

Starke metallorganische Lewis-Säuren, II<sup>1)</sup>

**Reaktion von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MoBF}_4$  mit Wasser.  
Struktur eines Tris(metallo)oxonium-Kations  
 $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}]_3\text{O}\}^+$**

*Klaus Schloter, Ulrich Nagel und Wolfgang Beck \**

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 21. März 1980

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MoBF}_4$  setzt sich mit Wasserdampf bei 20 °C zum Aquakomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{Mo}(\text{OH}_2)]^+\text{BF}_4^-$  (1) um. Der Aqualigand in 1 bildet in festem Zustand Wasserstoffbrücken zum  $\text{BF}_4^-$ -Anion aus. Mit überschüssigem Wasser entsteht aus 1 ein Hydrat  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{Mo}(\text{OH}_2)]^+\text{BF}_4^- \cdot n \text{H}_2\text{O}$  ( $n \approx 3$ ) (2). Aus einer Lösung von 1 entsteht das Tris(metallo)oxonium-Salz  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}]_3\text{O}\}^+\text{BF}_4^-$  (3), dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde.

**Strong Organometallic Lewis Acids, II<sup>1)</sup>**

**Reaction of  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MoBF}_4$  with Water.**

**Structure of a Tris(metallo)oxonium Cation  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}]_3\text{O}\}^+$**

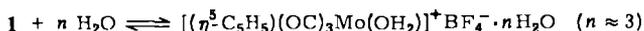
The reaction of  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MoBF}_4$  with water vapour at 20 °C yields the aqua complex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{Mo}(\text{OH}_2)]^+\text{BF}_4^-$  (1). The aqua ligand in solid 1 forms hydrogen bridges to the  $\text{BF}_4^-$  anion. With an excess of water 1 gives the hydrate  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{Mo}(\text{OH}_2)]^+\text{BF}_4^- \cdot n \text{H}_2\text{O}$  ( $n \approx 3$ ) (2). From a solution of 1 the tris(metallo)oxonium salt  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}]_3\text{O}\}^+\text{BF}_4^-$  (3) has been isolated. The X-ray structure of 3 was determined.

Aus Übergangsmetallhydriden läßt sich das  $\text{H}^-$ -Ion mit Triphenylcarbenium-Salzen abstrahieren<sup>2-5)</sup>. Durch  $\text{H}^-$ -Abspaltung aus den entsprechenden Hydridkomplexen konnten wir die Carbonylverbindungen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{M}(\text{CO})_3$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ )<sup>1)</sup> herstellen. Die in diesen Komplexen enthaltenen Kation-Komponenten  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]^+$  sind formale 16-Elektronen-Systeme und starke metallorganische Lewis-Säuren, die auch äußerst schwache neutrale oder anionische Liganden (z. B.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ) koordinativ binden<sup>1)</sup>. Solche schwache  $\sigma$ -Donoren sind ideale "leaving groups"<sup>6,1)</sup>; ihre Substitution durch „stärkere“ Liganden ist von Interesse für die präparative metallorganische Chemie. In Fortführung dieser Arbeiten untersuchten wir die Reaktion von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MoBF}_4$  mit Wasser.

Setzt man festes, feinverteiltes Tricarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)molybdän-tetrafluoroborat in einem mit feuchtem Inertgas gefüllten Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur etwa eine Stunde der Einwirkung von Wasserdampf aus, so entsteht in einer heterogenen Umsetzung Aquatricarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)molybdän-tetrafluoroborat (1).



1

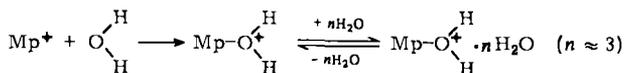
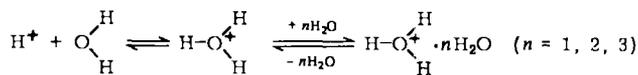


2

Bei längerem Kontakt mit gasförmigem  $\text{H}_2\text{O}$  nimmt der dunkelrote Monoaqua-komplex 1 weiteres Wasser auf und geht in ein zinnberrotes Hydrat 2 über.

Die Wasseraufnahme von 1 ist reversibel und kann durch Erwärmen auf  $65^\circ\text{C}$  bzw. Trocknen im Hochvakuum rückgängig gemacht werden.

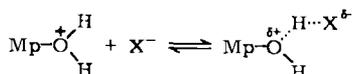
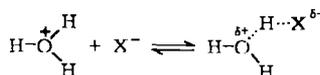
Die Kationkomponente  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{Mo}]^+ (= \text{Mp}^+)$  verhält sich als starke, metallorganische Lewisäure gegenüber Wasser ähnlich wie  $\text{H}^+$ ; sie bildet ein stabiles, stark Brönsted-saures „metallsubstituiertes Oxoniumion“, das sich mit weiterem  $\text{H}_2\text{O}$  zu Hydraten umsetzt:



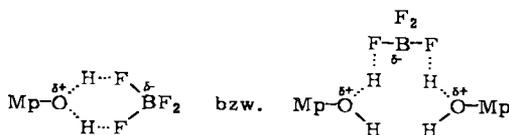
1

2

Sehr stabile Oxoniumsalze erhält man nur bei den stärksten Säuren  $\text{HX}$  (z. B.  $\text{HSbCl}_6$ ), deren Anionen praktisch keine Tendenz zur kovalenten Aufnahme von Protonen besitzen. Bei geringerer Acidität von  $\text{HX}$  (z. B.  $\text{HBF}_4$ ), wird die Oxoniumsalz-Struktur  $\text{H}_3\text{O}^+ \text{X}^-$  labiler und nähert sich unter Wanderung des  $\text{H}^+$  vom Kation zum Anion mehr einer Hydrat-Struktur  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HX}$ ; ein ähnliches Verhalten ist für das Metallo-Oxoniumsalz  $[\text{MpOH}_2]^+ \text{BF}_4^-$  (1) zu erwarten:



Im IR-Spektrum von 1 fällt auf, daß die O–H-Streckschwingung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden [ $\nu(\text{OH})$ :  $3370 \text{ cm}^{-1}$  (Nujol)] im Vergleich zu freiem Wasser [ $\nu(\text{OH})$ :  $3440 \text{ cm}^{-1}$  (KBr)] bei kleineren Wellenzahlen erscheint; die Ursache dafür ist die Schwächung der O–H-Bindung durch eine Wechselwirkung der aciden H-Atome des am Übergangsmetall sitzenden  $\text{H}_2\text{O}$  mit den  $\text{BF}_4^-$ -Anionen. Aus einer Analyse der IR-Absorptionen von 1 im Bereich der B–F-Valenzschwingungen ergibt sich eindeutig, daß im festen Zustand eine doppelte  $\text{BF}_4^-$ -Koordination über intra- bzw. intermolekulare H-Brücken vorliegt<sup>1)</sup>:



Die doppelte Koordination erniedrigt die lokale Symmetrie des  $\text{BF}_4^-$ -Ions von  $T_d$  auf  $C_{2v}$ . Dadurch treten im IR-Spektrum statt einer  $^{11}\text{B}-\text{F}$ -Valenzschwingung ( $F_2$ ) vier  $\nu(^{11}\text{BF})$ -Frequenzen ( $2 A_1, B_1, B_2$ ) auf<sup>7)</sup> (vgl. Abb. 1). Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Aqualiganden und  $\text{BF}_4^-$ -Anionen wurden bereits früher nachgewiesen<sup>8-10)</sup>.

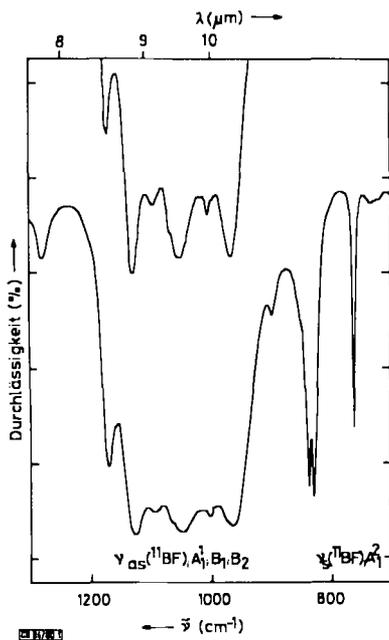


Abb. 1. IR-Spektrum von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{Mo}(\text{OH}_2)]^+\text{BF}_4^-$  im Bereich  $1300-700\text{ cm}^{-1}$  (Nujol)

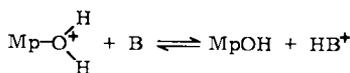
Beim Lösen der Verbindung **1** in Aceton oder bei der Umsetzung zum Hydrat **2** wird das  $\text{BF}_4^-$  unter Rückbildung der  $T_d$ -Symmetrie freigesetzt {**1**:  $\nu(^{11}\text{BF})$  ( $F_2$ ):  $1054\text{ cm}^{-1}$  [ $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ]; **2**  $\nu(^{11}\text{BF})$  ( $F_2$ ):  $1050\text{ cm}^{-1}$  (Nujol)}. Wasser- bzw. Lösungsmittelmoleküle nehmen seinen Platz ein.

Der Aquakomplex **1** ist in Reinsubstanz nur durch eine heterogene Reaktion von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MoBF}_4$  mit gasförmigem  $\text{H}_2\text{O}$  zugänglich. Arbeitet man in Lösung (z. B.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ), so fällt bei der Einwirkung von Wasser ein Produkt an, das mehr oder weniger große Anteile des Clusters  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}]_3\text{O}\}^+\text{BF}_4^-$  (**3**) enthält. Die Bildung dieses mehrkernigen Systems kann folgendermaßen erklärt werden (vgl. Schema 1).

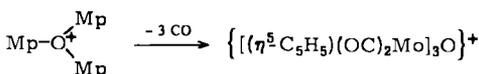
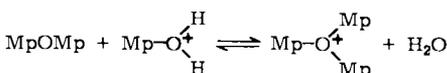
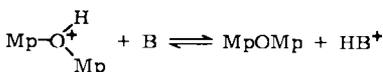
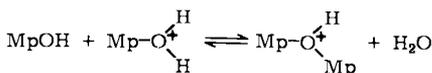
Die starke Brönsted-Säure  $[\text{MpOH}_2]^+$  (**1**) kann, ähnlich wie das Oxoniumion  $\text{H}_3\text{O}^+$ , im System vorhandene, schwache Basen B (z. B.  $\text{H}_2\text{O}$ , Lösungsmittel) reversibel proto-

nieren. Der  $\sigma$ -Donor MpOH verdrängt aus **1** in einer Gleichgewichtsreaktion koordiniertes  $\text{H}_2\text{O}$ . Erneute  $\text{H}^+$ -Übertragung und  $\text{H}_2\text{O}$ -Substitution führt schließlich zu einem Tris(metallo)oxonium-Ion  $[\text{Mp}_3\text{O}]^+$ , das sich in einem irreversiblen Schritt unter Austritt von drei CO und Bildung des schwerlöslichen Clusters **3** stabilisiert.

*Schema 1*



**1**



**3**



Das IR-Spektrum von **3** beweist die Anwesenheit von terminalen  $\{\nu(\text{CO}): 2021, 1970, 1963 \text{ cm}^{-1} (\text{Nujol})\}$  und verbrückenden  $\{\nu(\text{CO}): 1875 \text{ cm}^{-1} (\text{Nujol})\}$  CO-Liganden. Das Auftreten nur eines  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Signals im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum  $[\delta_{\text{C}_5\text{H}_5}: 6.10 (\text{[D}_6\text{]Aceton})]$  spricht für einen symmetrischen Bau des Moleküls.

Läßt man in die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung eines kationischen Etherkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{Mo}(\text{R}_2\text{O})]^+\text{BF}_4^-$  <sup>11)</sup> sehr langsam  $\text{H}_2\text{O}$  eindiffundieren, fällt **3** in Form regelmäßiger, dunkelroter Kristalle an, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen. In diesem Fall wirkt der bei der Umsetzung mit Wasser freiwerdende (cyclische) Ether  $\text{R}_2\text{O}$  als Base B (vgl. Schema 1). Als Nebenprodukte entstehen dabei geringe Mengen von **1** sowie feinkristallines gelbes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_4\text{Mo}]^+\text{BF}_4^-$ .

### Röntgenstrukturbestimmung von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}]_3\text{O}\}^+\text{BF}_4^-$ (**3**)

Aus dem Gemisch von drei verschiedenen Substanzen, das bei der oben beschriebenen Reaktion entsteht, wurden einige dunkelrote Kristalle ausgelesen. Ein Kristall davon wurde im Hochvakuum mit Araldit in ein Markröhrchen von 0.8 mm Durchmesser eingeklebt, das auf dem Goniometerkopf befestigt wurde. Die anderen wurden zur Dichtebestimmung nach der Schwebeme-

thode in einem Gemisch  $\text{CCl}_4/\text{CHBr}_3$  verwendet. Zur Datensammlung und Auswertung diente das Synthex R3-System. Die kristallographischen und experimentellen Daten sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1. Kristallographische und experimentelle Daten zur Struktur von  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}]_3\text{O}\}\text{BF}_4$  (3)

Formel	$[\text{Mo}_3\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_7]\text{BF}_4$
Molmasse	754.0
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nummer 14)
Zellkonstanten	
<i>a</i>	1010.6(4) pm
<i>b</i>	1494.1(7) pm
<i>c</i>	1571.8(6) pm
$\beta$	91.58(3) $^\circ$
Zellvolumen	2.371 nm <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4
Dichte (experimentell)	2.09 g/cm <sup>3</sup>
Dichte (röntgenographisch)	2.11 g/cm <sup>3</sup>
Kristallform	nicht reguläres Bruchstück
Kristallgröße	0.5 × 0.3 × 0.2 mm
Strahlung	Mo- $K_{\alpha}$ 71.073 pm (mit Graphitmonochromator)
Absorptionskoeffizient	16.1 cm <sup>-1</sup> (die Daten wurden korrigiert)
Datensammelmethode	$\omega$ -scan, Bereich 1 $^\circ$
Verhältnis Untergrund-/ Reflexsammelzeit	1/1
Meßabstand Untergrund	1 $^\circ$
Standardreflexe	2 nach je 18 Messungen
2 $\theta$ -Grenzen	3 $^\circ$ – 50 $^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	8419 } zusammengehörige Reflexe
beobachtete Reflexe (> 1.96 $\sigma$ )	7505 } wurden nicht gemittelt
$R_1 = \Sigma \ F_o\  -  F_c  / \Sigma  F_o $	0.089
$R_2 = [\Sigma w( F_o  -  F_c )^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2}$	0.111
Gütefaktor $R_1/(n-p)^{1/2}$	0.0012
<i>p</i> = Zahl der Parameter	325

Bei der Lösung der Struktur wurde anfangs die volle Matrix, danach zur Bestimmung der thermischen Parameter aller Atome ein Block-Diagonal-Verfahren verwendet. Auf eine Anpassung des Gewichtsschemas ( $w = 1/\sigma^2$ ) wurde verzichtet. Die Wasserstoffatome sind auf Grund geometrischer Überlegungen eingesetzt und nicht verfeinert. Bei einer abschließenden Differenz-fouriersynthese lagen die sechs stärksten Elektronendichtemaxima in den drei Molybdänatomen – ihr Betrag war fünffach kleiner als das schwächste Kohlenstoffatom; es sind also keine Lösungsmittelmoleküle im Kristall vorhanden. Die Lagekoordinaten und thermischen Parameter der Atome sind in Tab. 2 aufgeführt. Wichtige Abstände und Winkel enthält Tab. 3.

Die Struktur besteht aus diskreten  $\text{BF}_4^-$ -Anionen und  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}]_3\text{O}\}^+$ -Kationen. Der kationische Cluster ist in Abb. 2 wiedergegeben.

Es handelt sich um ein gesättigtes System mit 48 Valenzelektronen, so daß jedes Mo-Atom Edelgaskonfiguration erreicht. Das Kation besitzt näherungsweise eine dreizählige Symmetrie.

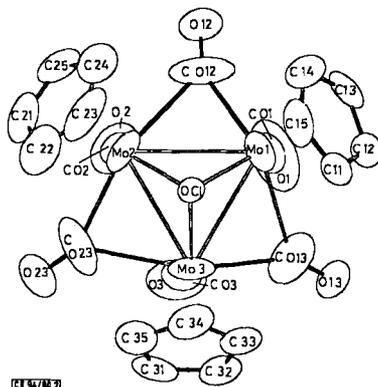
Tab. 2. Ortskoordinaten und thermische Parameter der Atome; Wasserstoffatome sind weggelassen

Atom	X	Y	Z	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
Mo 1	0.37787(9)	0.29357(6)	0.40452(5)	4.36(4)	5.37(4)	2.59(3)	-2.09(3)	-0.49(3)	0.68(3)
Mo 2	0.2570(1)	0.11737(5)	0.38511(5)	8.37(6)	2.29(3)	3.03(3)	1.15(3)	-0.33(3)	-0.26(3)
Mo 3	0.09732(8)	0.27100(6)	0.42985(5)	3.19(3)	7.00(5)	2.62(3)	2.70(3)	0.49(3)	1.01(3)
O CL	0.2243(5)	0.2399(3)	0.3387(3)	2.6(2)	2.5(2)	2.9(2)	0.3(2)	0.1(2)	-0.2(2)
C 11	0.3831(9)	0.4222(6)	0.3206(6)	3.3(4)	3.7(4)	5.6(5)	-0.4(3)	0.2(4)	1.5(4)
C 12	0.467(1)	0.4363(7)	0.3895(7)	4.4(5)	4.8(5)	6.3(6)	-1.0(4)	0.8(4)	-1.9(4)
C 13	0.5671(9)	0.3730(7)	0.3855(7)	2.6(4)	6.3(6)	6.2(6)	-1.8(4)	-0.2(4)	1.9(5)
C 14	0.546(1)	0.3229(7)	0.3094(9)	7.1(7)	4.6(5)	8.7(8)	0.9(5)	4.9(6)	-0.1(5)
C 15	0.428(1)	0.3530(7)	0.2722(6)	7.7(7)	4.9(5)	3.7(4)	-3.0(5)	1.0(4)	0.6(4)
C 21	0.226(1)	-0.0269(7)	0.3428(8)	10.3(9)	3.0(4)	7.1(7)	-1.0(5)	0.3(6)	-0.4(5)
C 22	0.158(2)	0.0276(9)	0.2829(9)	10(1)	6.1(7)	7.1(7)	0.2(6)	-2.2(7)	-2.9(6)
C 23	0.255(2)	0.0724(7)	0.2418(6)	14(1)	4.0(5)	3.7(5)	1.7(6)	0.0(6)	-2.1(4)
C 24	0.375(1)	0.0503(8)	0.2764(8)	8.0(8)	6.2(6)	7.3(7)	-0.2(6)	3.6(6)	-2.9(6)
C 25	0.358(1)	-0.0125(7)	0.3428(7)	6.7(7)	4.6(5)	7.0(6)	2.8(5)	-0.3(5)	-1.2(5)
C 31	-0.1275(9)	0.2827(8)	0.4430(8)	2.2(4)	7.8(7)	6.9(6)	1.2(4)	0.8(4)	1.3(5)
C 32	-0.071(1)	0.3675(7)	0.4553(6)	4.6(5)	5.2(5)	4.6(5)	2.1(4)	0.2(4)	0.2(4)
C 33	-0.019(1)	0.3921(7)	0.3759(7)	4.1(5)	4.6(5)	6.2(5)	2.3(4)	0.6(4)	1.5(4)
C 34	-0.042(1)	0.3263(7)	0.3173(6)	5.7(6)	5.8(5)	3.9(4)	2.8(5)	-1.2(4)	1.4(4)
C 35	-0.107(1)	0.2562(8)	0.3580(7)	3.7(4)	6.5(6)	5.5(5)	1.1(4)	-1.9(4)	-0.3(5)
C O1	0.418(1)	0.2817(7)	0.5282(6)	4.8(5)	5.3(5)	4.0(4)	-1.4(4)	-0.8(4)	0.6(4)
C O2	0.292(1)	0.0838(6)	0.5056(6)	4.6(5)	3.4(4)	4.0(4)	0.8(3)	-0.7(4)	0.2(3)
C O3	0.112 0/(9)	0.2372(7)	0.5531(6)	4.0(4)	5.6(5)	3.1(4)	0.7(4)	0.9(3)	1.0(4)
C O12	0.491(1)	0.165(1)	0.4157(8)	6.0(7)	13(1)	5.7(6)	6.0(7)	1.1(5)	1.6(7)
C O13	0.218(2)	0.3854(8)	0.4836(7)	12(1)	5.7(6)	3.3(5)	1.5(6)	-0.5(5)	-0.5(4)
C O23	0.044(1)	0.108(1)	0.4292(8)	7.0(7)	9.9(9)	6.6(7)	-5.1(7)	-2.4(6)	2.9(6)
O 1	0.439(1)	0.2764(7)	0.5981(5)	12.5(7)	14.0(8)	3.9(4)	-6.1(6)	-4.5(4)	3.7(4)
O 2	0.311(1)	0.0655(5)	0.5751(5)	11.5(6)	5.7(4)	4.8(4)	1.7(4)	-1.2(4)	1.9(3)
O 3	0.1196(9)	0.2195(6)	0.6220(5)	8.1(5)	11.6(6)	3.4(3)	2.9(5)	1.5(3)	1.9(4)
O 12	0.5846(7)	0.1319(5)	0.4303(6)	4.6(4)	5.8(4)	9.8(6)	2.1(3)	-0.1(4)	0.5(4)
O 13	0.2237(7)	0.4453(4)	0.5238(4)	6.8(4)	4.0(3)	4.7(3)	-0.1(3)	1.5(3)	-2.1(3)
O 23	-0.0427(8)	0.0695(5)	0.4469(6)	5.0(4)	6.0(4)	10.7(6)	-1.7(3)	0.6(4)	3.1(4)
B	0.767(1)	0.1510(8)	0.1593(8)	5.9(7)	4.9(6)	4.5(6)	-0.5(5)	1.2(5)	-0.9(5)
F B1	0.7012(8)	0.1180(5)	0.0889(4)	7.6(4)	8.6(4)	5.3(3)	-3.0(3)	0.1(3)	-1.6(3)
F B2	0.6893(8)	0.1428(5)	0.2272(4)	8.1(4)	8.6(4)	5.4(3)	-1.6(3)	2.3(3)	-2.0(3)
F B3	0.7992(9)	0.2362(5)	0.1483(5)	11.9(6)	6.3(4)	8.6(5)	-3.5(4)	1.1(4)	-1.1(4)
F B4	0.8750(9)	0.1040(7)	0.1702(6)	8.5(5)	14.4(7)	11.6(6)	5.6(5)	0.7(5)	0.3(6)

X, Y und Z sind in Bruchteilen der Zellkanten angegeben;

die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form  $\exp. [-\frac{1}{3}(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + 2B_{12}hk + 2B_{13}hl + 2B_{23}kl) \sin^2 \theta]$

Die drei Molybdänatome bilden ein gleichseitiges Dreieck ( $\overline{\text{Mo-Mo}} = 290(1)$  pm), über dessen Mitte sich ein  $\mu_3$ -Sauerstoffatom befindet ( $\text{O-Mo} = 200.0(5)$  pm); alle Bindungslängen entsprechen Einfachbindungen. Es ergibt sich also ein verzerrtes Tetraeder mit dem Oxoniumsauerstoff am gestauchten Eck; der Abstand des Sauerstoffatoms von der Basisebene der drei Molybdänatome beträgt 109.5(5) pm. An jedes Mo-Atom ist ein  $\eta^5$ -Cyclopentadienylring und ein terminaler CO-Ligand ( $\text{Mo-C} = 199(1)$  pm) gebunden. Die restlichen drei CO-Moleküle bilden asymmetrische Brücken zwischen den drei Mo-Atomen [ $\overline{\text{Mo-C}} = 226(1)$  und  $\overline{\text{Mo-C}} = 249(1)$  pm]. Es ergibt sich ein kompensierender Satz von CO-Brücken im Sinne von Cotton<sup>12)</sup>.

Abb. 2. Struktur von **3**; Atome als thermische Schwingungsellipsoide mit 50% WahrscheinlichkeitTab. 3. Wichtige Abstände (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ) von **3**.

Mo(1) - Mo(2)	291.5 (1)	Mo(2) - C(O12)	250(1)	Mo(1) - Mo(2) - Mo(3)	59.65 (3)
Mo(1) - Mo(3)	289.4 (1)	Mo(3) - C(O13)	225(1)	Mo(2) - Mo(3) - Mo(1)	60.37 (3)
Mo(2) - Mo(3)	290.3 (1)	Mo(3) - C(O23)	250(2)	Mo(3) - Mo(1) - Mo(2)	59.98 (3)
Mo(1) - O(C1)	200.9 (5)	C-O (terminal)	112(1)	Mo(1) - O(C1) - Mo(2)	93.4 (2)
Mo(2) - O(C1)	199.5 (5)	C-O (verbrückend)	109(1)	Mo(2) - O(C1) - Mo(3)	93.1 (2)
Mo(3) - O(C1)	200.4 (5)	cp(1) C-C	139.3 (8)	Mo(3) - O(C1) - Mo(1)	92.3 (2)
Mo(1) - C(O1)	198(1)	cp(2) C-C	138.6 (8)	Mo(1) - C(O1) - O(1)	179(1)
Mo(2) - C(O2)	198.0(9)	cp(3) C-C	139.6 (7)	Mo(2) - C(O2) - O(2)	179.0(8)
Mo(3) - C(O3)	200.3(9)	cp(1) Mo-C	231.9 (5)	Mo(3) - C(O3) - O(3)	179.1(9)
Mo(1) - C(O12)	224(2)	cp(2) Mo-C	231.1 (5)	Mo(1) - C(O12) - O(12)	148(1)
Mo(1) - C(O13)	248(1)	cp(3) Mo-C	231.9 (5)	Mo(2) - C(O12) - O(12)	136(1)
Mo(2) - C(O23)	228(1)	B-F	133.6 (8)	Mo(3) - C(O13) - O(13)	149(1)
				Mo(1) - C(O13) - O(13)	136(1)
				Mo(2) - C(O23) - O(23)	152(1)
				Mo(3) - C(O23) - O(23)	133(1)

Ein ähnlicher Fall von asymmetrischen CO-Brücken wurde bei  $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{-2}$  beobachtet<sup>13</sup>), dessen vier Fe-Atome ein verzerrtes Tetraeder bilden. Die gleichseitige Basis trägt hier drei asymmetrisch verbrückende CO-Liganden mit  $\text{Fe}-\text{C}$  (kurz) = 182(3) pm und  $\text{Fe}-\text{C}$  (lang) = 228(3) pm. Es ist bereits eine Reihe  $\text{M}_3\text{O}$ -Cluster bekannt, von denen einige eine annähernd tetraedrische Struktur besitzen. In der neutralen  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]_3(\text{CO})\text{O}\}$ -Spezies<sup>14</sup>) befindet sich über dem gleichseitigen Dreieck der Co-Atome ein  $\mu_3\text{-O}$ -Atom, darunter ein  $\mu_3\text{-CO}$ -Brückenligand, der  $\text{Co}-\text{O}$ -Abstand beträgt 200(2) pm bei einem  $\text{Co}-\text{Co}$ -Abstand von 236.5(4) pm. Im ebenfalls tetraedrischen  $\{[\text{H}(\text{OC})_3\text{Re}]_3\text{O}\}^{2-}$ -Dianion<sup>15</sup>) beträgt der  $\text{Re}-\text{Re}$ -Abstand 296.8(1) pm und der  $\text{Re}-\text{O}$ -Abstand 212(1) pm. Daneben ist noch das  $[(\text{F}_3\text{OW})_3\text{O}]^{5-}$ -Anion<sup>16</sup>) mit  $\text{W}-\text{W} = 251.5(1)$  pm und  $\text{W}-\text{O} = 207(2)$  pm bekannt. In größeren Clustern ist eine  $\mu_3$ -Oxogruppe nicht selten, wie z. B. in  $[\text{Mo}_4\text{Cl}_6\text{O}_6(\text{OPr})_6]^{17}$ ). Auch Metallaoxoniumsalze vom Typ  $[(\text{LM})_3\text{O}]^+\text{X}^-$  sind bekannt, z. B.  $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAu}]_3\text{O}\}^+\text{BF}_4^-$ <sup>18</sup>) und  $\{[\text{ClHg}]_3\text{O}\}^+\text{Cl}^-$ <sup>19</sup>), ebenso eine Reihe von Acetat-verbrückten Systemen  $[\text{L}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6\text{M}_3\text{O}]^{n+}$  mit  $\text{M} = \text{Cr}^{20,21}$ ),  $\text{Fe}^{22}$ ),  $\text{Mn}^{23}$ ) oder  $\text{Ru}^{24}$ ); hier besitzt das Oxoniumsauerstoffatom annähernd planare Umgebung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung unserer Arbeiten zu besonderem Dank verpflichtet. Fräulein P. Weber danken wir für geschickte experimentelle Mitarbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in i. Hochvak. ausgeheizten Schlenk-Rohren unter Spezial-Argon in absol., Ar-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

IR-Spektren: Perkin-Elmer 325 Infrarot Gitterspektrophotometer. —  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A 60 A Analytical NMR-Spektrometer.

1. *Aquatricarbonyl*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)molybdän-tetrafluoroborat,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})]\text{BF}_4$  (1): 400 mg (1.21 mmol) festes, feinverteiltes ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )(OC) $_3$ MoBF $_4$ <sup>1)</sup> läßt man bei +20°C 1 h unter H $_2$ O-haltiger Ar-Atmosphäre liegen. Dabei entsteht dunkelrotes 1. Das Produkt wird i. Hochvak. 1 h bei +40°C getrocknet. Ausb. 420 mg (99%); Zers. 117–120°C.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{BF}_4\text{MoO}_4$  (349.9) Ber. C 27.46 H 2.02 Gef. C 27.23 H 2.14

2. *Hydrat von Aquatricarbonyl*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)molybdän-tetrafluoroborat,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})]\text{BF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (2): Läßt man festes, fein verteiltes 1 bei +20°C 1 d unter H $_2$ O-haltiger Ar-Atmosphäre liegen, entsteht zinnrotes 2. Zers. 65–70°C.

3.  $\mu_3$ -*Oxo-tris*(dicarbonyl)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)molybdän-tetrafluoroborat,  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}]_3\text{O}\}\text{BF}_4$  (3): Läßt man eine Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{Mo}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})]\text{BF}_4$ <sup>11)</sup> in CH $_2$ Cl $_2$  2 Wo $^1$ -chen in einem nicht ganz diffusionsdicht verschlossenen Schlenk-Rohr bei +20°C stehen, erhält man 3 in Form regelmäßiger, dunkelroter Kristalle, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen.

## Literatur

- 1) I. Mittel.: W. Beck und K. Schlöter, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1214 (1978).
- 2) J. R. Sanders, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 1333.
- 3) J. R. Sanders, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 743.
- 4) P. J. Harris, S. A. R. Knox, R. J. McKinney und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978**, 1009.
- 5) P. Legzdins und D. T. Martin, Inorg. Chem. **18**, 1250 (1979).
- 6) <sup>6a)</sup> Vgl. z. B. R. Mews und O. Glemser, Angew. Chem. **87**, 208 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 186 (1975); R. Mews, Angew. Chem. **87**, 669 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 640 (1975); R. Froböse, R. Mews und O. Glemser, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 1461 (1979). — <sup>6b)</sup> E. O. Fischer und F. J. Gammel, Z. Naturforsch. Teil B **34**, 1183 (1979); E. O. Fischer, S. Walz, A. Ruhs und F. R. Kreißl, Chem. Ber. **111**, 2765 (1978).
- 7) K. Bühler und W. Bues; Z. Anorg. Allg. Chem. **308**, 62 (1961).
- 8) A. A. G. Tomlinson, M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares und L. Scaramuzza; J. Chem. Soc. A **1972**, 1671.
- 9) K. Richter, E. O. Fischer und G. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. **122**, 187 (1976).
- 10) M. Green, H. P. Kirsch, F. G. A. Stone und A. J. Welch, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1755.
- 11) K. Schlöter und W. Beck, Z. Naturforsch. Teil B **35**, 985 (1980).
- 12) F. A. Cotton, Progr. Inorg. Chem. **21**, 15 (1976).
- 13) R. J. Doedens und L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. **88**, 4847 (1966).
- 14) V. A. Uchtman und L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3763 (1969).
- 15) G. Ciani, A. Sironi und V. G. Albano, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1667.
- 16) K. Mennemann und R. Mattes, Angew. Chem. **88**, 92 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **15**, 118 (1976).
- 17) J. A. Beaver und M. G. B. Drew, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 1376.
- 18) A. N. Nesmeyanov, K. I. Grandberg, V. P. Dyadchenko, D. A. Lemenovskii und E. G. Perevalova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1974**, 740 [Chem. Abstr. **81**, 13618 e (1974)].
- 19) A. Weiß, G. Nagorsen und A. Weiß, Z. Anorg. Allg. Chem. **274**, 151 (1953).
- 20) B. N. Figgis und G. B. Robertson, Nature (London) **205**, 694 (1965).
- 21) S. C. Chang und G. A. Jeffrey, Acta Crystallogr., Ser. B **26**, 673 (1970).
- 22) K. Anzenhofer und J. J. DeBoer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **88**, 286 (1969).
- 23) L. W. Hessel und C. Romers, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **88**, 545 (1969).
- 24) F. A. Cotton und J. G. Norman, Inorg. Chim. Acta **6**, 411 (1972).