

Gehinderte Ligandbewegungen in Übergangsmetallkomplexen, XLIII [1]: Photoreaktionen von Hexacarbonyl- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalen-dimolybdän und -diwolfram mit konjugierten Cyclodienen

Hindered Ligand Movements in Transition Metal Complexes, XLIII [1]:

Photoreactions of Hexacarbonyl- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalene-dimolybdenum and -ditungsten
with Conjugated Cyclodienes

Cornelius G. Kreiter*, Wolfgang Conrad

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

Z. Naturforsch. **49b**, 383–388 (1994); eingegangen am 5. November 1993

Fulvalene Bridged Cyclodiene Complexes, Inversion

Hexacarbonyl- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalene-dimolybdenum (**1**) reacts photochemically with 1,3-cyclopentadiene (**a**), and 1,3-cyclohexadiene (**b**) to yield the corresponding tetracarbonyl- η^4 -1,3-cyclodiene- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalene-dimolybdenum complexes **4a**, **4b**. With **a** also mixed valent tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalene-hydrido-dimolybdenum (**3**) is formed. Hexacarbonyl- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalene-ditungsten (**2**) yields with **a** only tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalene-hydrido-ditungsten (**5**). The η^4 -1,3-cyclodiene ligands in **4a**, **4b** are *u*-oriented towards fulvalene. The complexes **4a**, **4b** show hindered inversions with energy barriers of $\Delta G_{273}^\ddagger = 59.9 \pm 2$ kJ/mol (**4a**) and $\Delta G_{293}^\ddagger = 62.7 \pm 2$ kJ/mol (**4b**).

Einleitung

Tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-methyl-wolfram reagiert mit 1,3-Cyclopentadien oder 1,3-Cyclohexadien zu Acetyl-carbonyl- η^4 -cyclodien- η^5 -cyclopentadienyl-wolfram [2]. Dagegen ergibt das homologe Tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-methyl-molybdän mit 1,3-Cyclopentadien ein Gemisch aus Acetyl-carbonyl- η^4 -cyclopentadien- η^5 -cyclopentadienyl-molybdän, Carbonyl- η^4 -cyclopentadien- η^5 -cyclopentadienyl-methyl-molybdän, Acetyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)-hydrido-molybdän und Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl- η^3 -cyclopentenyl-molybdän [3]. Verschieden reagieren auch Hexacarbonyl-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)-dimolybdän und -diwolfram mit cyclischen konjugierten Dienen. Während der zweikernige Molybdän-Komplex unter Spaltung der Mo–Mo-Bindung Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl- η^3 -cycloenyl-molybdän ergibt [4], reagiert Hexacarbonyl-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)diwolfram mit 1,3-Cyclohexadien zu Tricarbonyl- η^4 -1,3-cyclohexadien-di(η^5 -methylcyclopentadienyl)wolfram [5].

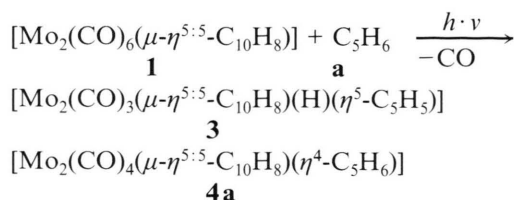
Ähnlich ist dagegen das Reaktionsverhalten von Tricarbonyl- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-molybdän und -wolfram mit cyclischen Dienen. Über Dicarbonyl- η^2 -cyclodien- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-metall-Komplexe, werden Carbonyl- η^4 -cyclodien- $\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl-metall-Komplexe erhalten [6].

Im Rahmen unserer Studien der Photoreaktionen pseudo-tetragonal-pyramidaler Molybdän- oder Wolfram-Komplexe, wurden Hexacarbonyl- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalen-dimolybdän (**1**) [7, 8, 9] und -diwolfram (**2**) [8, 10] mit konjugierten Dienen umgesetzt [12]. Nunmehr soll über die Reaktion von **1** und **2** mit den konjugierten Cyclodienen 1,3-Cyclopentadien (**a**) und 1,3-Cyclohexadien (**b**) und die Eigenschaften der Reaktionsprodukte berichtet werden.

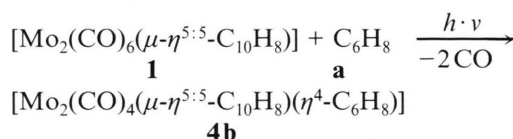
Ergebnisse und Diskussion

Hexacarbonyl- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalen-dimolybdän (**1**) reagiert mit frisch gecracktem 1,3-Cyclopentadien (**a**) bei UV-Bestrahlung in Ether/THF-Gemisch bei 253 K zu grünem, kristallinem Tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalen-hydrido-dimolybdän (**3**) und gelbbraunem, pulverigem Tetracarbonyl- η^4 -cyclopentadien- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalen-dimolybdän (**4a**).

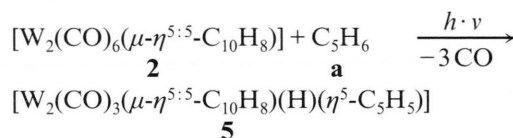
* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. C. G. Kreiter.



Die Umsetzung von **1** mit 1,3-Cyclohexadien (**b**) ergibt neben nicht umgesetztem Ausgangsmaterial Tetracarbonyl- η^4 -cyclohexadien- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalen-dimolybdän (**4b**) als gelbbraunes Kristallpulver.



Hexacarbonyl- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalen-diwolfram (**2**) und 1,3-Cyclopentadien (**a**) reagieren photochemisch lediglich zu gelbgrünem, kristallinem Tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalen-hydrido-diwolfram (**5**). Die Bildung des Wolframhomologen von **4a** wird nicht beobachtet.



Die UV-Bestrahlung von **2** und 1,3-Cyclohexadien (**b**) führt zu keinem isolierbaren Produkt. Hexacarbonyl- μ - $\eta^{5:5}$ -bis(cyclopentadiendiyl)methan-dimolybdän [11], Hexacarbonyl- μ - $\eta^{5:5}$ -bis(cyclo-

pentadiendiyl)ethan-dimolybdän [12], sowie Hexacarbonyl- μ - $\eta^{5:5}$ -bis(cyclopentadiendiyl)propan-dimolybdän [12] zersetzen sich rasch bei UV-Bestrahlung in Gegenwart cyclischer, konjugierter Diene.

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-chemischen Verschiebungen der Fulvalen-Komplexe **3–5** sind in Tab. I zusammengefaßt. Für die Konstitutionsbestimmung der Komplexe sind die Protonensignale des Fulvalen-Liganden eine nützliche Sonde [1]. Die Verbindungen **3–5** zeigen maximal acht Fulvalen-Doppeltripletts, die ABCD- und EFGH-Systeme bilden, was die Asymmetrie dieser Komplexe beweist. Die Doppeltripletts von H 2', H 5', H 2'', H 5'' sind mit 3,0, 1,5, 1,5 Hz, die von H 3', H 4', H 3'', H 4'' mit 3,0, 3,0, 1,5 Hz aufgespalten. Die Zuordnung von jeweils vier Signalen zu den ABCD- bzw. EFGH-Spinsystemen ist schwierig, weil die Signale teilweise nahe beieinander liegen oder gar überlappen. Da die beiden 4-Spinsysteme auf acht unterschiedliche Arten kombiniert werden können, ist eine sichere Zuordnung der einzelnen Signale des Fulvalen-Liganden zu den einzelnen Protonen nicht möglich. In Tab. I sind daher lediglich die chemischen Verschiebungen der Doppeltripletts in zwei Gruppen für H 2', H 5', H 2'', H 5'' bzw. H 3', H 4', H 3'', H 4'' aufgelistet. Im folgenden werden lediglich Besonderheiten der Signale der übrigen Liganden diskutiert.

	1	2	3	4	5	6	2', 5'	3', 4'	T
4a	3,55	5,03	5,07	3,96	3,34 3,88		4,51 4,84 4,97 5,41	4,90 5,36 5,36 5,41	203 K
4b	3,40	4,98	4,98	4,51	2,00 2,22	2,00 2,22	4,42 4,90 4,98 5,10	5,10 5,24 5,30 5,42	233 K
	C ₅ H ₅	H							
3	5,07	-12,51					4,42 4,51 4,53 4,71	4,18 5,10 5,17 5,36	293 K
5	5,03	-14,92					4,60 4,78 5,14 5,14	4,06 4,36 4,84 5,31	293 K

Tab. I. ¹H-NMR-chemische Verschiebungen in δ ppm rel. TMS der Komplexe **3a**, **3b**, **4**, **5** in Aceton-*d*₆.

Das Tieftemperaturgrenzspektrum von **4a** wird bei 223 K erreicht. Der η^4 -Cyclopentadien-Ligand zeigt sechs Signale einfacher Intensität. Ein AB-System ($J = 15,0$ Hz) bei 3,3 ppm entspricht den Methylenprotonen, die mit den Methinprotonen nicht nennenswert koppeln. Die vier mit 3,0 und 1,5 Hz aufgespaltenen Methin-Signale werden zwischen 3,5 und 5,1 ppm beobachtet. Ihre chemischen Verschiebungen entsprechen denen von Carbonyl- η^4 -cyclopentadien- $[\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl]molybdän (CD_2Cl_2) [6, 13], woraus der Schluß zu ziehen ist, daß auch in **4a** der η^4 -Cyclopentadien-Ligand relativ zum Fulvalen *u*-orientiert ist. Bei Temperaturerhöhung setzt eine mehr oder weniger starke Signalverbreiterung ein, doch kann das Hochtemperaturgrenzspektrum wegen der Thermolabilität der Verbindung nicht erreicht werden. Durch Spin-Sättigungs-Transfer läßt sich jedoch zeigen, daß die Methin-Signale sowohl vom $\eta^{5:5}$ -Fulvalen- als auch vom η^4 -Cyclopentadien-Liganden paarweise austauschen. Die dem Austausch zugrundeliegende gehinderte Molekülbewegung verläuft mithin über einen Übergangszustand mit C_s -Symmetrie. Die Spiegelebene verläuft entlang der Mo–Mo-Bindung und steht senkrecht zur Ebene des Fulvalens. Aus der Signalverbreiterung der gut beobachtbaren Signale von H2 und H5 des η^4 -Cyclopentadien-Liganden kann die Freie Aktivierungsenthalpie mit $\Delta G_{273}^\ddagger = 59,9 \pm 2$ kJ/mol bestimmt werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **4b** ist ebenfalls temperaturabhängig und gleicht weitgehend dem von **4a**. Die vier Methylenprotonen des 1,3-Cyclohexadiens ergeben ein komplexes Multiplett, dessen vollständige Analyse durch die Überlappung mit dem Lösungsmittelsignal vereitelt wird. Die Methin-Signale treten zwischen 3,4 und 5,0 ppm auf ($J_{12} = 5,0$, $J_{34} = 4,5$ Hz). Die chemischen Verschiebungen zeigen deutliche Parallelen zu Carbonyl- η^4 -cyclohexadien- $[\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl]molybdän [6], woraus auf eine vergleichbare Stereochemie zu schließen ist. Komplex **4b** ist ebenfalls thermolabil, weswegen das Hochtemperatur-Grenzspektrum nicht erhalten werden kann. Wiederum beweist Spin-Sättigungs-Transfer den paarweisen Austausch der Methin-Protonen. Anhand der Signalverbreiterung von H1 und H4 wird die Energiebarriere der Austauschverbreiterung zu $\Delta G_{293}^\ddagger = 62,7 \pm 2$ kJ/mol bestimmt.

Im Gegensatz zu **4a**, **4b** ergeben **3** und **5** tempe-

raturunabhängige ^1H -NMR-Spektren. Neben den ABCD- und EFGH-Spinsystemen des Fulvalens werden ein Cyclopentadienyl- und ein stark hochfeldverschobenes Hydrid-Signal bei $\delta -12,51$ (**3**) bzw. $-14,92$ ppm (**5**) erhalten.

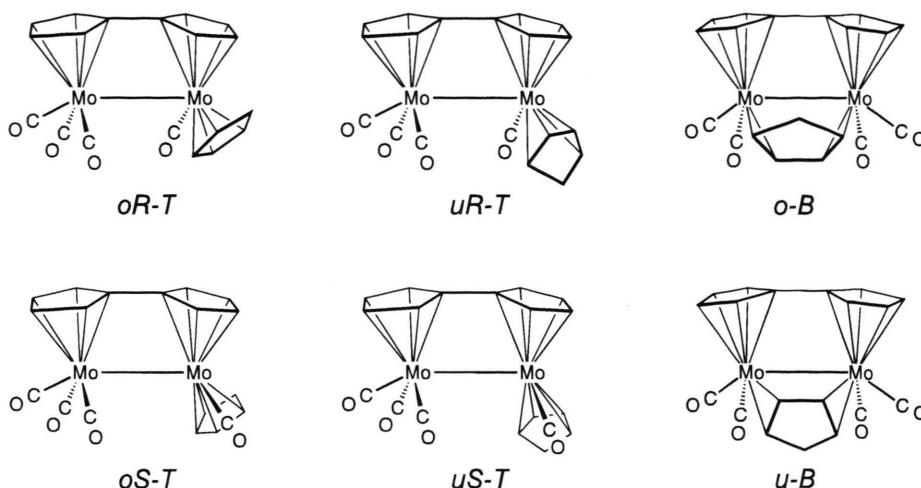
Diskussion

Hexacarbonyl- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalen-dimolybdän (**1**) reagiert bei UV-Bestrahlung mit den konjugierten Cyclodienen 1,3-Cyclopentadien (**a**) und 1,3-Cyclohexadien (**b**) unter Substitution zweier CO-Liganden in geringen Ausbeuten zu Tetracarbonyl- η^4 -cyclodien- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalen-dimolybdän (**4a**, **4b**). In einer Nebenreaktion wird durch oxidative Umlagerung gemisch-valentes Tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalen-hydrido-dimolybdän (**3**) erhalten. Der Diwolfram-Komplex **2** bildet weder mit **a** noch mit **b** stabile Dien-Komplexe. Mit **a** als Cyclodien entsteht lediglich Tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalen-hydrido-diwolfram (**5**).

Für Tetracarbonyl- η -1,3-cyclodien- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalen-dimolybdän sind zwei Konstitutionen denkbar, mit an ein Molybdän terminal koordiniertem (*T*) oder mit an beide Molybdänatome als Brückenligand koordiniertem 1,3-Cyclodien (*B*). Komplexe vom Typ *T* sind asymmetrisch und liegen als Enantiomergemisch vor, dagegen besitzen Komplexe vom Typ *B* C_s -Symmetrie. 1,3-Cyclodien-Liganden können relativ zum μ - $\eta^{5:5}$ -Fulvalen *o* oder *u* orientiert sein [1]. Somit sind für **4a** und **4b** die Isomeren *oR*-*T*, *oS*-*T*, *uR*-*T*, *uS*-*T*, *o*-*B*, *u*-*B* möglich.

Die ^1H -NMR-spektroskopischen Befunde sprechen dafür, daß in den Cyclodien-Komplexen **4a** und **4b** der Dien-Ligand an eines der beiden Molybdänzentren koordiniert und relativ zum Fulvalen *u*-orientiert ist (*uR*-*T*, *uS*-*T*). Eine vergleichbare Orientierung von Dien-Liganden wurde in Carbonyl $[\eta^{5:1}$ -(2-cyclopentadiendiyl)ethyl]- η^4 -dien-molybdän und -wolfram [6, 13, 14] und in η^4 -1,3-Butadien-tetracarbonyl- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalen-dimolybdän [1] nachgewiesen. Voraussetzung für die Bevorzugung der *u*-Orientierung ist offenbar das durch die sterische Spannung der $\eta^{5:1}$ -(2-Cyclopentadiendiyl)ethyl- bzw. μ - $\eta^{5:5}$ -Fulvalen-Liganden bewirkte unterschiedliche Platzangebot der restlichen Koordinationsstellen.

Die ^1H -NMR-Spektren beider Cyclodien-Kom-

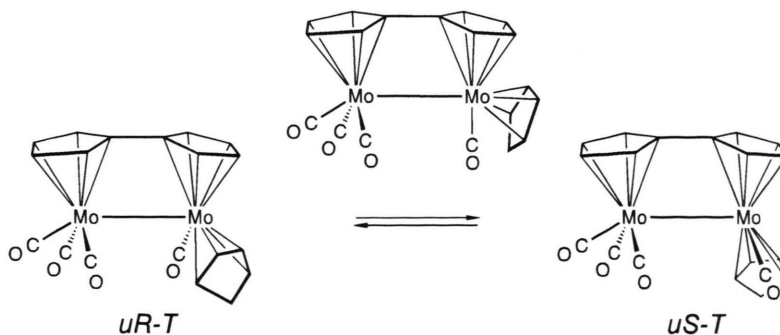


plexe sind temperaturabhängig als Folge gehinderter Ligandbewegungen mit Energiebarrieren von $\Delta G_{273}^\ddagger = 59,9 \pm 2$ kJ/mol (**4a**) und $\Delta G_{293}^\ddagger = 62,7 \pm 2$ kJ/mol (**4b**). Für den Übergangszustand ist C_s -Symmetrie mit der Spiegelebene parallel zur Mo–Mo-Bindung und senkrecht zum Fulvalen zu folgen, d. h. durch die Ligandbewegung werden die asymmetrischen Komplexe invertiert. Die Geometrie am stereochemisch flexiblen Molybdän sollte im Übergangszustand pseudo trigonal bipyramidal sein, mit dem Cyclo dien und dem zweiten Molybdän in äquatorialer, dem Fulvalenfüfning und dem CO in axialer Position. Die Ligandbewegung würde einer halben Turnstile-Drehung [15] entsprechen.

Von der Ringgröße hängt die Höhe der Inversionsbarriere nur wenig ab. Für den Cyclohexadien-Komplex **4b** wird eine geringfügig höhere Freie Aktivierungsenthalpie als für **4a** gefunden.

Gehinderte Inversionsbewegungen pseudo-quadratisch-pyramidaler Dien-Komplexe sind im Gegensatz zu gehinderten Rotationen der Dien-Liganden [16] eher selten. Beide Bewegungen konnten bislang lediglich an Tetracarbonyl- η^4 -2,3-dimethyl-1,3-butadien- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalen-dimolybdän [1] nachgewiesen werden.

Die Bildung von Tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalen-hydrido-dimolybdän (**3**) und -diwolfram (**5**) läßt sich mit der von Acetyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)-hydrido-molybdän, einem Produkt der Photoreaktion von Tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-methyl-molybdän mit 1,3-Cyclopentadien, vergleichen. Bei **3**, **5** handelt es sich um gemischt-valente Zweikernkomplexe mit über Metall-Metall- und CC-Bindungen verknüpften $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_3]$ - und $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$ -Fragmenten. Die Koordinationssphäre am $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$ -Fragment ist bei Raum-

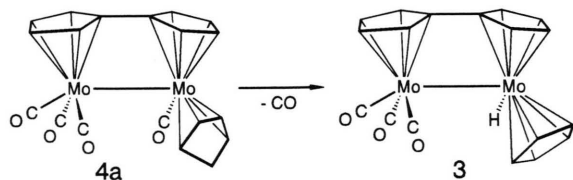


temperatur starr. Eine denkbare Inversion der asymmetrischen Komplexe durch Bewegung des Hydrido-Liganden kann experimentell nicht nachgewiesen werden.

Aufgrund der starken Hochfeld-Verschiebung der Hydrido-Signale in **3** und **5** sind für die Bindung der Hydrido-Liganden zwei Alternativen zu erwägen. Verbrückende Hydrido-Liganden absorbieren meist bei höherem Feld als terminale [17]. So erscheint das Signal des verbrückenden Wasserstoffs in $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{H})(\text{CO})_6]^+$ bei $\delta -20,99$ ppm [18]. Terminale Hydrido-Liganden in Molybdän-Komplexen wie in $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{H})(\text{CO})_3]$ ergeben dagegen Signale bei $\delta -5,52$ ppm [19]. Im zweikernigen

$[\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^{5:5}\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{H})_2]$ wird das Hydrido-Signal weiter hochfeldverschoben bei $\delta -9,81$ ppm beobachtet [20]. Die Molekülstruktur des analogen Methylcyclopentadienyl-Komplexes $[\text{Mo}\{\mu\text{-}\eta^{5:5}\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{CH}_3)_2\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2(\text{H})_2]$ zeigt zwei terminale Hydrido-Liganden, deren ^1H -NMR-Signal bei $\delta -9,22$ ppm auftritt [21]. Es liegt daher nahe, in Verbindung **3** und **5** eher einen terminalen als einen verbrückenden Hydrido-Liganden anzunehmen. Das Hydrid-Signal von **5** zeigt lediglich eine ^{183}W - ^1H -Kopplung mit 41 Hz, was die Annahme terminaler Hydrido-Liganden zusätzlich stützt.

Photoreaktionen zweikerniger Übergangsmetall-carbonyl-Komplexe verlaufen meist primär unter CO-Eliminierung über 32-Elektronen-Fragmente, an die in einem schnellen Reaktionsschritt die konjugierten Cyclo diene η^2 -koordiniert werden. Eine weitere, photochemisch induzierte oder thermische Carbonyl-Abspaltung führt schließlich zu den η^4 -Cyclo dien-Komplexen **4a** und **4b**.



Komplex **4a** spaltet unter UV-Belichtung in einem erneuten Reaktionsschritt eine dritte Carbonyl-Gruppe ab. Das entstehende 32-Elektronen-Fragment stabilisiert sich durch Übertragung eines Methylprotons des η^4 -Cyclopentadien-Liganden auf das Zentralmetall. Gleichzeitig wird

ein η^5 -Cyclopentadienyl-Ligand gebildet. Diese oxidative Umlagerung kann im Falle der photochemischen Reaktion von Komplex **4a** zu Verbindung **3** experimentell nachgewiesen werden. Es liegt nahe, für die Bildung des Wolframhomologen **5** den gleichen Reaktionsablauf anzunehmen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch mit Natrium/Benzophenon absolutiert und mit Stickstoff gesättigt. Die Photoreaktionen wurden in einer Duranglasapparatur (800 ml) mit einer wassergekühlten Quecksilbertauchlampe (TQ 718, Heraeus Noblelight GmbH, Kleinostheim) als Lichtquelle durchgeführt. Aluminiumoxid für die Säulenchromatographie (Macherey-Nagel GmbH u. Co KG) wurde 4 h bei 433 K im Hochvakuum ausgeheizt und mit 5% stickstoffgesättigtem Wasser desaktiviert.

C–H-Analysen: Microanalyzer Modell 240 (Perkin-Elmer); IR-Spektren: Gitterspektrometer Modell 297 (Perkin-Elmer); ^1H -NMR-Messungen: Bruker WP 200 (200,13 MHz), Bruker AM 400 (400,13 MHz).

Hexacarbonyl- $\mu\text{-}\eta^{5:5}$ -fulvalen-dimolybdän (**1**) [8] und Hexacarbonyl- $\mu\text{-}\eta^{5:5}$ -fulvalen-diwolfram (**2**) [8] wurden nach Literaturvorschrift dargestellt.

1. Photoreaktion von Hexacarbonyl- $\mu\text{-}\eta^{5:5}$ -fulvalen-dimolybdän (**1**) mit 1,3-Cyclopentadien (**a**)

500 mg (1,02 mmol) Hexacarbonyl- $\mu\text{-}\eta^{5:5}$ -fulvalen-dimolybdän (**1**) werden in 800 ml Ether/THF (10:1) gelöst, die Lösung auf 253 K abgekühlt, 3 ml frisch gecracktes 1,3-Cyclopentadien (**a**) zugegeben und unter Durchleiten eines starken Stickstoffstromes mit UV-Licht bestrahlt. Während der Umsetzung ändert sich die Farbe der Lösung von violett nach gelbbraun. Der Fortgang der Reaktion wird IR-spektroskopisch anhand der νCO -Banden kontrolliert. Die Bestrahlung wird abgebrochen, sobald die Ausgangsverbindung verbraucht ist.

Die Reaktionslösung wird bei 263 K über Filterflocken filtriert und i. Vak. zur Trockene gebracht. Der schwarzbraune Rückstand wird in 5–10 ml THF aufgenommen und an Aluminiumoxid chromatographiert. Die einzelnen Fraktionen werden i. Vak. zur Trockene gebracht und die Rückstände aus Ether bei 240 K umkristallisiert.

1. Fraktion (*n*-Pentan/Ether 2:1): Tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl- $\mu\text{-}\eta^{5:5}$ -fulvalen-hydrido-dimolybdän (**3**), grüne Kristalle.

Ausbeute: 2 mg (0,5% bez. auf **1**), IR: 1952 (s), 1875 (m), 1862 (s) cm^{-1} .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Mo}_2$ (470,19)

Ber. C 45,98 H 3,00%,

Gef. C 45,4 H 2,94%.

2. Fraktion (*n*-Pentan-Ether 1:1): Tetracarbonyl- η^4 -cyclopentadien- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalen-dimolybdän (**4a**), gelbbraunes Kristallpulver.

Ausbeute: 17 mg (3,3% bez. auf **1**), IR: 1963 (s), 1920 (s), 1880 (m), 1860 (s) cm^{-1} .

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Mo}_2$ (498,20)

Ber. C 45,81 H 2,83%,

Gef. C 44,4 H 2,60%.

3. Fraktion (Ether): **1**.

2. Photochemische Reaktion von Hexacarbonyl- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalen-dimolybdän (**1**) mit 1,3-Cyclohexadien (**b**)

500 mg (1,02 mmol) Hexacarbonyl- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalen-dimolybdän (**1**) und 3 ml 1,3-Cyclohexadien (**b**) werden bei 253 K in 800 ml Ether/THF (10:1) 25 min mit UV-Licht bestrahlt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt wie unter 1. beschrieben. Bei der Chromatographie fallen zwei Fraktionen an.

1. Fraktion (*n*-Pentan/Ether 2:1): Tetracarbonyl- η^4 -cyclohexadien- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalen-dimolybdän (**4b**), gelbbraunes Kristallpulver.

Ausbeute: 18 mg (3,4% bez. auf **1**), IR: 1960 (s), 1920 (s), 1877 (m), 1856 (s) cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Mo}_2$ (512,23)

Ber. C 46,90 H 3,15%,

Gef. C 44,6 H 2,92%.

2. Fraktion (Ether): **1**.

3. Photoreaktion von Hexacarbonyl- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalen-diwolfram (**2**) mit 1,3-Cyclopentadien (**a**)

Gemäß 1. werden 500 mg (0,75 mmol) Hexacarbonyl- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalen-diwolfram (**2**) und 5 ml frisch gecracktes 1,3-Cyclopentadien (**a**) in 800 ml Ether/THF (10:1) bei 253 K 50 min bestrahlt und säulenchromatographisch aufgearbeitet.

1. Fraktion (Ether): Tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl- μ - $\eta^{5:5}$ -fulvalen-hydrido-diwolfram (**5**), gelbgrüne Kristalle.

Ausbeute: 4 mg (0,8% bez. auf **2**), IR: 1953 (m), 1933 (s), 1855 (s) cm^{-1} .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{W}_2$ (646,01)

Ber. C 33,5 H 2,18%,

Gef. C 33,1 H 2,11%.

2. Fraktion (Ether): **2**.

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

- [1] XLII. Mitteilung: C. G. Kreiter, W. Conrad, R. Exner, Z. Naturforsch. **49b**, 1635 (1994).
- [2] C. G. Kreiter, K. Nist, J. Kögler, Z. Naturforsch. **41b**, 599 (1986).
- [3] C. G. Kreiter, J. Kögler, K. Nist, J. Organomet. Chem. **310**, 35 (1986).
- [4] C. G. Kreiter, G. Wendt, J. Kaub, J. Organomet. Chem. **352**, 307 (1988).
- [5] C. G. Kreiter, G. Wendt, J. Kaub, Chem. Ber. **122**, 215 (1989).
- [6] C. G. Kreiter, M. Wenz, P. Bell, J. Organomet. Chem. **394**, 195 (1990).
- [7] J. C. Smart, C. J. Curtis, Inorg. Chem. **16**, 1788 (1977).
- [8] K. P. C. Vollhardt, T. W. Weidman, Organometallics **3**, 82 (1984).
- [9] J. S. Drage, K. P. C. Vollhardt, Organometallics **5**, 280 (1986).
- [10] H. B. Abrahamson, M. J. Heeg, Inorg. Chem. **23**, 2281 (1984).
- [11] T. E. Bitterwolf, A. L. Rheingold, Organometallics **10**, 3856 (1991).
- [12] W. Conrad, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1990).
- [13] C. G. Kreiter, M. Wenz, P. Bell, J. Organomet. Chem. **387**, 175 (1990).
- [14] C. G. Kreiter, W. McFarlane, M. Wenz, Chem. Ber. **119**, 1994 (1986).
- [15] I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie, Acc. Chem. Res. **4**, 288 (1971).
- [16] C. G. Kreiter, Adv. Organomet. Chem. **26**, 297 (1986).
- [17] H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 97, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1992).
- [18] A. Davidson, W. McFarlane, L. Pratt, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1962**, 3653.
- [19] A. Davidson, J. A. McCleverty, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1963**, 1133.
- [20] M. Berry, N. J. Cooper, M. L. H. Green, S. J. Simpson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1980**, 29.
- [21] J. W. Egan (Jr.), J. L. Peterson, Organometallics **5**, 906 (1986).