

JOM 23905

Photochemische Reaktionen von Übergangsmetall-Organyl-Komplexen mit Olefinen

VIII *. Lichtinduzierte Co-Dimerisierung von Acetylen und Ethylen an einem zweikernigen Molybdän-Komplex **

Cornelius G. Kreiter und Ulrich Kern

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern (Deutschland)

(Eingegangen den 5. Mai 1993)

Abstract

$\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -Acetylene-tetracarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdenum (**1**) and ethylene are irradiated with UV light at 253 K until **1** completely disappears. Six complexes can be isolated by low-temperature column chromatography from the reaction mixture. Thermolabile $\mu\text{-}\eta^{1:4}$ -1,3-butadien-1-yl-tricarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)hydrido-dimolybdenum (**3**) is obtained together with an isomer, possibly $\mu\text{-}\eta^{1:2:2}$ -1,3-butadien-1-yl-tricarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)hydrido-dimolybdenum (**2**). The other products are η^4 -butadiene-tricarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdenum (**4**), η^4 -butadiene-tetracarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdenum (**5**), $\mu\text{-}\eta^{1:3}$ -2-buten-1,1-diyl-tetracarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)-dimolybdenum (**6**) and dicarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)- $\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -1,3-heptadien-5-one-dimolybdenum (**7**). At room temperature the mixture of **2** and **3** rearranges into **4**. Complex **4** loses carbon monoxide at ambient temperature within 20 h to give $\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -butadiene-dicarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdenum (**8**). The predominant reaction product of acetylene and ethylene in the coordination sphere of two molybdenum centers is 1,3-butadiene. The constitutions of the complexes were determined by IR and $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy, with the exception of **6** they all show hindered ligand dynamics.

Zusammenfassung

$\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -Acetylen-tetracarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (**1**) und Ethylen wurden bei 253 K bis zum vollständigen Verbrauch von **1** mit UV-Licht bestrahlt. Aus der Reaktionsmischung können durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie sechs Komplexe isoliert werden. Das thermolabile $\mu\text{-}\eta^{1:4}$ -1,3-Butadien-1-yl-tricarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)hydrido-dimolybdän (**3**) wird zusammen mit einem Isomer, möglicherweise $\mu\text{-}\eta^{1:2:2}$ -1,3-Butadien-1-yl-tricarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)hydrido-dimolybdän (**2**) erhalten. Die anderen Produkte sind η^4 -Butadien-tricarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (**4**), η^4 -Butadien-tetracarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (**5**), $\mu\text{-}\eta^{1:3}$ -2-Buten-1,1-diyl-tetracarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (**6**) und Dicarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)- $\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -1,3-heptadien-5-on-dimolybdän (**7**). Bei Raumtemperatur lagern sich **2** und **3** rasch in **4** um. Komplex **4** liefert unter CO-Abspaltung innerhalb von 20 h $\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -Butadien-dicarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (**8**). Das vorherrschende Reaktionsprodukt von Acetylen und Ethylen in der Koordinationssphäre zweier Molybdänzentren ist mithin 1,3-Butadien. Die Konstitution der Komplexe wurde IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt, mit Ausnahme von **6** zeigen sie gehinderte Ligandbewegungen.

1. Einführung

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Alkene oder Alkine reagieren auf vielfältige Weise mit Übergangsmetall-Komplexen. Oligomerisierung, Cyclooligomeri-

Correspondence to: Prof. Dr. C.G. Kreiter.

* VII. Mitteilung siehe Lit. 1.

** Herrn Professor Dr. Dr. h.c. mult. Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet.

sierung und Polymerisation sind wohlbekannte Reaktionen. Voraussetzung für die C-C-Verknüpfung ungesättigter Kohlenwasserstoffe ist die Koordination der Reaktionspartner an einem oder an zwei benachbarten Metallzentren. Von zweikernigen Komplexen ist zu erwarten, daß sie bei geeigneter Aktivierung leicht zwei Alkene oder Alkine gleichzeitig zu koordinieren vermögen, zwischen denen unter Umständen C-C-Bindungen ausgebildet werden können. In diesem Zusammenhang ist die thermische Oligomerisierung von Alkinen [2-4] an $[M_2(\eta^5-L)_2(CO)_4]$ ($M = Cr, Mo$; $L = C_5H_5, C_9H_7$) [5-8] zu nennen, die über $[M_2(\eta^5-L)_2(CO)_4(\mu-\eta^{2:2}\text{-alkin})]$ -Komplexe schrittweise abläuft [9]. Wir konnten zeigen, daß Acetylen photochemisch mit $[M_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_4(\mu-\eta^{2:2}-C_2H_2)]$ ($M = Mo, W$) bevorzugt zu $[M_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_2(\mu-\eta^{1:3:3:1}-C_6H_6)]$ reagiert [10].

Durch photochemische CO-Abspaltung können an $[M_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_4(\mu-\eta^{2:2}-C_2H_2)]$ -Komplexen bei tiefen Temperaturen freie Koordinationsstellen erzeugt werden, an die ungesättigte Kohlenwasserstoffe gebunden werden. Nicht zur Acetylen, sondern auch 1,3-Butadien [10] kann koordiniert und mit dem Acetylen-Liganden verknüpft werden. Somit ist der gezielte Aufbau von Kohlenwasserstoffen durch eine Co-Dimerisierung möglich. Um weitere Einblicke in das Reaktionsverhalten unterschiedlicher ungesättigter Kohlenwasserstoffe an zweikernigen Komplexen zu erhalten, wurde $[Mo_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_4(\mu-\eta^{2:2}-C_2H_2)]$ mit Ethylen photochemisch umgesetzt. Über die Ergebnisse dieser Studien soll in folgendem berichtet werden.

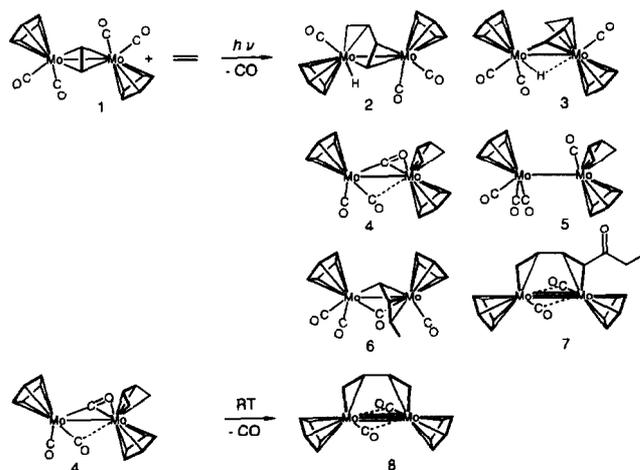
2. Ergebnisse

Die Photoreaktion von $\mu-\eta^{2:2}$ -Acetylen-tetracarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (1) [5-8] mit Ethylen wurde in Ether/THF bei 253 K durchgeführt. Der Reaktionsverlauf wird IR-spektroskopisch anhand der ν_{CO} -Schwingungsbanden im Bereich von 2200 bis 1700 cm^{-1} verfolgt. Unmittelbar nach Verschwinden der Banden von 1 wird die Bestrahlung abgebrochen und das Reaktionsgemisch säulenchromatographisch bei 253 K aufgetrennt. Neben geringen Mengen Ausgangsverbindung werden sechs zweikernige Komplexe (2-7) erhalten, die aus Ether umkristallisiert wurden. Während 4-7 in reiner Form isoliert werden können, fallen die thermolabilen Komplexe 2 und 3 nur als Gemisch an. Zusätzlich wandelt sich 2 selbst bei Kühlung in 3 und dieses in 4 um. Bei Raumtemperatur spaltet 4 Kohlenmonoxid ab und ergibt 8. Die wichtigsten Eigenschaften der Komplexe 3-8 sind im experimentellen Teil angegeben.

3. 1H -NMR-Spektren

Die 1H -NMR-spektroskopischen Daten der isolierten Komplexe 4-8 sind im experimentellen Teil angegeben. Für 4-8 werden neben je zwei Singulets, entsprechend den chemisch unterschiedlichen η^5 -Cyclopentadienyl-Liganden, weitere Signale beobachtet, die den aus Acetylen und Ethylen entstandenen Liganden entsprechen. In folgendem soll vor allem auf Besonderheiten dieser Ligand-Signale eingegangen werden. Anhand der chemischen Verschiebungen und der Kopplungskonstanten können unter Berücksichtigung der IR-Daten fundierte Konstitutionsvorschläge für die Komplexe erstellt werden.

Das thermolabile $\mu-\eta^{1:4}$ -1,3-Butadien-1-yl-tricarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)- μ -hydrido-dimolybdän (3) fällt stets mit wechselnden Mengen eines Konstitutionsisomeren 2 und η^4 -1,3-Butadien-tricarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (4) an. Zusätzlich liegt 3 in zwei diastereomeren Formen (3, 3') vor, deren Signale bei Temperaturerhöhung zusammenfallen. Eine chromatographische Trennung der Komplexe ist nicht möglich, da sich 2 auch bei 253 K langsam in 3 und dieses weiter in 4 umlagert. Trotzdem lassen sich zumindest die 1H -NMR-Signale der Hauptkomponente 3 sicher lokalisieren und zuordnen. Für die Nebenprodukte sind lediglich die Singulets der η^5 -Cyclopentadienyl- und Hydrido-Liganden zu identifizieren. In einer typischen Probe lagen 3, 3' und 2 in Populationen von 0,55, 0,29 und 0,17 vor, mit Hydrido-Signalen bei -15,94, -15,98 und -15,88 ppm sowie Cyclopentadienyl-Signalen bei 5,28, 4,53; 4,93, 4,50 und 5,06, 4,99 ppm. Die chemischen Verschiebungen der Hydrido-Signale sprechen für verbrückende



Hydrido-Liganden. Bei dem Konstitutionsisomeren **2** könnte es sich wegen der ähnlich abgeschirmten Cyclopentadienyl-Protonen um $\mu\text{-}\eta^{1:2:2}\text{-1,3-Butadien-1-yl-tricarbonyl-bis}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-}\mu\text{-hydrido-dimolybdän}$ handeln.

Fünf getrennte Signale gleicher Intensität, die ein durch Kopplungen verknüpftes 5-Spin-System bilden, sind dem $\mu\text{-}\eta^{1:4}\text{-1,3-Butadien-1-yl-Liganden}$ von **3** zuzuordnen. Die Kopplungskonstante $J_{23} = 4.8$ Hz legt eine *s-cis*-Konformation nahe.

Die Konstitution von $\eta^4\text{-1,3-Butadien-tricarbonyl-bis}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{dimolybdän}$ (**4**) ist vergleichbar der von Tricarbonyl-bis($\eta^5\text{-methylcyclopentadienyl})\text{-}\eta^4\text{-2,3-dimethyl-1,3-butadien-dimolybdän}$, dessen Molekülstruktur bekannt ist [11]. Die Stereochemie basiert letztlich auf der Stammverbindung Hexacarbonyl-bis($\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{dimolybdän}$ [12], mit pseudoquadratisch pyramidalen Koordinationssphären und \pm antiperiplanar angeordneten Molekülhälften, der Butadienligand besetzt an einem Molybdän-Zentrum eine *cis*- und die *trans*-Koordinationsstelle relativ zur Mo–Mo-Bindung. Die zweite *cis*-Position wird vom $\mu\text{-}\eta^{1:2}$ -Carbonyl-Liganden eingenommen. Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ zeigt bei 223 K für den Butadien-Liganden sechs gleichintensive Signale, die ein ABM-NXY-System bilden, woraus unmittelbar C_1 -Symmetrie für **4** folgt.

In Komplexen mit η^4 -Dien- und η^5 -Cyclopentadienyl-Liganden kann das Dien grundsätzlich in *u*- oder *o*-Anordnung relativ zum Cyclopentadienyl vorliegen [13]. Durch den Anisotropie-Effekt des Cyclopentadienyl-Liganden lassen sich beide Formen leicht unterscheiden, da die Signale von in Ringnähe befindlichen Protonen zu höherem Feld verschoben werden. Für **4** liegen die Signale von H(1Z) und H(4Z) bei höchstem Feld. Die Resonanzen von H(2), H(3) erscheinen bei deutlich tieferem Feld. Hieraus ist zwangsläufig auf eine *o*-Orientierung des Diens zu schließen. Die vicinale Kopplungskonstante zwischen H(2) und H(3) beträgt 7.5 Hz, was für eine *s-cis*-Konformation des Diens spricht.

Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von **4** ist temperaturabhängig. Ausgehend vom Tieftemperatur-Grenzspektrum bei 223 K bewirkt Temperaturerhöhung Verbreiterung und schließlich paarweises Zusammenfallen der Butadien-Signale innerhalb eines größeren Temperaturbereichs, da die chemischen Verschiebungsdifferenzen der austauschenden Protonen und damit die Koaleszenztemperaturen der Signalpaare recht unterschiedlich sind.

Die Cyclopentadienyl-Signale zeigen dagegen keine Temperaturabhängigkeit. Das Hochtemperatur-Grenzspektrum wird bei 313 K nur für H(1E), H(4E) und H(1Z), H(4Z), nicht jedoch für H(2), H(3) erreicht.

Bei dieser Temperatur wandelt sich **4** bereits recht rasch in **8** um. Die $^1\text{H-NMR-Signale}$ entsprechen im Hochtemperaturbereich scheinbarer C_s -Symmetrie mit der Mo–Mo-Bindung in der Spiegelebene, d.h. der dynamische Prozeß bewirkt eine Enantiomerisierung. Mit einer Rotation des Dien-Liganden ist die scheinbare C_s -Symmetrie nicht zu erklären. Lediglich ein gehinderter Austausch zwischen der $\mu\text{-}\eta^{1:2}$ - und der halbverbrückenden Carbonylgruppe erklärt die experimentellen Befunde zufriedenstellend. Anhand der Formänderung der Butadien-Signale wurden die thermodynamischen Parameter $\Delta H^\ddagger = 58.5 \pm 2.0$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = 21.7 \pm 4$ J/K · mol, $\Delta G_{283}^\ddagger = 52.4 \pm 0.5$ kJ/mol dieser gehinderten Bewegung bestimmt [14].



Bei 243 K erscheinen im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von $\eta^4\text{-1,3-Butadien-tetracarbonyl-bis}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{dimolybdän}$ (**5**) neben den Singulets zweier magnetisch nicht äquivalenter Cyclopentadienyle drei Multipletts der relativen Intensität 2 für den 1,3-Butadien-Liganden, die ein AA'MM'XX'-System bilden. Die Lage der Signale und die Kopplungskonstante $J_{23} = 5.5$ Hz sprechen für einen *s-cis*-1,3-Butadien-Liganden in *o*-Orientierung zum Cyclopentadienylring.

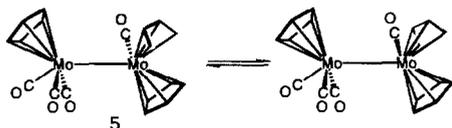
Wie **4** leitet sich **5** strukturell von Hexacarbonyl-bis($\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{dimolybdän}$ ab. Drei Konstitutionen (**5a–5c**) sind zu erwägen, zwei mit verbrückenden $\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-1,3-Butadien-Liganden}$ und eine mit an einem Molybdän-Zentrum koordiniertem $\eta^4\text{-1,3-Butadien}$. Den Formen **5a**, **5b** mit verbrückendem Dien-Liganden liegen \pm synperiplanare oder +, – anticlinale Tetracarbonyl-bis($\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{dimolybdän-Fragmente}$ zugrunde. Bei *s-cis*-Konformation des Diens besäße **5a** C_s -Symmetrie und würde lediglich ein Cyclopentadienyl-Signal und drei Multipletts eines AA'MM'XX'-Systems ergeben, **5b** müßte als Folge der C_1 -Symmetrie zwei Cyclopentadienyl-Signale und ein ABMNXY-System für den Dien-Liganden zeigen.

Auch **5c** ist mit der scheinbaren C_s -Symmetrie des Moleküls bei 243 K nicht vereinbar, da eine Substitution zweier Carbonyle durch das Dien an einem Molybdän-Zentrum in Hexacarbonyl-bis($\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{dimolybdän}$ ebenfalls nur C_1 -Symmetrie zur Folge hätte. Absenken der Meßtemperatur hat ab 203 K leichte Verbreiterungen der drei Butadien-Signale zur Folge, Signalaufspaltungen werden allerdings selbst bei 177 K noch nicht beobachtet. Diese Signalverbreiterung wird als Hinweis für eine Enantiomerisierung

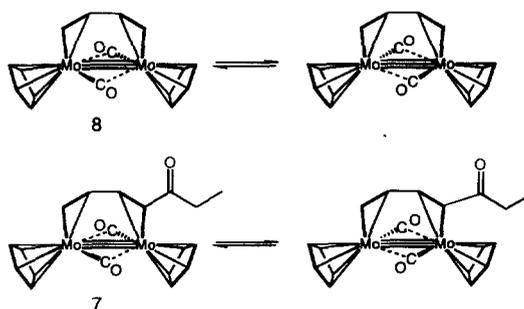
mit niedriger Energiebarriere gewertet. Der Grund für diese niedrige Energiebarriere ist in dem halbverbrückenden CO-Liganden, ersichtlich an der ν_{CO} -Bande bei 1820 cm^{-1} zu suchen, der einen pseudo-trigonal bipyramidalen Übergangszustand stabilisieren sollte.

Wird umgekehrt die Temperatur erhöht, verbreitern sich ab 263 K das Signal von H(2), H(3) und das Cyclopentadienyl-Singulett bei 4.44 ppm. Bei 293 K wird die maximale Verbreiterung erreicht, ab 303 K werden die beiden Signale wieder schärfer. Weitere Temperatursteigerung zieht die Zersetzung von 5 nach sich.

Die Signal-Verbreiterung bei 293 K kann zwanglos mit einer gehinderten Dien-Rotation um die Achse durch den Schwerpunkt des Diens und das Metallzentrum erklärt werden. Bei tiefen Temperaturen liegt das Dien praktisch ausschließlich in der *o*-Form vor. Mit steigender Temperatur und einsetzender Dienrotation nimmt die Population der *u*-Form zwangsläufig etwas zu. Protonen, deren chemische Verschiebungen in den beiden Rotameren recht unterschiedlich sind, ergeben in einem bestimmten Temperaturbereich deutlich verbreiterte Signale. Dies wäre vor allem für H(2), H(3) und den Cyclopentadienyl-Liganden zu erwarten, der am selben Molybdänatom wie das Dien koordiniert ist.



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -Butadien-dicarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (8) ist ebenfalls temperaturabhängig. Bei 183 K wird das Tieftemperatur-Grenzspektrum mit zwei Cyclopentadienyl- und sechs Butadien-Signalen, die ein ABMN-XY-Spinsystem bilden, erhalten. D.h., das Molekül besitzt C_1 -Symmetrie. Bei Temperaturerhöhung fallen die Signale paarweise zusammen, das Hochtemperatur-Grenzspektrum mit nur einem Cyclopentadienyl-Singulett und drei Multipletts (AA'MM'XX') für den $\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -1,3-Butadien-Liganden wird bei 313 K erreicht. Im IR-Spektrum liefert 8 zwei Schwingungen im Bereich halbverbrückender- bzw. verbrückender Carbonyle. Die scheinbare C_s -Symmetrie bei 313 K wird mit einem raschen Austausch der Carbonyl-Liganden erklärt. Die Geschwindigkeitskonstanten der Ligandbewegung für die einzelnen Meßtemperaturen wurden durch Vergleich berechneter mit den austauschverbreiterten Cyclopentadienyl-Signalen bestimmt. Hieraus wurden die thermodynamischen Parameter $\Delta H^\ddagger = 30.7 \pm 1.0 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\ddagger = -54.3 \pm 3 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$, $\Delta G_{243}^\ddagger = 43.9 \pm 0.3 \text{ kJ/mol}$ berechnet [14].



Im Gegensatz zu 8, das bei der Thermolyse von 4 entsteht, wird Dicarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)- $\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -1,3-heptadien-5-on-dimolybdän (7) direkt bei der Photoreaktion von 1 mit Ethylen erhalten. Komplex 7 nimmt unter den Reaktionsprodukten eine Sonderstellung ein, da der 1,3-Heptadien-5-on-Ligand aus zwei Molekülen Ethylen, Kohlenmonoxid und Acetylen aufgebaut ist.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 7 ist ebenfalls temperaturabhängig. Bei 193 K (in CD_2Cl_2) wird das Tieftemperatur-Grenzspektrum erhalten. Es enthält Signale zweier asymmetrischer Isomere, die in einem Populationsverhältnis von 72 : 28 vorliegen. Bei Erhöhung der Meßtemperatur fallen je ein großes und ein kleines Signal zusammen. Die Geschwindigkeitskonstanten der Ligandbewegung für die Meßtemperaturen wurden durch Vergleich berechneter mit den vier austauschverbreiterten Cyclopentadienyl-Signalen bestimmt. Hieraus wurden die thermodynamischen Parameter $\Delta H^\ddagger = 47.6 \pm 0.8 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\ddagger = -16.4 \pm 2 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$, $\Delta G_{243}^\ddagger = 51.6 \pm 0.2 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_{243} = 1.9 \text{ kJ/mol}$ berechnet [14]. Die freie Aktivierungsenthalpie bei 243 K liegt damit um 8 kJ/mol höher als im Butadien-Komplex 8.

Im Hochtemperatur-Spektrum bei 333 K in Toluol- d_8 zeigt der 1,3-Heptadien-5-on-Ligand fünf Signale der relativen Intensität 1, die aufgrund ihrer chemischen Verschiebung und Kopplungskonstanten einem *E*-1,3-Butadien-1-yl-Rest zuzuordnen sind. Ein Triplet der Intensität 3 bei 1.22 ppm und zwei Doppelquartette bei 2.41 und 2.52 ppm repräsentieren eine Ethylgruppe in chiraler Umgebung. Beide Reste sind über eine Keto-Gruppe, deren IR-Bande bei 1669 cm^{-1} beobachtet wird, miteinander verbunden. Die Signale der Methylen-Protonen H(6), H(6') und vor allem das von H(4Z) sind durch die benachbarte Keto-Funktion zu tiefem Feld verschoben.

Die Konstitution von $\mu\text{-}\eta^{1:3}$ -2-Buten-1,1-diyl-tetracarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (6) ist ähnlich der von $\eta^{1:3}$ -2-Buten-1,1-diyl-tetracarbonyl-bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)diwolfram [15]. Komplex 6 liefert ein einfaches, temperaturunabhängiges $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Bei bemerkenswert tiefem Feld

erscheinen H(1) bei 9.96 und H(2) bei 5.74 ppm. Dagegen ist H(3) bei 1.64 stärker abgeschirmt als die 4-Methylgruppe. Die vicinalen Kopplungskonstanten $J_{12} = 8.5$ und $J_{23} = 10.0$ spiegeln die *cis*- bzw. *trans*-Stellung der beteiligten Protonen wider.

4. Diskussion

Die Photoreaktion von μ - $\eta^{2:2}$ -Acetylen-tetracarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (**1**) mit Ethylen liefert bei 253 K, falls sie unmittelbar nach Verbrauch von **1** abgebrochen wird, sechs Komplexe, die sich thermisch teilweise ineinander umwandeln und Rückschlüsse auf den Reaktionsablauf ermöglichen. Mit Ausnahme von Dicarboxyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)- μ - $\eta^{2:2}$ -*E*-1,3-heptadien-5-on-dimolybdän (**7**) enthalten alle Produkte C_4 -Liganden, die durch CC-Verknüpfung von Acetylen mit Ethylen und nachfolgende H-Wanderung resultieren.

Durch den photochemisch induzierten Aufbau von 1,3-Butadien aus Acetylen und Ethylen an zwei Molybdänzentren wird der Zugang zu zweikernigen 1,3-Butadien-Komplexen eröffnet, die teilweise weder thermisch noch photochemisch aus 1,3-Butadien und $[Mo_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_4]$ oder $[Mo_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_6]$ entstehen. Ferner ist die Reaktion ein weiteres Beispiel für die gezielte CC-Verknüpfung unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe an Metall-Zentren.

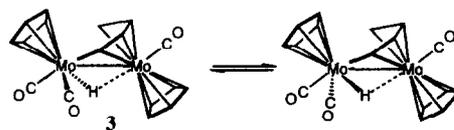
CC-Verknüpfungen kleiner Moleküle in der Koordinationssphäre von Metallen wurden bereits mehrfach beschrieben. So reagiert $[Ru_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_2(CH_3CN)(\mu$ -vinyl)]⁺ mit Ethylen zu $[Ru_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_2(\mu$ -H)(μ - $\eta^{2:2}$ -1,3-butadien)]⁺ und durch Deprotonierung zu $[Ru_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_2(\mu$ - $\eta^{2:2}$ -1,3-butadien)] [16]. Ähnlich reagieren zweikernige Komplexe mit Alkyliden-Brückenliganden wie $[M_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_3(\mu$ -ethyliden)] ($M = Fe, Ru$) mit Alkinen zu entsprechend substituierten μ - $\eta^{1:3}$ -Alkendiyl-Komplexen [17,18].

Als Schlüsselverbindung der Reaktion von **1** mit Ethylen ist der thermolabile Komplex μ - $\eta^{1:4}$ -1,3-Butadien-1-yl-tricarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)- μ -hydrido-dimolybdän (**3**) anzusehen, der im Gegensatz zu der stabileren homologen Wolfram-Verbindung nicht rein isoliert werden kann [19]. Lösungen von **3** enthalten, ersichtlich an den Cyclopentadienyl- und Hydrid-Signalen im ¹H-NMR-Spektrum ein Isomer, bei dem es sich um μ - $\eta^{1:2:2}$ -1,3-Butadien-1-yl-tricarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)- μ -hydrido-dimolybdän (**2**) handeln könnte.

Ein mit **3** nahe verwandter, strukturell gesicherter Komplex, $[Mo_2(\eta^5-C_5H_4CH_3)_2(CO)_3(H)(\eta^{1:4}$ -1,3-cycloheptadien-1-yl)]₂, entsteht bei der Photoreaktion von $[Mo_2(\eta^5-C_5H_4CH_3)_2(CO)_4]$ mit 1,3-Cyclohepta-

dien. Das $\eta^{1:4}$ -koordinierte cyclische Dienyl und der Hydrido-Ligand verbrücken die Metallzentren [20]. Vergleichbare Bindungsverhältnisse sind auch bei $[Rh_2\{(i-C_3H_7)_2PCH_2CH_2P(i-C_3H_7)_2\}_2(\mu$ -H)($\eta^{1:4}$ -1,3-butadien-1-yl)]₂, einem Produkt der Umsetzung von $[Rh_2\{(i-C_3H_7)_2PCH_2CH_2P(i-C_3H_7)_2\}_2(\mu$ -H)₂] mit 1,3-Butadien [21] gegeben.

Der Hydrido-Komplex **3** liegt in zwei diastereomeren Formen vor. Es ist anzunehmen, daß die Koordinationssphäre an 1-Mo relativ starr ist und die Isomerisierung durch einen gehinderten Platzwechsel der beiden CO- und des Hydrido-Liganden an 2-Mo erfolgt. In einem Isomer ist der Hydrido-Ligand 1-C, im anderen 4-C benachbart.



η^4 -1,3-Butadien-tricarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (**4**) gehört einer bereits gut untersuchten Verbindungsklasse an [11]. $[M_2(\eta^5-C_5H_4CH_3)_2(CO)_3(\eta^4$ -dien)]-Komplexe entstehen bei der photochemischen Umsetzung von $[M_2(\eta^5-C_5H_4CH_3)_2(CO)_4]$ ($M = Mo, W$) mit bestimmten Dienen. Es handelt sich hierbei um Derivate des nur in Matrix stabilen $[Mo_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_5]$ [22]. Außer dem 4-Elektronen-Carbonyl-Brückenliganden mit besonders niederfrequenter ν_{CO} -Schwingung um 1600 cm^{-1} ist an diesen Komplexen der gehinderte Funktionswechsel der Carbonyl-Liganden bemerkenswert [11].

Bei Raumtemperatur spaltet **4** langsam CO ab und es resultiert μ - $\eta^{2:2}$ -Butadien-dicarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (**8**). Eine photochemische Entstehung von **8** bei der Umsetzung von **1** mit Ethylen konnte dagegen nicht beobachtet werden. Andererseits sind $[Mo_2(\eta^5-C_5H_4CH_3)_2(CO)_2(\mu$ - $\eta^{2:2}$ -dien)]-Komplexe in recht guten Ausbeuten sowohl photochemisch aus $[Mo_2(\eta^5-C_5H_4CH_3)_2(CO)_4]$ und konjugierten Dienen als auch thermisch aus $[Mo_2(\eta^5-C_5H_4CH_3)_2(CO)_3(\eta^4$ -dien)] zugänglich [11]. Durch thermische Umsetzung von $[Mo_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_6]$ mit einem Gemisch aus *Z*- und *E*-Pentadien entsteht $[Mo_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_2(\mu$ - $\eta^{2:2}$ -*Z*-1,3-pentadien)]₂. Andere Diene ergeben unter gleichen Bedingungen keine entsprechenden $[Mo_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_2(\mu$ - $\eta^{2:2}$ -dien)]-Komplexe [23].

Die Bindungsverhältnisse in **8** sollten denen in $[Mo_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_2(\mu$ - $\eta^{2:2}$ -bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen)]₂ ähneln. Der Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen-Ligand verbrückt die beiden Metall-Zentren, die Carbonyl-Liganden sind halbverbrückend und liegen mit den Metallzentren annähernd in einer Ebene [24]. Die Stereochemie von $[Mo_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_2(\mu$ - $\eta^{2:2}$ -

dien)]-Komplexen basiert somit auf der von $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4]$ bzw. $[\text{Cr}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4]$ mit im Grundzustand \pm antiperiplanar orientierten Liganden [5,25]. Bei formaler Substitution je eines CO-Liganden an den beiden Metallzentren durch ein Dien müssen sich die Molekülhälften des $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2]$ -Fragments in eine + bzw. - anticlinale Position mit lokaler C_2 -Symmetrie drehen. Da im Falle von **8** der verbrückende 1,3-Butadien-Ligand lokale C_s -Symmetrie besitzt, ist der Komplex asymmetrisch.

Die temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **8** sind mit einem gehinderten Wechsel der halbverbrückenden Carbonyl-Liganden zu erklären. Der rasche CO-Austausch bei 313 K täuscht C_s -Symmetrie vor. Eine vergleichbare Moleküldynamik wurde $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch bereits an $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen})]$ beobachtet [24].

Dicarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)- $\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-E-1,3}$ -heptadien-5-on-dimolybdän (**7**), ein Produkt der Photoreaktion von **1** mit Ethylen, ist ein Derivat von **8**. Für die Entstehung des korrespondierenden Tricarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)- $\eta^4\text{-E-1,3}$ -heptadien-5-on-dimolybdän gibt es keine Anzeichen. Wegen der Asymmetrie des $E\text{-1,3}$ -Heptadien-5-on-Liganden liegt **7** in zwei diastereomeren Enantiomerenpaaren vor, deren Populationen 0.72 und 0.28 betragen. Wie **8** zeigt auch **7** einen gehinderten Carbonylaustausch, durch den die Diastereomeren ineinander umgewandelt werden. Auch bei raschem Carbonylaustausch ist **7** chiral. Eine Rotation des Dienliganden relativ zu den beiden Metallzentren ist somit auszuschließen.

Das IR-Spektrum von $\eta^4\text{-1,3}$ -Butadien-tetracarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (**5**) zeigt drei ν_{CO} -Banden im Bereich terminaler, sowie eine Bande im Bereich halbverbrückender Carbonyl-Liganden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum spricht für einen Komplex mit bevorzugt *o*-orientiertem *s-cis*-1,3-Butadien-Liganden. Wegen der C_1 -Symmetrie des Tetracarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän-Fragmentes wäre ein ABMXY-System für den Dien-Liganden zu erwarten, experimentell wird allerdings über weite Temperaturbereiche ein AA'MM'XX'-System beobachtet.

Die temperaturabhängigen Formänderungen der $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **5** werden im Tieftemperaturbereich mit einer sich verlangsamenden Enantiomerisierung erklärt. Der achirale pseudo-trigonal bipyramidale Übergangszustand wird offensichtlich durch den halbverbrückenden CO-Liganden stabilisiert.

Die Signalformänderungen im Hochtemperaturbereich deuten dagegen auf eine gehinderte Rotation des Dien-Liganden hin. Die geringe Population des *u*-Rotameren, die erst bei mittleren Temperaturen merk-

lich ist, vereitelt die Beobachtung der zugehörigen Signale.

Ähnliche Phänomene zeigt auch $[\text{Mo}_2(\mu\text{-}\eta^{5:5}\text{-fulvalen})(\text{CO})_4(\eta^4\text{-2,3-dimethyl-1,3-butadien})]$, ein Produkt der Photoreaktion von $[\text{Mo}_2(\mu\text{-}\eta^{5:5}\text{-fulvalen})(\text{CO})_6]$ mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien [26]. Die röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur zeigt C_1 -Symmetrie, der Dienligand ist *o*-orientiert.

$\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-2-Buten-1,1-diy}$ -tetracarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (**6**) gehört zur Gruppe der 1,3-Metalladien-Komplexe, die auf unterschiedlichste Art entstehen. So reagiert beispielsweise $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4]$ thermisch mit 3,3-Dimethylcyclopropen unter Ringöffnung zu $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-3-methyl-2-buten-1,1-diy})]$ [27,28]. Die Photoreaktion von $[\text{W}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2(\text{CO})_4]$ mit 1,3-Butadien liefert den zu **6** analogen 2-Buten-1,1-diy-Komplex [15].

1,3-Metalladien-Komplexe können in *s-cis*- [27,28] oder *s-trans*-Konfiguration [29,30] vorliegen. Der Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten von **6** mit denen der Komplexe $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-3-methyl-2-buten-1,1-diy})]$ [27,28], $[\text{W}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-2-buten-1,1-diy})]$ [15] und $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{1:3}\text{-2-propen-1,1-diy})]$ [31], von denen teilweise die Molekülstrukturen bekannt sind, spricht für eine *s-cis*-Konfiguration von **6**.

Anhand der isolierten Produkte kann der Verlauf der Photoreaktion von $\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -Acetylentetracarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (**1**) mit Ethylen erklärt werden. Im Primärschritt wird von **1** Kohlenmonoxid abgespalten. Im Gegensatz zu einkernigen, elektronisch und koordinativ ungesättigten Carbonylen-metall-Komplexfragmenten mit 16 Valenzelektronen kann das Intermediat, $\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -Acetylen-tricarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (**9**), welches 32 Valenzelektronen besitzt, durch einen 4-Elektronen Carbonyl-Brückenliganden stabilisiert werden. Es ist zu erwarten, daß diese Stabilisierung die mittlere Lebensdauer von **9** erhöht, möglicherweise aber auch den Angriff von Ethylen behindert.

Durch Addition von Ethylen an **9** sollte $\mu\text{-}\eta^{2:2}$ -Acetylen-tricarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)- η^2 -ethylen-dimolybdän (**10**) entstehen. Mit Propen oder 1-Buten als Olefin-Komponente können entsprechende Wolfram-Komplexe isoliert werden [19]. In **10** sind zwei Kohlenwasserstoff-Liganden an ein Metallzentrum gebunden, was die Möglichkeit für eine CC-Verknüpfung eröffnet. Formal kann das $\text{Mo}_2\text{C}_2\text{H}_2$ -Fragment als Dimolybdattetraeder und die MoC_2H_4 -Einheit als Molybdacyclopropan betrachtet werden. Die CC-Verknüpfung wäre dann als eine Art reduktive Eliminierung oder reduktive Umlagerung anzusehen. Der Elektronenmangel im intermediären $\mu\text{-}\eta^{1:2:1}\text{-1-Buten-1,4-diy}$ -tricarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (**11**) kann

wiederum durch eine 4-Elektronen Carbonyl-Brücke kompensiert werden. Im Gegensatz zum postulierten Intermediat **11** ist die homologe Wolfram-Verbindung stabiler und kann in Substanz isoliert werden [19].

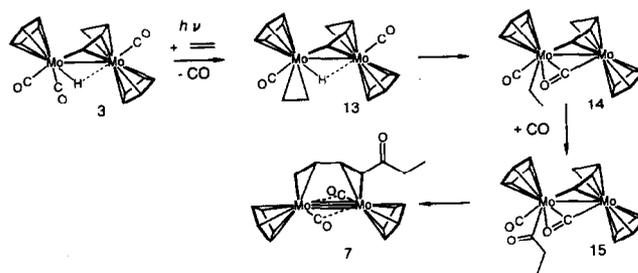
Der 1-Buten-1,4-diyl-Ligand in **11** enthält in β -Position zu einer Mo-C- σ -Bindung eine CH₂-Gruppe, die einer β -Eliminierung zugänglich ist. Hierdurch könnte μ - $\eta^{1:2}$ -1,3-Butadien-1-yl-tricarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)hydrido-dimolybdän (**12**) oder der hypothetische Komplex **2** entstehen. Die Umlagerung von **2** in **3** ist über **12** denkbar und erfordert gleichzeitig eine Carbonyl-Verschiebung.

Komplex **3** lagert sich bei Raumtemperatur durch Hydridübertragung auf 1-C des 1,3-Butadien-1-yl-Liganden rasch in 1,3-Butadien-tricarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (**4**) um. Auch diese Reaktion kann als reduktive Umlagerung aufgefaßt werden, deren Ergebnis ein 32-Elektronen-Komplex ist. Da **4** eine Komponente des Reaktionsgemisches ist, liegt der Schluß nahe, daß die Hydridübertragung auch photochemisch induziert erfolgt. Durch Aufnahme von Kohlenmonoxid, welches während der Photoreaktion in geringer Konzentration in der Lösung vorhanden ist, entsteht aus **4** 1,3-Butadien-tetracarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (**5**).

Neben der Hydridübertragung auf 1-C kann unter den Reaktionsbedingungen bei gleichzeitiger Aufnahme von Kohlenmonoxid auch die Übertragung auf 4-C des 1,3-Butadien-1-yl-Liganden erfolgen, wodurch μ - $\eta^{1:3}$ -2-Buten-1,1-diyl-tetracarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (**6**) entsteht.

Ausgehend von **3** kann auch die Bildung von **7** mit einfachen Folgereaktionen erklärt werden. Wiederum ist eine photochemische CO-Abspaltung und die Bildung eines intermediären μ - $\eta^{1:4}$ -1,3-Butadien-1-yl-dicarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)- η^2 -ethylen-hydrido-dimolybdäns (**13**) anzunehmen. Durch reduktive Umlagerung wird μ - $\eta^{1:4}$ -1,3-Butadien-1-yl-dicarbonyl-bis

(η^5 -cyclopentadienyl)-ethyl-dimolybdän (**14**) und durch CO-Insertion μ - $\eta^{1:4}$ -1,3-Butadien-1-yl-dicarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)-propionyl-dimolybdän (**15**) gebildet. Reduktive Umlagerung von Propionyl- und 1,3-Butadien-1-yl-Ligand ergibt schließlich den μ - $\eta^{2:2}$ -1,3-Heptadien-5-on-Komplex **7**.



5. Experimenteller Teil

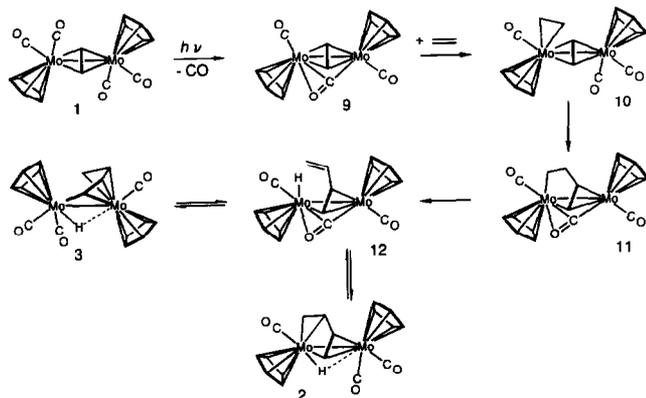
Alle Arbeiten wurden unter trockenem Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel waren mit Natrium/Benzophenon bzw. Phosphorpentoxid absolutiert und stickstoffgesättigt. Zur Säulenchromatographie wurde neutrales, bei 423 K i. Vak. ausgeheiztes und mit 5% stickstoffgesättigtem Wasser desaktiviertes Aluminiumoxid verwendet. Die UV-Bestrahlung wird in einem kühlbaren Reaktor aus Duranglas der Kapazität 750 ml (TQ 718, Heraeus Noblelight GmbH, Kleinostheim) durchgeführt. CH-Elementaranalysen: Microanalyzer 240 (Perkin Elmer). IR (2200–1500 cm⁻¹): Perkin-Elmer Modell 881. ¹H-NMR: Puls-FT-NMR-Spektrometer AMX 400 (Bruker) bei 400,13 MHz. μ - $\eta^{2:2}$ -Acetylen-tetracarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (**1**) wurde nach Literaturvorschrift [5,6] dargestellt.

5.1. Photoreaktion von μ - $\eta^{2:2}$ -Acetylen-tetracarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (**1**) mit Ethylen

In eine Lösung von 1.80 g (3.9 mmol) μ - $\eta^{2:2}$ -Acetylen-tetracarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (**1**) in 750 ml Ether/THF-Gemisch (13:2) wird bei 253 K 10 min lang Ethylen einkondensiert und anschließend 60 min photolysiert. Die Reaktionslösung wird während der Bestrahlung mit einem starken Stickstoffstrom durchmischt und der Fortgang der Reaktion in regelmäßigen Zeitabständen IR-spektroskopisch kontrolliert. Sobald **1** weitgehend verbraucht ist, wird bei 253 K das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an Aluminiumoxid chromatographiert.

1. Fraktion (Pentan/Ether 3:1): Rote Lösung, die neben Hexacarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän und Tetracarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän das restliche **1** enthält.

2. Fraktion (Pentan/Ether 3:1): Grüne Lösung, nach Entfernen des Lösungsmittels wird η^4 -1,3-Butadien-tricarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän



(4) als grünes Kristallpulver erhalten. Ausbeute 55 mg (3% bez. auf 1). $C_{17}H_{16}O_3Mo_2$ (460.19) ber.: C, 44.37; H, 3.51%. IR (Ether): ν_{CO} 1918(s), 1831(s), 1596(m) cm^{-1} . 1H -NMR (CD_2Cl_2 , 213 K): δ H(1E) 2.30, H(1Z) 1.32, H(2) 5.71, H(3) 3.49, H(4Z) 1.40, H(4E) 2.82, C_5H_5 5.35, 5.06 ppm; $J_{1E1Z} = 1.5$, $J_{1E2} = 7.0$, $J_{1Z2} = 9.0$, $J_{1Z3} = 1.5$, $J_{1E3} = 1.5$, $J_{23} = 7.5$, $J_{24Z} = 1.5$, $J_{24E} = 1.0$, $J_{34Z} = 9.0$, $J_{34E} = 7.5$, $J_{4Z4E} = 2.5$ Hz.

3. Fraktion (Pentan/Ether 3:1): Hellbraune Lösung, Gemisch aus μ - $\eta^{1:2:2}$ -1,3-Butadien-1-yl-tricarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)- μ -hydrido-dimolybdän (2), μ - $\eta^{1:4}$ -1,3-Butadien-1-yl-tricarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)- μ -hydrido-dimolybdän (3) und 4. 3 kann auch nach wiederholter Chromatographie nicht rein erhalten werden, da es sich teilweise in 4 umlagert. 3: $C_{17}H_{16}O_3Mo_2$ (460.19) ber.: C, 44.37; H, 3.51%. IR (Ether): ν_{CO} 1934(s), 1919(s), 1851(s) cm^{-1} . 1H -NMR (CD_2Cl_2 , 243 K): δ H(1) 5.93, H(2) 4.43, H(3) 3.5, H(4) 1.75, H(4') 1.50, Mo-H -15.94, C_5H_5 5.28, 4.55 ppm; $J_{12} = 7.3$, $J_{23} = 4.8$, $J_{34} = 8.0$, $J_{34'} = 9.8$, $J_{44'} = 2.5$ Hz.

4. Fraktion (Pentan/Ether 1:1): Violette Lösung, nach Umkristallisieren aus Ether rotviolette Kristalle von η^4 -1,3-Butadien-tetracarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (5). Ausbeute 98 mg (5% bez. auf 1). Gef.: C, 44.3; H, 3.4. $C_{18}H_{16}O_4Mo_2$ (448.20) ber.: C, 44.28; H, 3.30%. IR (Ether): ν_{CO} 1947(s), 1920(vs), 1865(s), 1820(m) cm^{-1} . 1H -NMR (C_7D_8 , 243 K): δ H(1E), H(4E) 2.75, H(1Z), H(4Z) 0.83, H(2), H(3) 5.42, C_5H_5 4.44, 4.90 ppm; $J_{1E1Z} = J_{4E4Z} = 1.0$, $J_{1E2} = J_{4E3} = 6.0$, $J_{1E3} = J_{4E2} = 1.0$, $J_{1Z2} = J_{4Z3} = 8.5$, $J_{1Z3} = J_{4Z2} = 0.5$, $J_{23} = 5.5$ Hz.

5. Fraktion (Pentan/Ether 1:1): Grüne Zone. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Ether wird Dicarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)- μ - $\eta^{2:2}$ -E-1,3-heptadien-5-on-dimolybdän (7) in Form dunkelgrüner Kristalle erhalten. Ausbeute 20 mg (1% bez. auf 1). Gef.: C, 45.7; H, 3.9. $C_{19}H_{20}O_3Mo_2$ (488.25) ber.: C, 46.74; H, 4.13%. IR (Ether): ν_{CO} 1825(m), 1781(s), 1669(m) cm^{-1} . 1H -NMR (CD_2Cl_2 , 203 K) 0.72: H(1E) 3.12, H(1Z) 0.11, H(2) 4.05, H(3) 5.00, H(4Z) 1.86, H(6) 2.40, H(6') 2.42, H(7) 0.87, C_5H_5 5.03, 5.00; 0.28: H(1E) 2.30, H(1Z) 0.98, H(2) 4.58, H(3) 4.43, H(4Z) 1.52, H(6) 2.14, H(6') 2.35, H(7) 0.89, C_5H_5 5.23, 4.82 ppm. (CD_2Cl_2 , 313 K): H(1E) 2.92, H(1Z) 0.54, H(2) 4.31, H(3) 4.96, H(4Z) 1.83, H(6) 2.40, H(6') 2.32, H(7) 1.01, C_5H_5 5.12, 5.00 ppm. (C_7D_8 , 333 K): δ H(1E) 2.84, H(1Z) 0.47, H(2) 4.15, H(3) 5.10, H(4Z) 2.03, H(6) 2.52, H(6') 2.41, H(7) 1.22, C_5H_5 5.03, 4.91; $J_{1E1Z} = 3.8$, $J_{1E2} = 7.8$, $J_{1Z2} = 10.5$, $J_{23} = 6.8$, $J_{24Z} = 0.5$, $J_{34Z} = 10.0$, $J_{66'} = 16.5$, $J_{67'} = 7.5$ Hz.

6. Fraktion (Pentan/THF 5:1): Orangerote Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird μ - $\eta^{1:3}$ -2-Buten-1,1-diyl-tetracarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (6) als rotes Kristallpulver erhalten. Ausbeute

15 mg (1% bez. auf 1). Gef.: C, 44.5; H, 3.2. $C_{18}H_{16}O_4Mo_2$ (488.20) ber.: C, 44.28; H, 3.30%. IR (Ether): ν_{CO} 1952(vs), 1912(s), 1856(s), 1789(m) cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$, 253 K): δ H(1) 9.96, H(2) 5.74, H(3) 1.64, H(4) 1.73, C_5H_5 5.29, 5.18 ppm; $J_{12} = 8.5$, $J_{13} = 1.2$, $J_{23} = 10.0$, $J_{24} = 0.5$, $J_{34} = 6.3$ Hz.

7. Fraktion (Pentan/THF 3:1): Schmale rotviolette Zone, die nicht charakterisiert werden konnte.

5.2. Thermolyse von η^4 -1,3-Butadien-tricarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (4)

30 mg (0.07 mmol) η^4 -1,3-Butadien-tricarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (4) werden in 10 ml Ether gelöst, 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und nach Entfernen des Lösungsmittels säulenchromatographisch aufgearbeitet Neben nicht umgesetztem 4 und $[(\eta^5-C_5H_5)_2Mo_2(CO)_4]$ wird μ - $\eta^{2:2}$ -Butadien-dicarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän (8) in Form dunkelgrüner Kristalle isoliert. $C_{16}H_{16}O_2Mo_2$ (432.18) ber. C, 44.47; H, 3.73%. IR (Ether): ν_{CO} 1808(m), 1773(m) cm^{-1} . 1H -NMR (CD_2Cl_2 , 313 K): H(1E), H(4E) 2.57, H(1Z), H(4Z) 0.37, H(2), H(3) 4.30, C_5H_5 5.08; $J_{1E1Z} = J_{4E4Z} = 3.6$, $J_{1E2} = J_{4E3} = 8.6$, $J_{1Z2} = J_{4Z3} = 10.1$ Hz; (CD_2Cl_2 , 183 K): H(1E) 2.04, H(1Z) 0.47, H(2) 4.35, H(3) 3.95, H(4E) 2.97, H(4Z) -0.15, C_5H_5 5.19, 4.95 ppm.

Dank

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

Literatur

- 1 C.G. Kreiter und K. Lehr, *J. Organomet. Chem.*, 454 (1993) 199.
- 2 S.A.R. Knox, R.F.D. Stansfield, F.G.A. Stone, M.J. Winter und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 221.
- 3 S.A.R. Knox, R.F.D. Stansfield, F.G.A. Stone, M.J. Winter und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 173.
- 4 M. Green, P.A. Kale und R.J. Mercer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 375.
- 5 J. Klingler, W. Butler und M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3535.
- 6 D.S. Ginley, C.R. Bock und M.S. Wrighton, *Inorg. Chim. Acta*, 23 (1977) 85.
- 7 R. Birdwhistell, P. Hackett und A.R. Manning, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) 239.
- 8 M.A. Greaney, J.S. Merola und T.R. Halbert, *Organometallics*, 4 (1985) 2057.
- 9 W.I. Bailey, Jr., M.H. Chisholm, F.A. Cotton und L.A. Rankel, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5764.
- 10 C.G. Kreiter, A. Würtz und P. Bell, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 377.
- 11 C.G. Kreiter, G. Wendt und J. Kaub, *J. Organomet. Chem.*, 346 (1988) 35.

- 12 R.D. Adams, D.M. Collins und F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 1086.
- 13 C.G. Kreiter, *Adv. Organomet. Chem.*, **26** (1986) 297.
- 14 U. Seimet, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern, 1990.
- 15 C.G. Kreiter, G. Wendt und J. Kaub, *Chem. Ber.*, **122** (1989) 215.
- 16 G.C. Bruce, S.A.R. Knox und A.J. Philipps, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 716.
- 17 A.F. Dyke, S.A.R. Knox, P.J. Naish und G.E. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 803.
- 18 P.Q. Adams, D.L. Davies, A.F. Dyke, S.A.R. Knox, K.A. Mead und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 222.
- 19 U. Kern, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, 1992.
- 20 C.G. Kreiter, G. Wendt und J. Kaub, *J. Organomet. Chem.*, **352** (1988) 307.
- 21 M.D. Fryzuk, T. Jones und F.W.B. Einstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1556.
- 22 R.H. Hooker, K.A. Mahmoud und A.J. Rest, *J. Organomet. Chem.*, **254** (1983) C25.
- 23 M. Griffiths, S.A.R. Knox, R.F.D. Stansfield, F.G.A. Stone, M.J. Winter und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 159.
- 24 S.A.R. Knox, R.F.D. Stansfield, F.G.A. Stone, M.J. Winter und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 167.
- 25 D.M. Curtis und W.M. Butler, *J. Organomet. Chem.*, **155** (1978) 131.
- 26 W. Conrad, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, 1990.
- 27 G.K. Barker, W.E. Carroll, M. Green und A.J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 1071.
- 28 W.E. Carroll, M. Green, A.G. Orpen, C.J. Schaverien, I.D. Williams und A.J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 1021.
- 29 M. Green, A.G. Orpen, C.J. Schaverien und I.D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1399.
- 30 M. Green, A.G. Orpen, C.J. Schaverien und I.D. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 1313.
- 31 A. Würtz, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, 1988.