raumtemperatur. Dann fügt man noch 0.15 g (1.75 mmol) AME zu und rührt nochmals 4 h. Man zieht alles Flüchtige im Vakuum (zuletzt bei 10^{-6} bar) ab. Danach wird mit 80 ml Pentan 12 h gerührt. Man filtriert durch Kieselgur und engt das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation ein. Kühlung auf –60 °C liefert 1.11 g (85%) **5d** als dunkelroten Feststoff; Schmp. 49–51 °C, Zers. > 212 °C. Gef.: C, 55.28; H, 6.20. $C_{15}H_{20}MoSi$ ber.: C, 55.55; H, 6.22%. MS (70 eV): m/e ($I_{rel.}$) 326 (43; M^+), 228 (100; $MoCp_2^+$). IR (Perchlorethylen): $\nu(C\equiv C)$ 1682 cm^{-1} .

{ η^2 -[Bis(trimethylsilyl)ethin]}di(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän (5e)

Man setzt wie bei **5d** 1.02 g (4.47 mmol) **3** und 3.8 g (22 mmol) Bis(trimethylsilyl)acetylen um und erhält 0.86 g (49%) **5e** [10] als schuppige Kristalle; Schmp. 52 °C, Zers. > 241 °C. Gef.: C, 54.83; H, 7.18. $C_{18}H_{28}MoSi_2$ ber.: C, 54.52; H, 7.12%.

Di(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -(3-methoxypropin)]molybdän (5f)

Man setzt wie bei **5d** 0.54 g (2.37 mmol) **3** und 1.66 g (23.7 mmol) Methylpropargylether in THF um. Beim Abziehen alles Flüchtigen erhält man ein braunes Öl, welches in wenig Diethylether gelöst und an Kieselgur adsorbiert wird. Dann trocknet man im Vakuum (10^{-5} bar), rührt 5 h mit 100 ml Pentan und filtriert. Einengen des Filtrats bis zur beginnenden Kristallisation und Kühlung auf –20 °C liefert 230 mg (33%) **5f** als hellorangefarbenes, sehr luftempfindliches Pulver; Schmp. 65–66 °C, Zers. > 170 °C unter Gasentwicklung und Schwärzung. Gef.: C, 56.54; H, 5.29. $C_{14}H_{16}MoO$ ber.: C, 56.77; H, 5.45%. MS (70 eV): m/e ($I_{rel.}$) 298

(50; M^+), 267 (1; $M^+ - \text{OMe}$), 228 (100; MoCp_2^+). IR (Pentan): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1733 cm^{-1} .

Di(η^5 -cyclopentadienyl){ η^2 -[3-(dimethylamino)propin]}molybdän (5g)

Man setzt wie bei **5d** 1.07 g (4.69 mmol) **3** und 1.95 g (23.4 mmol) *N,N*-Dimethylpropargylamin in 50 ml Toluol um. Abziehen alles Flüchtigen gibt ein dunkelbraunes Öl. Man fügt mehrfach 5 ml Pentan zu und zieht erneut alles Flüchtige im Vakuum ab. Man erhält so einen braunen pulvrigen Rückstand. Sublimation bei 50 °C/10⁻⁶ bar an einen auf -30 °C gekühlten Finger liefert 440 mg (30%) **5g** als orangegelbes, pyrophores Pulver; Schmp. 61–62 °C, Zers. > 150 °C unter Schwarzfärbung; auch in Pentan löslich. Gef.: C, 58.42; H, 6.05. C₁₅H₁₉MoN ber.: C, 58.26; H, 6.19%. MS (70 eV): *m/e* (*I*_{rel.}) 311 (45; M^+), 228 (100; MoCp_2^+). IR (Pentan): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1735, 1720 cm^{-1} .

Di(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -(methyltetrolat)]molybdän (5k)

Zu 710 mg (1.75 mmol) Cp₂Mo[η^2 -(*Z*)-CHPhCHPh] [10] in 20 ml Toluol gibt man 220 mg (2.24 mmol) Butensäuremethylester und hält die Lösung 6 h bei 60 °C. Dann zieht man den Kolbeninhalt auf Kieselgur auf und trocknet sorgfältig (12 h, 10⁻⁵ bar). Man wäscht dann das Kieselgur portionsweise mit Pentan, bis das Filtrat farblos ist, löst das Produkt mit THF ab und engt die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation ein. Kühlen auf -20 °C ergibt 240 mg (42%) **5k** als orangegelbe, luftempfindliche Kristalle; Schmp. 105–106 °C, schwerlöslich in Pentan und Hexan. Gef.: C, 55.47; H, 4.93. C₁₅H₁₅MoO₂ ber.: C, 55.57; H, 4.97%. MS (70 eV): *m/e* (*I*_{rel.}) 326 (60; M^+), 228 (100; MoCp_2^+). IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1805 cm^{-1} .

Protonierung von 5d

Im NMR-Rohr wurde **5d** in Aceton-*d*₆ bei -80 °C mit CF₃CO₂H versetzt. ¹H-NMR-Spektrum (δ (ppm), gg. int. TMS, Aceton-*d*₆) für das Majoritätsisomer: 7.53 (d, 5.7 Hz, CH); 5.73 (s, 2 Cp); 0.42 (s, SiMe₃); -3.09 (d, 5.7 Hz, Mo-H). Für das Minoritätsisomer: 7.92 (s, CH); 5.73 (s, 2 Cp); 0.35 (s, SiMe₃); -3.34 (s, Mo-H).

[{ η^2 -[Bis(trimethylsilyl)ethin]}di(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän]hexafluorophosphat (9)

Die Lösungen von 150 mg (0.38 mmol) **5e** in 5 ml Toluol und von 86 mg (0.76 mmol) CF₃CO₂H und 0.30 g (1.5 mmol) NH₄PF₆ in 30 ml Wasser werden auf 0 °C gekühlt, dann zusammengegeben und kräftig geschüttelt. Es bildet sich eine gelbe Emulsion. Die Zugabe von insgesamt 10 ml Pentan in kleinen Portionen führt zur Bildung eines hellgelben Feststoffs, der abfiltriert und mit Pentan und Wasser gewaschen wird. Durch Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Et₂O (1/1) und Kühlen auf -60 °C erhält man 190 mg (92%) **9** als zitronengelbe Nadeln; nur unterhalb von -10 °C beständig, zersetzt sich bei Raumtemperatur innerhalb einiger Stunden zu einem Öl. Gef.: C, 39.73; H, 5.37. C₁₈H₂₉F₆MoPSi₂ ber.: C, 39.85; H, 5.39%.

Zur Strukturbestimmung von 9

Die Parameter der Strukturbestimmung finden sich in Tabelle 3. Die Struktur wurde mit Hilfe der Schweratom-Methode mit Patterson- und Differenz-Fourier-

Synthesen gelöst (Programmsystem SDP) [23]. Eine empirische Absorptionskorrektur auf der Basis von ψ -Scans [24] und eine Extinktionskorrektur (sekundärer Extinktionskoeffizient $E = 2.3 \cdot 10^{-7}$) [25] wurden durchgeführt. In der abschließenden Verfeinerung wurden alle Nichtwasserstoff-Atome anisotrop und das hydridische Wasserstoff-Atom isotrop verfeinert; alle übrigen H-Atome wurden in berechneten Lagen (C-H 98 pm) mit vorgegebenen Temperaturfaktoren ($B_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.3 \cdot B_{\text{iso}}(\text{C})$) mitgeführt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55653, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammogramme wurden mit einem EG & G 175 Programmgeber und einem EG & G 173 Potentiostaten aufgenommen. Als Arbeitselektrode diente eine Pt-Inlay-Elektrode und als Bezugslektrode eine gesättigte Kalomelektrode. Es wurde in Methylenchlorid (p.a.-Qualität) gemessen. Die Lösungen waren sauerstofffrei, mit Argon gesättigt, 0.1 molar an Leitsalz und 10^{-3} molar in Bezug auf die zu untersuchende Substanz. Die Cyclovoltammogramme wurden nach Nicholson [26] ausgewertet.

Dank

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie großzügig gefördert.

Literatur

- 1 P. Grebenik, R. Grinter und R.N. Perutz, *Chem. Soc. Rev.*, 17 (1988) 453.
- 2 R. Davis und L.A.P. Kane-Maguire, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Band 3, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 1239.
- 3 M.L.H. Green, J.A. McCleverty, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 4854; M.L.H. Green und P.J. Knowles, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1973) 969.
- 4 J.W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1729; J.C. Green, M.L.H. Green und C.K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 421; N.W. Alcock, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 2001; C.J. Ballhausen und J.P. Dahl, *Acta Chem. Scand.*, 15 (1961) 1333.
- 5 F.W.S. Benfield, B.R. Francis und M.L.H. Green, *J. Organomet. Chem.*, 44 (1972) C13; F.W.S. Benfield und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 1324.
- 6 J.L. Thomas, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 1507.
- 7 J.L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 1838.
- 8 G.E. Herberich, W. Barlage und K. Linn, *J. Organomet. Chem.*, 414 (1991) 193.
- 9 K.L. Tang Wong, J.L. Thomas und H.H. Britzinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 3694.
- 10 G.E. Herberich und J. Okuda, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 3112.
- 11 G.E. Herberich und J. Okuda, *Organometallics*, 6 (1987) 2331.
- 12 J.M. Galante, J.W. Bruno, P.N. Hazin, K. Folting und J.C. Huffman, *Organometallics*, 7 (1988) 1066.
- 13 A. Nakamura und S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1886.
- 14 A. De Cian, J. Colin, M. Schappacher, L. Ricard und R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1850.
- 15 G.E. Herberich und H. Mayer, *Organometallics*, 9 (1990) 2655.
- 16 G.E. Herberich und I. Savvopoulos, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 345.

- 17 T. Hahn (Ed.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A, D. Reidel, Dordrecht, 1983.
- 18 B.S. McGilligan, T.C. Wright, G. Wilkinson, M. Motevalli und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 1737.
- 19 C.G. Acevedo, M.J. Calhorda, M.A.A.F. de C.T. Carrondo, A.R. Dias, V. Félix, C.C. Romao, *J. Organomet. Chem.*, 391 (1990) 345.
- 20 A.J. Schultz, K.L. Stearley, J.M. Williams, R. Mink und G.D. Stucky, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 3303.
- 21 J.L. Petersen und J.W. Egan, Jr., *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2883.
- 22 M. Charton, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 13 (1981) 119.
- 23 B.A. Frenz, (1978). *The Enraf-Nonius CAD4-SDP - a Real-Time System for Concurrent X-Ray Data Collection and Crystal Structure Determination*, in H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld und G.C. Bassi (Hrsg.), *Computing in Crystallography*, Delft University, *SDP-PLUS*, Version 1.1, 1984, und *VAXSDP*, Version 2.2, 1985.
- 24 A.C.T. North, D.C. Phillips und F.S. Mathews, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 24 (1968) 351.
- 25 W.H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 1139.
- 26 R.S. Nicholson, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 1406.