

Übergangsmetall-Fulven-Komplexe, XX¹⁾**Carbonylmetallkomplexe mit dimeren Fulvenliganden**

Otto Koch, Frank Edelmann, Bernhard Lubke und Ulrich Behrens*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 28. Januar 1982

Es wird über die Synthese und Struktur von vier Komplexen (**3a**, **7**, **9**, **10**) mit dimeren Fulvenliganden berichtet. Die Verbindungen entstehen in geringer Ausbeute bei der Reaktion von unsubstituiertem Fulven mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (**3a**), von 6,6-Diethylfulven mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (**7**) bzw. von 6,6-Bis(methylthio)fulven mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ (**9** und **10**). Zusätzlich wurde die Struktur des dimeren Dimethylfulvens (**11**) röntgenographisch bestimmt.

Transition Metal Fulvene Complexes, XX¹⁾**Carbonyl Metal Complexes with Dimeric Fulvene Ligands**

The synthesis and structure of four complexes (**3a**, **7**, **9**, **10**) with dimeric fulvene ligands are reported. The compounds are formed in low yields by reaction of unsubstituted fulvene with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (**3a**), of 6,6-diethylfulvene with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (**7**), and of 6,6-bis(methylthio)fulvene with $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ (**9** and **10**), respectively. Moreover the structure of dimeric dimethylfulvene (**11**) has been determined by X-ray diffraction.

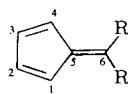
Über die Struktur von Fulvendimeren liegen bisher nur wenige Untersuchungen vor²⁾, obwohl schon 1906 von Thiele ein dimeres Dimethylfulven beschrieben worden ist³⁾. Es entsteht bei Raumtemperatur langsam aus dem monomeren Fulven. Die Vermutung, daß es sich hierbei um ein Diels-Alder-Dimeres handelt²⁰⁾, führte zunächst zu der Annahme, daß sich auch die Strukturen der Metallcarbonylkomplexe mit dimerem Fulvenliganden von solchen Diels-Alder-Addukten ableiten⁴⁾.

In dieser Arbeit wird über die Struktur des dimeren Dimethylfulvens sowie über die Synthese und Struktur von vier Carbonylmetallkomplexen mit dimeren Fulvenliganden berichtet⁵⁾. Diese Untersuchungen zeigen, daß sich der organische Ligand in den Metallkomplexen nicht von einem Fulven-Diels-Alder-Dimeren ableitet, sondern die Dimerisierung des Fulvens vermutlich in der Ligandensphäre des Metalls erfolgt.

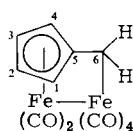
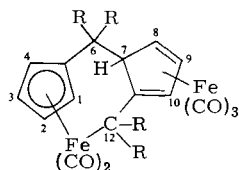
Präparative Ergebnisse**a) Komplexe mit Eisen als Zentralatom**

Bei der Reaktion des unsubstituierten Fulvens (**1a**) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Tetrahydrofuran entstehen drei säulenchromatographisch isolierbare Substanzen (**2**, **3a** und **4**). Verbindung **2** ist schon 1962 aus Acetylen und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ⁶⁾, sowie in neuerer Zeit aus Benz-

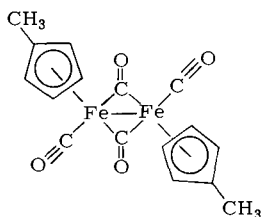
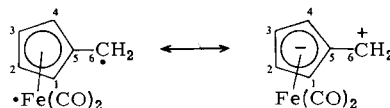
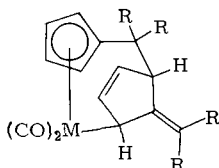
valen und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$,⁷⁾ gewonnen worden. Die ebenfalls bekannte Substanz **4** läßt sich einfacher durch Umsetzung von Methylcyclopentadien mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ darstellen⁸⁾.



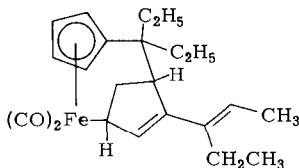
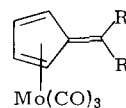
- 1a:** R = H
b: R = CH_3
c: R = C_2H_5
d: R = SCH_3

**2**

- 3a:** R = H
b: R = CH_3

**4****5**

- 6a:** M = Fe
b: M = Ru

**7****8**

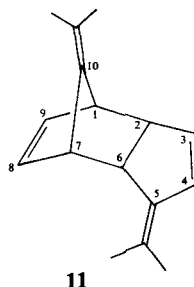
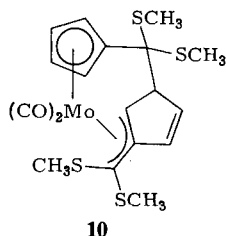
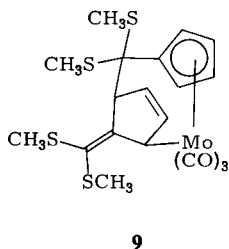
Der Komplex **3a** enthält nach der Röntgenstrukturanalyse ein dimeres Fulven als Liganden. Die Bildung dieser Verbindung läßt sich durch Angriff eines intermediär auftretenden (Fulven) $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Teilchens, das als Diradikal oder Zwitterion vorliegen kann (**5**), auf ein freies Fulvenmolekül erklären. Hierbei erfolgt die C–C-Bindungsknüpfung vom C-Atom 6 des koordinierten Fulvens zu C-1 des freien Liganden. An C-1 besitzen Fulvene die größte π -Elektronendichte⁹⁾. Die freie Valenz am Eisen wird anschließend unter Ausbildung einer Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung zu C-6 des Fulvens abgesättigt (1,6-Addition an das zweite Fulvenmolekül). Die so gebildete (Fulven) $_2$ - $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Zwischenstufe reagiert dann unter Aufnahme einer $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe zu **3a** (vgl. auch Lit.¹⁰⁾). Ein Komplex mit gleicher Struktur (**3b**) ist von uns bereits vor einiger Zeit röntgenographisch untersucht worden¹¹⁾.

3b entsteht bei der Reaktion von 6,6-Dimethylfulven (**1b**) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ⁴⁾. Als weiteres Produkt bildet sich bei dieser Umsetzung **6a**^{4,11)}, eine Verbindung des Typs (Fulven) $_2$ $\text{Fe}(\text{CO})_2$ ¹²⁾. Eine andere Substanz der Zusammensetzung (Fulven) $_2$ $\text{Fe}(\text{CO})_2$ konnte als Nebenprodukt bei der Reaktion von 6,6-Diethylfulven (**1c**) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ isoliert werden¹¹⁾. Für die Verbindung wurde zunächst eine zu **6a** analoge Struktur formuliert. Nachdem eine detaillierte 270-MHz- ^1H -NMR-Untersuchung aber Zweifel an

der Struktur weckte, haben wir von diesem Komplex ebenfalls eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Sie ergab, daß die Verbindung Struktur **7** besitzt. Der Ligand entsteht durch Dimerisierung von zwei Diethylfulvenmolekülen. An eine reaktive (Fulven)Fe(CO)₂-Zwischenstufe (analog **5**) wird ein zweites Fulvenmolekül unter gleichzeitiger Wanderung eines H-Atoms von einer CH₂-Gruppe zum C2-Atom angelagert (1,3-Addition). Ähnliche Wasserstoffwanderungen werden auch bei der Dimerisierung von freiem Dimethylfulven beobachtet²⁾.

b) Komplexe mit Molybdän als Zentralatom

6,6-Dialkyl- und 6,6-Diarylfulvene reagieren mit (CH₃CN)₃Mo(CO)₃ zu Komplexen des Typs (Fulven)Mo(CO)₃ (**8**)¹³⁾. Im Gegensatz dazu entstehen bei der Umsetzung von 6,6-Bis(methylthio)fulven (**1d**) mit (CH₃CN)₃Mo(CO)₃ in geringer Ausbeute zwei Komplexe mit den Summenformeln (C₁₆H₂₀S₄)Mo(CO)₃ (**9**) und (C₁₆H₂₀S₄)Mo(CO)₂ (**10**). Ein (Fulven)Mo(CO)₃-Komplex [Summenformel (C₈H₁₀S₂)Mo(CO)₃] konnte nicht isoliert werden.



Die Strukturen von **9** und **10** wurden röntgenographisch bestimmt. Als organischer Ligand liegt jeweils ein dimeres Bis(methylthio)fulven vor. Bei der Bildung der Komplexe muß davon ausgegangen werden, daß das (CH₃CN)₃Mo(CO)₃ zunächst mit einem Fulvenmolekül zu **8** reagiert. Diese Zwischenstufe addiert dann ein weiteres Fulvenmolekül unter Ausbildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-σ-Bindung von C-6 des komplexierten Fulvens zu C-1 (gilt für **9**) bzw. C-2 (gilt für **10**) des zweiten Fulvens. Die freie Valenz am Molybdän wird bei **9** anschließend unter Ausbildung einer Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung zum C-Atom 4 des zweiten Fulvenmoleküls abgesättigt (1,4-Addition an das zweite Fulvenmolekül). Bei **10** bildet sich unter CO-Abspaltung von der Molybdäncarbonylgruppe ein η³-Allylsystem aus (1,2-Addition an das zweite Fulvenmolekül).

Röntgenstrukturuntersuchungen *)

a) (Fulven)₂Fe₂(CO)₅ (**3a**)

Einkristalle konnten durch Abkühlen einer verdünnten Hexanlösung erhalten werden. Kristalldaten: C₁₇H₁₂Fe₂O₅, orthorhombisch, Raumgruppe *Pcab*, *a* = 1198.9(4), *b* = 1323.0(3), *c* = 2046.0(6) pm, *V* = 3245 · 10⁶ pm³, *Z* = 8, ρ_{rönt} = 1.67 g cm⁻³. Ein Kristall mit den Abmes-

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50142, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

sungen ($0.2 \times 0.1 \times 0.25$) mm³ wurde auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer gemessen (monochromatisierte Mo-Strahlung). Bis zu einem maximalen Beugungswinkel von $\Theta = 22^\circ$ wurden 1661 unabhängige signifikante Reflexe [$F > 3 \sigma(F)$] erhalten. Die Struktur konnte durch Direktmethoden gelöst und anisotrop (H-Atome isotrop) bis zu einem Übereinstimmungsfaktor von $R = 0.027$ verfeinert werden (Programm SHEL-X¹⁴).

Die Koordinaten und Temperaturfaktoren der Atome sowie die Bindungslängen sind in den Tab. 1 und 2 aufgeführt. Eine Darstellung des Moleküls zeigt Abb. 1.

Tab. 1. Strukturparameter von **3a**

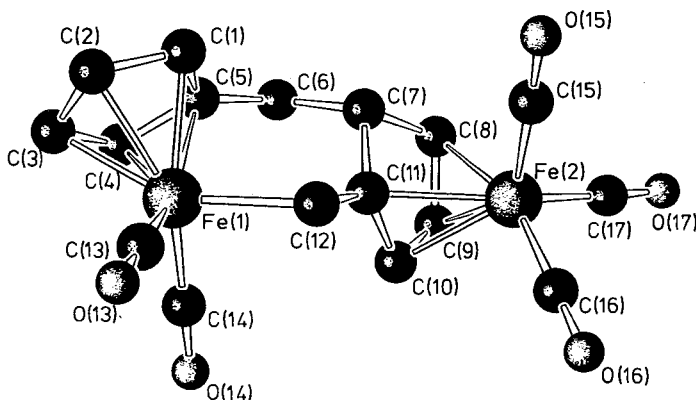
Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁ (U)	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Fe(1)	0.24766(5)	0.04920(4)	0.51266(2)	0.0503(3)	0.0424(3)	0.0399(3)	-0.0019(2)	-0.0025(3)	-0.0052(3)
Fe(2)	0.41103(4)	0.18312(4)	0.72636(2)	0.0447(3)	0.0501(3)	0.0398(3)	-0.0033(2)	-0.0048(2)	-0.0025(3)
C(1)	0.3238(4)	-0.0898(3)	0.5389(2)	0.072(2)	0.040(2)	0.052(3)	-0.006(2)	-0.001(2)	0.007(2)
C(2)	0.2867(4)	-0.094(3)	0.4741(2)	0.091(4)	0.052(3)	0.064(3)	-0.015(2)	0.003(3)	0.002(2)
C(3)	0.1704(4)	-0.0811(3)	0.4737(2)	0.091(4)	0.052(3)	0.063(3)	-0.013(2)	-0.019(3)	-0.014(3)
C(4)	0.1362(4)	-0.0673(3)	0.5386(2)	0.063(3)	0.045(2)	0.070(3)	-0.002(2)	-0.005(2)	-0.018(2)
C(5)	0.2304(3)	-0.0712(2)	0.5803(2)	0.059(3)	0.029(2)	0.055(2)	0.000(2)	0.000(2)	-0.007(2)
C(6)	0.2298(3)	-0.0563(3)	0.6527(2)	0.061(3)	0.042(2)	0.055(2)	0.011(2)	0.002(2)	-0.014(2)
C(7)	0.3268(3)	0.0128(3)	0.6795(2)	0.050(2)	0.047(2)	0.042(2)	0.009(2)	0.000(2)	0.001(2)
C(8)	0.3128(3)	0.0553(3)	0.7439(2)	0.057(2)	0.062(3)	0.046(2)	0.008(2)	-0.003(2)	-0.008(2)
C(9)	0.2480(3)	0.1440(3)	0.7396(2)	0.043(2)	0.073(3)	0.048(2)	-0.010(2)	0.005(2)	-0.001(2)
C(10)	0.2680(3)	0.1819(3)	0.6756(2)	0.038(2)	0.049(2)	0.049(2)	-0.003(2)	-0.006(2)	0.004(2)
C(11)	0.3298(3)	0.1143(2)	0.6398(2)	0.036(2)	0.037(2)	0.043(2)	0.001(2)	-0.007(2)	-0.003(2)
C(12)	0.3626(3)	0.1262(3)	0.5717(2)	0.047(2)	0.039(2)	0.045(2)	-0.001(2)	-0.002(2)	-0.004(2)
C(13)	0.3020(4)	0.1140(3)	0.44450(2)	0.080(3)	0.074(3)	0.041(2)	-0.004(2)	0.002(2)	-0.013(3)
O(13)	0.3361(3)	0.1565(3)	0.4007(2)	0.141(3)	0.127(3)	0.053(2)	0.020(2)	0.016(2)	-0.041(3)
C(14)	0.1477(4)	0.1418(3)	0.5290(2)	0.050(3)	0.050(3)	0.058(3)	0.006(2)	-0.009(2)	-0.014(2)
O(14)	0.0800(2)	0.2013(2)	0.5403(2)	0.056(2)	0.057(2)	0.120(3)	0.002(2)	-0.001(2)	0.007(2)
C(15)	0.5354(4)	0.1179(3)	0.7049(2)	0.057(3)	0.055(3)	0.044(2)	0.004(2)	-0.011(2)	-0.001(2)
O(15)	0.6149(3)	0.0760(2)	0.6891(2)	0.061(2)	0.096(2)	0.086(2)	-0.005(2)	-0.002(2)	0.030(2)
C(16)	0.4482(3)	0.3070(4)	0.6980(2)	0.052(3)	0.063(3)	0.057(3)	0.010(2)	0.006(2)	0.002(2)
C(17)	0.4729(3)	0.3850(2)	0.6790(2)	0.086(2)	0.056(2)	0.059(2)	0.010(2)	-0.002(2)	-0.005(2)
C(17)	0.4338(4)	0.2107(3)	0.8103(2)	0.058(3)	0.076(3)	0.062(3)	-0.009(2)	-0.005(2)	-0.003(2)
O(17)	0.4476(3)	0.2247(3)	0.8653(2)	0.116(3)	0.145(4)	0.050(2)	-0.027(2)	-0.015(2)	-0.008(3)
H(1)	0.397(3)	-0.094(3)	0.553(2)	0.073(11)					
H(2)	0.338(3)	-0.102(3)	0.436(2)	0.073(11)					
H(3)	0.120(3)	-0.080(2)	0.439(2)	0.064(10)					
H(4)	0.066(3)	-0.058(2)	0.552(2)	0.054(10)					
H(61)	0.238(3)	-0.121(2)	0.676(2)	0.053(9)					
H(62)	0.156(3)	-0.050(2)	0.668(2)	0.057(9)					
H(7)	0.396(2)	-0.022(2)	0.670(2)	0.041(8)					
H(8)	0.317(3)	0.015(3)	0.784(2)	0.072(11)					
H(9)	0.210(3)	0.171(2)	0.773(2)	0.066(10)					
H(10)	0.231(3)	0.244(3)	0.659(2)	0.068(10)					
H(121)	0.364(3)	0.194(2)	0.562(2)	0.054(9)					
H(122)	0.434(2)	0.095(2)	0.562(2)	0.047(9)					

Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form:

$$T = \exp [-2\pi^2 (U_{11} a^*{}^2 h^2 + U_{22} b^*{}^2 k^2 + U_{33} c^*{}^2 l^2 + 2U_{12} a^* b^* h k + 2U_{13} a^* c^* h l + 2U_{23} b^* c^* k l)]$$

Die isotropen Temperaturfaktoren haben die Form:

$$T = \exp [-3\pi^2 U (\sin^2 \theta) / \lambda^2]$$

Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung von **3a**

Die Bindungsabstände in **3a** stimmen im wesentlichen mit denen der methylsubstituierten Verbindung **3b** überein, die von uns bereits früher röntgenographisch untersucht worden ist¹¹. Mit 174.0 pm findet man gleiche Fe(1)-Cyclopentadienylring-Abstände.

Tab. 2. Bindungslängen von **3a**

Atome	Abstand (pm)	Atome	Abstand (pm)
(a) Eisen-Ligand-Abstände			
Fe(1)-C(1)	211.1(4)	Fe(1)-C(12)	209.6(4)
Fe(1)-C(2)	211.6(4)	Fe(2)-C(8)	209.1(4)
Fe(1)-C(3)	211.4(4)	Fe(2)-C(9)	203.9(4)
Fe(1)-C(4)	210.8(4)	Fe(2)-C(10)	207.9(4)
Fe(1)-C(5)	212.0(3)	Fe(2)-C(11)	221.7(3)
(b) Eisen-CO-Abstände			
Fe(1)-CO	175.0*	Fe(2)-CO	178.3*
(c) Abstände im Liganden			
C(1)-C(2)	140.2(6)	C(7)-C(8)	151.6(5)
C(1)-C(5)	142.3(6)	C(7)-C(11)	153.2(5)
C(2)-C(3)	140.6(7)	C(8)-C(9)	140.9(6)
C(3)-C(4)	140.3(6)	C(9)-C(10)	141.1(5)
C(4)-C(5)	141.7(6)	C(10)-C(11)	142.0(5)
C(5)-C(6)	149.3(5)	C(11)-C(12)	145.7(5)
C(6)-C(7)	155.0(5)		

* Mittelwerte

Unterschiede zeigen sich lediglich bei den Eisen-Kohlenstoff-Bindungslängen Fe(1)-C(12) und Fe(2)-C(11), die in **3a** um 4–5 pm signifikant kürzer sind. Hier macht sich der sterische Einfluß der Methylsubstituenten in **3b** bemerkbar. Die Fe(CO)₃-Gruppe ist recht unsymmetrisch koordiniert. Der Abstand Fe(2)-C(11) ist mit 221.7 pm deutlich größer als die anderen drei Fe(2)-C-Bindungslängen. Dieses Phänomen tritt auch in anderen unsymmetrisch substituierten (Butadien)Fe(CO)₃-Komplexen auf¹⁵. Noch ausgeprägter findet sich dieser Effekt in **3b**¹¹. Aus der Fe(1)-C(12)-Bindungslänge von 209.6 pm läßt sich durch Abzug des Einfachbindungsradius von 77 pm des sp³-hybridisierten Kohlenstoffs der Bindungsradius des Eisens berechnen. Mit 133 pm stimmt er gut mit dem an **7** erhaltenen Wert überein.

b) (Diethylfulven)₂Fe(CO)₂ (**7**)

Einkristalle konnten durch Abkühlen einer weitgehend eingeeengten Hexanlösung erhalten werden. Kristalldaten: C₂₂H₂₈FeO₂, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, $a = 986.7(2)$, $b = 992.7(3)$, $c = 1208.1(4)$ pm, $\alpha = 80.25(3)^\circ$, $\beta = 70.68(2)^\circ$, $\gamma = 61.84(2)^\circ$, $V = 756 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{rönt}} = 1.67$ gcm⁻³. Vermessen wurde ein Kristall der Größe (0.2 × 0.2 × 0.3) mm³ wie unter a) beschrieben (2835 symmetrieunabhängige, signifikante Reflexe bis $\Theta = 25^\circ$, abschließender Übereinstimmungsfaktor $R = 0.037$ [H-Atome isotrop, alle anderen Atome anisotrop]).

Die Koordinaten und Temperaturfaktoren der Atome sowie die Bindungslängen sind in den Tab. 3 und 4 aufgeführt. Eine Darstellung des Moleküls zeigt Abb. 2.

Der organische Ligand entsteht durch Dimerisierung von zwei Diethylfulvenmolekülen. Hierbei erfolgt die Knüpfung der C-C- σ -Bindung [C(6)-C(14)] zwischen dem

Tab. 3. Strukturparameter von 7

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{11} (Å)	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Fe	0,32631(5)	0,11209(5)	0,33495(4)	0,00955(5)	0,01014(5)	0,00741(3)	-0,00441(4)	-0,00280(3)	0,00088(3)
C(1)	0,1167(4)	0,2858(4)	0,4361(3)	0,0113(5)	0,0144(6)	0,0065(3)	-0,0047(5)	-0,0020(3)	-0,0008(3)
C(2)	0,1830(4)	0,1574(4)	0,5093(3)	0,0146(5)	0,0220(6)	0,0065(3)	-0,0066(5)	-0,0033(3)	0,0022(3)
C(3)	0,1835(4)	0,0316(4)	0,4716(3)	0,0144(5)	0,0171(6)	0,0109(3)	-0,0089(5)	-0,0043(4)	0,0061(4)
C(4)	0,1159(4)	0,0817(4)	0,3757(3)	0,0130(5)	0,0130(5)	0,0114(3)	-0,0089(5)	-0,0036(3)	0,0025(3)
C(5)	0,0697(3)	0,2409(3)	0,3551(2)	0,0090(4)	0,0113(4)	0,0062(2)	-0,0053(3)	-0,0014(2)	0,0003(2)
C(6)	-0,0239(3)	0,3455(3)	0,2716(2)	0,0100(4)	0,0109(4)	0,0065(2)	-0,0060(3)	-0,0022(2)	0,0001(2)
C(7)	-0,1533(4)	0,4942(3)	0,3370(3)	0,0109(4)	0,0123(4)	0,0074(3)	-0,0046(4)	-0,0020(3)	-0,0002(3)
C(8)	-0,2746(4)	0,4714(5)	0,4478(4)	0,0126(5)	0,0211(6)	0,0097(3)	-0,0073(5)	-0,0006(3)	-0,0016(4)
C(9)	-0,1050(4)	0,2653(4)	0,2349(3)	0,0143(5)	0,0150(5)	0,0090(3)	-0,0091(4)	-0,0040(3)	0,0000(3)
C(10)	-0,2287(5)	0,3653(5)	0,1691(4)	0,0196(6)	0,0271(7)	0,0106(3)	-0,0154(6)	-0,0070(4)	0,0021(4)
C(11)	0,3146(4)	0,3789(4)	0,1867(3)	0,0127(5)	0,0147(5)	0,0082(3)	-0,0090(4)	-0,0035(3)	0,0026(3)
C(12)	0,3603(4)	0,2200(4)	0,1688(3)	0,0180(4)	0,0140(4)	0,0070(3)	-0,0043(4)	-0,0006(3)	0,0003(3)
C(13)	0,2431(4)	0,2333(4)	0,1067(3)	0,0130(5)	0,0131(4)	0,0068(2)	-0,0055(4)	-0,0016(3)	-0,0008(3)
C(14)	0,0919(3)	0,3802(3)	0,1566(2)	0,0119(4)	0,0112(4)	0,0058(2)	-0,0059(3)	-0,0029(2)	0,0007(2)
C(15)	0,1663(3)	0,4758(3)	0,1763(2)	0,0125(4)	0,0117(4)	0,0060(2)	-0,0071(4)	-0,0025(3)	0,0015(2)
C(16)	0,0944(4)	0,6429(4)	0,1773(3)	0,0159(5)	0,0126(4)	0,0068(2)	-0,0093(4)	-0,0029(3)	0,0004(3)
C(17)	-0,0983(4)	0,7309(4)	0,1423(3)	0,0158(5)	0,0116(4)	0,0090(3)	-0,0070(4)	-0,0032(3)	0,0013(3)
C(18)	-0,1178(6)	0,9022(4)	0,1323(4)	0,0223(6)	0,0118(5)	0,0148(5)	-0,0070(5)	-0,0045(5)	0,0026(5)
C(19)	0,1817(5)	0,7137(4)	0,2103(3)	0,0239(7)	0,0160(5)	0,0102(3)	-0,0124(6)	-0,0060(4)	0,0004(4)
C(20)	0,3082(6)	0,7365(5)	0,1049(4)	0,0275(9)	0,0275(9)	0,0146(5)	-0,0221(8)	-0,0073(5)	0,0045(5)
C(21)	0,4741(4)	0,1476(4)	0,3563(3)	0,0138(5)	0,0140(5)	0,0089(3)	-0,0068(4)	-0,0040(3)	0,0005(3)
O(21)	0,5698(3)	0,1701(3)	0,3725(3)	0,0208(4)	0,0150(5)	0,0219(3)	-0,0012(4)	-0,0077(3)	-0,0054(3)
O(22)	0,4606(3)	-0,0652(4)	0,2697(3)	0,0175(4)	0,0239(5)	0,0147(2)	-0,0116(4)	-0,0077(3)	0,0013(3)
O(22)	0,5489(3)	-0,1834(3)	0,2289(3)	0,0142(5)	0,0126(4)	0,0127(4)	-0,0048(4)	-0,0052(4)	0,0002(3)
H(1)	0,118(4)	0,293(4)	0,440(3)	2,2(8)					
H(2)	0,220(4)	0,166(3)	0,571(3)	2,4(7)					
H(3)	0,221(4)	-0,069(3)	0,504(3)	2,1(6)					
H(4)	0,115(4)	0,007(4)	0,324(3)	3,4(8)					
H(7a)	-0,103(3)	0,552(3)	0,359(2)	0,7(5)					
H(7b)	-0,211(3)	0,566(3)	0,280(2)	1,4(6)					
H(8a)	-0,333(5)	0,428(4)	0,422(3)	4,7(9)					
H(8b)	-0,346(6)	0,581(6)	0,471(4)	7,8(12)					
H(8c)	-0,219(5)	0,403(4)	0,509(3)	4,6(9)					
H(9a)	-0,028(3)	0,187(3)	0,184(2)	1,1(5)					
H(9b)	-0,162(4)	0,232(4)	0,303(3)	2,6(7)					
H(10a)	-0,324(5)	0,440(4)	0,227(4)	4,9(9)					
H(10b)	-0,269(4)	0,297(4)	0,150(3)	3,7(11)					
H(10c)	-0,186(5)	0,417(5)	0,100(4)	6,3(11)					
H(11)	0,380(4)	0,412(4)	0,209(3)	2,6(7)					
H(12)	0,474(4)	0,162(4)	0,125(3)	2,8(7)					
H(13a)	0,287(4)	0,252(3)	0,019(3)	2,4(6)					
H(13b)	0,222(3)	0,143(3)	0,115(2)	1,8(6)					
H(14)	0,030(3)	0,433(3)	0,099(2)	1,0(5)					
H(17)	-0,095(4)	0,673(3)	0,118(3)	2,4(6)					
H(18a)	-0,075(6)	0,953(6)	0,168(5)	8,9(15)					
H(18b)	-0,244(8)	0,956(7)	0,149(6)	11,7(19)					
H(18c)	-0,082(8)	0,926(7)	0,060(5)	12,9(23)					
H(19a)	0,236(4)	0,646(4)	0,277(4)	2,4(6)					
H(19b)	0,097(5)	0,807(5)	0,249(4)	5,4(11)					
H(20a)	0,245(5)	0,818(5)	0,044(4)	6,4(11)					
H(20b)	0,404(6)	0,623(6)	0,069(4)	8,1(13)					
H(20c)	0,362(5)	0,791(5)	0,137(4)	6,8(12)					

Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form:

$$T = \exp [-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + 2B_{12}hk + 2B_{13}hl + 2B_{23}kl)]$$

Die isotropen Temperaturfaktoren haben die Form:

$$T = \exp [-B(\sin^2 \theta)/\lambda^2]$$

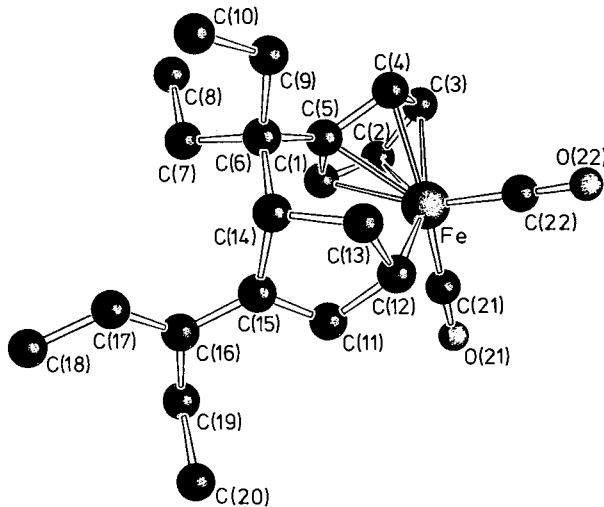


Abb. 2. SCHAKAL-Darstellung von 7

Tab. 4. Bindungslängen von 7

Atome	Abstand(pm)	Atome	Abstand(pm)
(a) Eisen-Ligand-Abstände			
Fe-C(1)	210.2(3)	Fe-C(4)	212.3(3)
Fe-C(2)	209.5(3)	Fe-C(5)	217.8(3)
Fe-C(3)	210.4(3)	Fe-C(12)	211.1(3)
(b) Eisen-CO-Abstände			
Fe-CO	175.2*	C - O	114.9*
(c) Abstände im Liganden			
C(1)-C(2)	143.1(4)	C(11)-C(12)	145.6(4)
C(1)-C(5)	141.9(4)	C(11)-C(15)	135.4(4)
C(2)-C(3)	139.8(5)	C(12)-C(13)	152.1(4)
C(3)-C(4)	142.7(5)	C(13)-C(14)	153.8(4)
C(4)-C(5)	142.5(4)	C(14)-C(15)	153.2(4)
C(5)-C(6)	151.8(4)	C(15)-C(16)	146.4(4)
C(6)-C(14)	158.6(3)	C(16)-C(17)	134.8(4)
Alle anderen C-C-Abstände:		153.1 pm (Mittelwert)	

* Mittelwerte

Tab. 5. Strukturparameter von 9

Atom	x	y	z	U ₁₁ (U)	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mo	0.05763(4)	0.19755(3)	0.25485(3)	0.0302(2)	0.0308(2)	0.0457(2)	0.0080(2)	0.0189(2)	0.0149(2)
S(1)	0.4697(2)	0.2437(2)	0.0838(2)	0.0687(8)	0.0611(7)	0.0614(8)	0.0242(6)	0.0463(7)	0.0436(7)
S(2)	0.5829(2)	0.5179(2)	0.3359(1)	0.0337(5)	0.0453(6)	0.0502(7)	0.0135(5)	0.0163(5)	0.0182(5)
S(3)	0.1404(2)	0.6710(2)	0.3048(2)	0.0457(6)	0.0480(6)	0.0622(7)	0.0085(6)	0.0257(6)	0.0298(5)
S(4)	0.4748(2)	0.7721(1)	0.3100(2)	0.0353(6)	0.0352(6)	0.0524(7)	0.0106(5)	0.0163(5)	0.0174(5)
O(1)	0.0588(5)	0.0078(4)	0.4446(4)	0.032(3)	0.02(3)	0.071(3)	0.009(2)	0.045(2)	0.036(2)
O(2)	-0.2909(4)	0.0516(4)	0.0450(4)	0.043(2)	0.075(3)	0.078(3)	-0.010(2)	0.004(2)	0.022(2)
O(3)	-0.1483(5)	0.0117(4)	0.3857(4)	0.069(3)	0.066(3)	0.108(4)	0.036(3)	0.060(3)	0.022(2)
C(1)	0.3340(5)	0.2565(5)	0.3552(5)	0.034(3)	0.052(3)	0.048(3)	0.016(3)	0.019(2)	0.023(2)
C(2)	0.2335(6)	0.1133(5)	0.3524(5)	0.047(3)	0.055(3)	0.070(4)	0.035(3)	0.032(3)	0.032(3)
C(3)	0.1459(6)	0.0959(5)	0.2308(5)	0.050(3)	0.034(3)	0.081(4)	0.017(3)	0.036(3)	0.026(3)
C(4)	0.1894(5)	0.1315(5)	0.1562(5)	0.045(3)	0.040(3)	0.051(3)	0.004(2)	0.023(3)	0.024(2)
C(5)	0.3099(5)	0.2685(4)	0.2350(4)	0.033(2)	0.040(3)	0.044(3)	0.012(2)	0.020(2)	0.026(2)
C(6)	0.4085(5)	0.3980(4)	0.1955(4)	0.037(2)	0.036(2)	0.039(3)	0.012(2)	0.021(2)	0.022(2)
C(7)	0.5892(10)	0.2686(9)	0.1703(8)	0.081(5)	0.079(5)	0.104(6)	0.029(5)	0.052(5)	0.060(4)
C(8)	0.7195(7)	0.6432(7)	0.2819(7)	0.044(3)	0.055(4)	0.093(5)	0.028(4)	0.036(4)	0.021(3)
C(9)	0.3093(5)	0.4739(5)	0.1277(4)	0.040(3)	0.038(3)	0.042(3)	0.015(2)	0.022(2)	0.023(2)
C(10)	0.1692(6)	0.3797(5)	0.0091(4)	0.051(3)	0.056(3)	0.036(3)	0.013(2)	0.017(2)	0.032(3)
C(11)	0.0315(6)	0.3281(5)	0.0225(4)	0.042(3)	0.045(3)	0.039(3)	0.004(2)	0.006(2)	0.023(2)
C(12)	0.0556(5)	0.3809(5)	0.1469(4)	0.032(3)	0.039(3)	0.048(3)	0.010(2)	0.016(2)	0.021(2)
C(13)	0.2219(5)	0.5050(4)	0.1960(4)	0.033(2)	0.036(2)	0.041(3)	0.014(2)	0.016(2)	0.022(2)
C(14)	0.2749(5)	0.6332(4)	0.2657(4)	0.034(2)	0.036(3)	0.046(3)	0.012(2)	0.018(2)	0.021(2)
C(15)	0.2568(10)	0.7537(8)	0.4646(7)	0.078(5)	0.070(5)	0.075(5)	-0.003(4)	0.039(4)	0.030(4)
C(16)	0.4439(9)	0.9154(7)	0.2569(8)	0.056(4)	0.044(4)	0.108(6)	0.027(4)	0.019(4)	0.022(3)
C(17)	0.0587(5)	0.3369(4)	0.3711(4)	0.039(3)	0.039(3)	0.052(3)	0.013(2)	0.022(2)	0.014(2)
C(18)	-0.1627(6)	0.1087(5)	0.1220(5)	0.047(3)	0.042(3)	0.062(3)	0.005(3)	0.021(3)	0.024(2)
C(19)	-0.0749(6)	0.0781(5)	0.3357(5)	0.078(5)	0.045(3)	0.042(3)	0.073(4)	0.030(3)	0.020(2)
H(1)	0.462(5)	0.326(5)	0.426(4)	0.04(2)	0.02(2)				
H(2)	0.234(5)	0.081(5)	0.424(4)	0.03(2)	0.02(2)				
H(3)	0.076(5)	-0.055(5)	0.195(4)	0.06(2)	0.02(2)				
H(4)	0.149(5)	0.108(5)	0.066(4)	0.04(2)	0.02(2)				
H(7a)	0.613(8)	0.239(7)	0.123(6)	0.10(3)	0.03(2)				
H(7b)	0.527(8)	0.198(8)	0.197(7)	0.13(3)	0.03(2)				
H(7c)	0.680(8)	0.331(7)	0.286(6)	0.08(3)	0.03(2)				
H(8a)	0.804(9)	0.710(8)	0.344(7)	0.12(3)	0.03(2)				
H(8b)	0.675(7)	0.676(6)	0.219(5)	0.08(2)	0.03(2)				
H(8c)	0.765(7)	0.605(6)	0.252(6)	0.08(2)	0.03(2)				
H(9)	0.383(5)	0.556(5)	0.115(4)	0.05(2)	0.03(2)				
H(10)	0.173(6)	0.559(5)	-0.067(5)	0.06(2)	0.03(2)				
H(11)	-0.068(6)	0.331(5)	-0.041(5)	0.05(2)	0.03(2)				
H(12)	-0.017(5)	0.397(5)	0.155(4)	0.04(2)	0.03(2)				
H(15a)	0.270(9)	0.694(8)	0.510(7)	0.12(3)	0.03(2)				
H(15b)	0.207(9)	0.785(8)	0.490(7)	0.12(3)	0.03(2)				
H(15c)	0.353(8)	0.832(7)	0.478(6)	0.09(2)	0.03(2)				
H(16a)	0.395(7)	0.880(6)	0.168(6)	0.09(2)	0.03(2)				
H(16b)	0.371(7)	0.931(7)	0.265(7)	0.11(3)	0.03(2)				
H(16c)	0.530(9)	0.990(8)	0.284(6)	0.11(3)	0.03(2)				

exocyclischen C-Atom des ersten Fulvens zu C-1 des zweiten Fulvens. Diese Bindung ist mit 158.6 pm geringfügig länger, als sie üblicherweise zwischen sp^3 -hybridisierten C-Atomen (154 pm) gefunden wird. Während aus dem einen Fulvenmolekül das Cyclopentadienylsystem entsteht, bildet sich aus dem zweiten Fulven unter Wasserstoff-

Tab. 6. Bindungslängen von 9

Atome	Abstand (pm)	Atome	Abstand (pm)
(a) Metall-Kohlenstoff-Abstände			
Mo-C(1)	237.6(5)	Mo-C(5)	242.3(5)
Mo-C(2)	231.4(6)	Mo-C(12)	240.5(5)
Mo-C(3)	230.8(6)	Mo-CO	198.3*
Mo-C(4)	235.3(6)		
(b) Abstände im Liganden			
C(1)-C(2)	141.7(6)	C(10)-C(11)	132.6(8)
C(2)-C(3)	139.5(7)	C(11)-C(12)	147.1(7)
C(3)-C(4)	141.3(7)	C(12)-C(13)	149.2(4)
C(4)-C(5)	143.1(5)	C(9)-C(13)	151.9(8)
C(5)-C(1)	139.8(6)	C(13)-C(14)	135.2(6)
C(5)-C(6)	152.8(6)	C(14)-SCH ₃	177.0*
C(6)-C(9)	158.7(7)	C(6)-SCH ₃	183.0*
C(9)-C(10)	150.3(5)		

* Mittelwerte

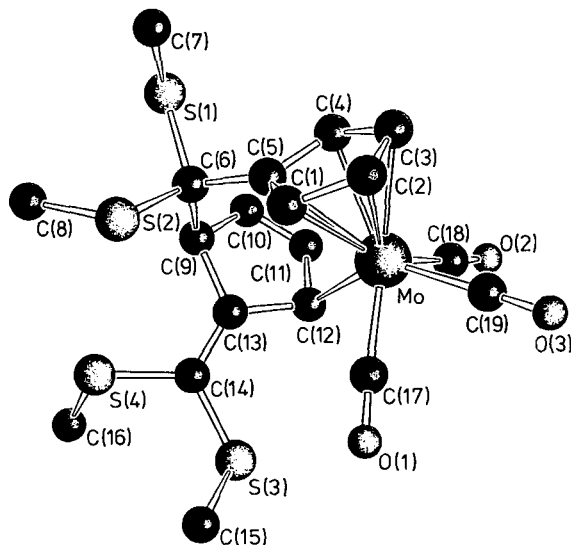


Abb. 3. SCHAKAL-Darstellung von 9

wanderung von einer Ethylgruppe zum Ring ein Butadiensystem, dessen eine Doppelbindung im Fünfring liegt. Das Butadien ist im Kristall in transoider Anordnung fixiert. Das Eisenatom ist zum einen an den Cyclopentadienylring (Abstand Ring-Fe 174.2 pm) gebunden, zum anderen über eine σ -Bindung an das Kohlenstoffatom C(12) (Bindungslänge 211.1 pm). Hieraus läßt sich durch Abziehen des Radius des sp^3 -hybridisierten C-Atoms (77 pm) der kovalente Einfachbindungsradius des Eisens bestimmen. Er beträgt 134 pm und stimmt damit innerhalb der Fehlergrenzen mit dem an **3a** gefundenen Radius überein.

Tab. 7. Strukturparameter von **10**

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mo	0.4910(1)	0.1985(1)	0.2112(1)	0.040(1)	0.027(1)	0.035(1)	-0.004(1)	0.011(3)	-0.002(1)
S(1)	0.7119(4)	0.3205(2)	0.0971(3)	0.094(3)	0.027(2)	0.056(2)	0.005(1)	0.039(2)	0.006(2)
S(2)	0.8066(3)	0.0927(3)	0.1303(3)	0.055(2)	0.036(2)	0.053(2)	-0.008(2)	0.027(2)	0.004(2)
S(3)	0.5165(3)	0.1221(3)	0.4562(3)	0.070(3)	0.042(2)	0.047(2)	0.003(2)	0.022(2)	-0.017(2)
S(4)	0.5418(3)	0.3631(3)	0.4285(3)	0.064(2)	0.036(2)	0.051(2)	-0.009(2)	0.034(2)	-0.005(2)
O(1)	0.4148(9)	0.4404(8)	0.1489(8)	0.080(8)	0.039(6)	0.072(7)	0.009(5)	0.022(6)	0.018(5)
O(2)	0.2557(9)	0.1501(9)	0.2456(8)	0.049(7)	0.084(8)	0.073(7)	0.014(6)	0.020(6)	-0.006(6)
C(1)	0.4407(11)	0.3518(10)	0.1751(9)	0.060(8)	0.045(7)	0.015(5)	-0.004(5)	0.011(5)	0.011(6)
C(2)	0.3488(12)	0.1700(11)	0.2532(11)	0.035(9)	0.052(9)	0.046(9)	0.008(7)	0.008(7)	-0.004(6)
C(3)	0.3778(10)	0.0945(9)	0.1701(10)	0.033(6)	0.032(6)	0.056(8)	-0.020(6)	0.014(6)	0.001(5)
C(4)	0.4554(13)	0.0276(12)	0.1248(11)	0.067(11)	0.055(9)	0.046(8)	-0.023(7)	0.011(6)	-0.018(8)
C(5)	0.4031(12)	0.1137(13)	0.0539(11)	0.029(8)	0.080(11)	0.043(9)	-0.019(8)	-0.001(7)	0.000(7)
C(6)	0.4880(12)	0.1825(11)	0.0531(9)	0.061(10)	0.050(9)	0.023(6)	-0.010(5)	0.005(5)	0.001(7)
C(7)	0.5996(10)	0.1426(10)	0.1250(9)	0.028(6)	0.036(6)	0.044(7)	-0.011(6)	0.001(5)	-0.010(5)
C(8)	0.7203(10)	0.1953(10)	0.1590(9)	0.039(7)	0.027(6)	0.044(6)	0.002(6)	0.011(5)	0.013(6)
C(9)	0.6698(10)	0.2316(9)	0.2955(9)	0.024(6)	0.029(6)	0.041(7)	0.003(5)	0.001(6)	-0.006(5)
C(10)	0.7673(10)	0.2270(9)	0.2759(8)	0.035(8)	0.037(7)	0.033(6)	-0.014(5)	0.011(6)	-0.013(5)
C(11)	0.8011(10)	0.1272(10)	0.3454(10)	0.036(7)	0.033(7)	0.045(7)	-0.004(6)	-0.002(6)	0.003(5)
C(12)	0.7337(12)	0.1189(9)	0.3959(10)	0.054(9)	0.030(6)	0.038(7)	-0.005(5)	0.012(7)	-0.006(6)
C(13)	0.6483(9)	0.2109(8)	0.3652(9)	0.041(6)	0.019(5)	0.027(6)	-0.015(5)	0.005(5)	-0.002(5)
C(14)	0.5571(11)	0.2289(9)	0.3924(9)	0.046(8)	0.031(6)	0.037(6)	-0.009(5)	0.010(6)	-0.010(5)
C(15)	0.6740(14)	0.2961(15)	-0.0398(10)	0.096(12)	0.084(11)	0.039(8)	0.005(6)	0.021(6)	0.024(10)
C(16)	0.9455(13)	0.1602(13)	0.1716(12)	0.059(10)	0.068(10)	0.076(11)	-0.020(8)	0.030(6)	-0.012(8)
C(17)	0.6165(14)	0.1434(13)	0.5973(11)	0.079(11)	0.061(10)	0.052(9)	0.007(8)	0.020(6)	-0.002(8)
C(18)	0.3891(13)	0.3852(12)	0.3908(11)	0.061(10)	0.062(9)	0.069(9)	-0.012(8)	0.040(6)	-0.007(8)

Tab. 8. Bindungslängen von **10**

Atome	Abstand(pm)	Atome	Abstand(pm)
(a) Molybdän-Ligand-Abstände			
Mo-C(3)	237(1)	Mo-C(7)	232(1)
Mo-C(4)	236(1)	Mo-C(9)	230(1)
Mo-C(5)	230(1)	Mo-C(13)	227(1)
Mo-C(6)	228(1)	Mo-C(14)	241(1)
(b) Molybdän-CO-Abstände			
Mo-CO	198*	C - O	115*
(c) Abstände im Liganden			
C(3)-C(7)	144(2)	C(11)-C(12)	134(2)
C(3)-C(4)	142(2)	C(12)-C(13)	143(2)
C(4)-C(5)	141(2)	C(9)-C(13)	144(2)
C(5)-C(6)	137(2)	C(13)-C(14)	139(2)
C(6)-C(7)	143(2)	C(8)-S	183(1)*
C(7)-C(8)	153(2)	C(8)-C(10)	157(2)
C(9)-C(10)	153(2)	C(14)-S	179(1)*
C(10)-C(11)	151(2)	S - CH ₃	179(1)*

* Mittelwerte

c) $(C_{16}H_{20}S_4)Mo(CO)_3$ (**9**)

Einkristalle wurden durch Abkühlen einer Pentanlösung erhalten. Kristalldaten: $C_{19}H_{20}MoO_3S_4$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1008.7(3)$, $b = 1073.3(3)$, $c = 1201.4(3)$ pm, $\alpha = 92.41(2)^\circ$, $\beta = 110.73(2)^\circ$, $\gamma = 115.79(3)^\circ$, $V = 1065 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{rönt}} = 1.62$ gcm⁻³. Vermessen wurde ein Kristall der Größe $(0.2 \times 0.3 \times 0.6)$ mm³ wie unter a) beschrieben (3272 symmetrieunabhängige, signifikante Reflexe bis $\Theta = 25^\circ$, abschließender Übereinstimmungsfaktor $R = 0.033$ [H-Atome isotrop, alle anderen Atome anisotrop]).

Die Koordinaten und Temperaturfaktoren der Atome sowie die Bindungslängen sind in den Tab. 5 und 6 aufgeführt. Eine Darstellung des Moleküls zeigt Abb. 3.

Eine strukturell sehr ähnliche Rutheniumverbindung (**6b**) wurde von uns vor einiger Zeit aus $Ru_3(CO)_{12}$ und 6,6-Dimethylfulven erhalten¹⁶⁾. Die C–C-Bindungslängen innerhalb des Liganden besitzen in beiden Verbindungen die gleichen Werte. Unterschiede beobachtet man wegen der verschiedenen Größe der Metalle nur in den M–C-Abständen. Sie sind im $Mo(CO)_3$ -Komplex **9** deutlich größer als in der Ru-Verbindung. Aus der Bindungslänge Mo–C(12) [240.5 pm] läßt sich wie oben der kovalente Einfachbindungsradius des Mo-Atoms zu 163 pm bestimmen, wie er auch bei anderen $Mo(CO)_3$ -Komplexen gefunden wird¹⁷⁾.

d) $(C_{16}H_{20}S_4)Mo(CO)_2$ (**10**)

Einkristalle konnten durch Abkühlen einer gesättigten Pentanlösung erhalten werden. Kristalldaten: $C_{18}H_{20}MoO_2S_4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 1268.3(7)$, $b = 1212.4(11)$, $c = 1445.0(9)$ pm, $\beta = 115.50(5)^\circ$, $V = 2006 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{rönt}} = 1.62$ gcm⁻³. Vermessen wurde ein Kristall der Größe $(0.4 \times 0.2 \times 0.15)$ mm³ wie unter a) beschrieben (2021 symmetrieunab-

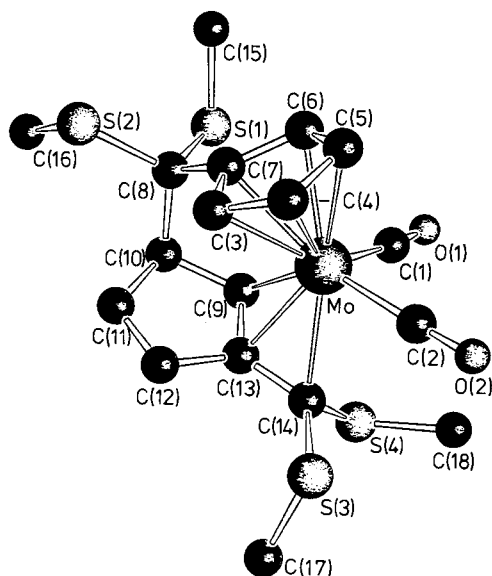


Abb. 4. SCHAKAL-Darstellung von **10**

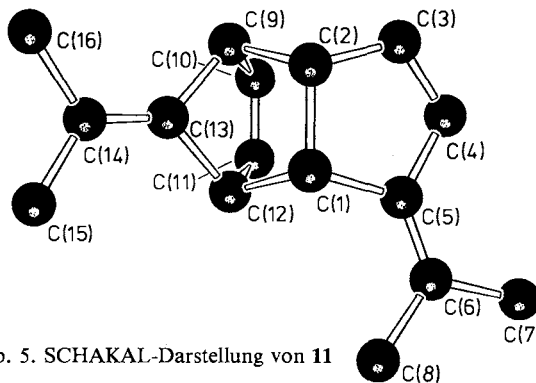


Abb. 5. SCHAKAL-Darstellung von 11

Tab. 9. Strukturparameter von 11

Atom	x/a	y/b	z/c	u ₁₁ (U)	u ₂₂	u ₃₃	u ₂₃	u ₁₃	u ₁₂
C(1)	0.4033(8)	0.1040(6)	0.8229(3)	0.041(3)	0.039(3)	0.035(3)	-0.005(3)	-0.004(2)	0.007(3)
C(2)	0.2302(8)	0.1003(5)	0.7694(3)	0.042(3)	0.046(3)	0.038(2)	-0.003(2)	-0.006(3)	-0.003(3)
C(3)	0.0774(7)	0.0984(6)	0.8287(3)	0.044(3)	0.041(3)	0.049(3)	-0.004(3)	0.001(3)	-0.006(3)
C(4)	0.1414(8)	0.0951(6)	0.9033(3)	0.045(3)	0.045(3)	0.039(3)	0.007(3)	0.013(3)	-0.006(3)
C(5)	0.3349(7)	0.0972(6)	0.9093(3)	0.045(3)	0.042(3)	0.031(2)	0.003(3)	0.004(2)	-0.004(3)
C(6)	0.4384(8)	0.0855(6)	0.9732(3)	0.048(3)	0.042(3)	0.036(3)	0.009(3)	0.002(2)	-0.004(3)
C(7)	0.3623(11)	0.0750(8)	1.0570(3)	0.073(3)	0.060(4)	0.033(2)	0.005(3)	0.002(3)	-0.009(4)
C(8)	0.6408(9)	0.0805(8)	0.9686(4)	0.049(4)	0.066(4)	0.050(3)	0.004(4)	-0.012(3)	-0.002(4)
C(9)	0.2496(8)	0.2302(6)	0.7180(3)	0.044(3)	0.060(3)	0.037(2)	0.008(3)	-0.004(3)	0.015(4)
C(10)	0.2302(9)	0.3440(5)	0.7754(4)	0.052(4)	0.046(3)	0.053(3)	0.004(3)	0.013(3)	0.019(3)
C(11)	0.3752(9)	0.3474(5)	0.8199(3)	0.072(4)	0.031(3)	0.042(3)	-0.006(3)	0.017(3)	-0.015(3)
C(12)	0.4981(7)	0.2346(6)	0.7958(3)	0.036(3)	0.053(3)	0.031(2)	-0.003(2)	0.000(2)	-0.003(3)
C(13)	0.4533(7)	0.2303(6)	0.7069(3)	0.043(3)	0.041(3)	0.033(2)	0.007(2)	0.000(2)	-0.002(3)
C(14)	0.5581(7)	0.2262(6)	0.6837(3)	0.050(3)	0.037(3)	0.037(2)	0.007(2)	0.007(2)	0.004(3)
C(15)	0.7566(9)	0.2245(8)	0.6484(4)	0.050(3)	0.066(4)	0.040(3)	0.001(3)	-0.013(3)	0.006(4)
C(16)	0.4834(10)	0.2194(9)	0.5593(3)	0.063(4)	0.074(5)	0.036(3)	0.003(3)	0.003(3)	0.008(4)
H(1)	0.472(6)	0.038(4)	0.811(3)	0.024(13)					
H(2)	0.229(9)	0.009(5)	0.734(3)	0.061(16)					
H(3)	-0.035(8)	0.075(6)	0.814(3)	0.061(17)					
H(4)	0.065(6)	0.093(5)	0.947(3)	0.030(12)					
H(71)	0.418(11)	0.145(7)	1.091(4)	0.099(26)					
H(72)	0.400(9)	-0.016(7)	1.084(4)	0.079(21)					
H(73)	0.216(10)	0.079(7)	1.059(4)	0.089(23)					
H(81)	0.688(11)	0.012(8)	0.998(4)	0.097(29)					
H(82)	0.707(11)	0.150(7)	0.995(4)	0.108(28)					
H(83)	0.700(11)	0.057(8)	0.917(5)	0.122(32)					
H(9)	0.176(8)	0.225(6)	0.674(3)	0.065(18)					
H(10)	0.123(6)	0.393(4)	0.782(2)	0.025(11)					
H(11)	0.391(7)	0.398(5)	0.863(3)	0.038(13)					
H(12)	0.623(5)	0.239(4)	0.809(2)	0.009(9)					
H(151)	0.802(8)	0.239(6)	0.696(3)	0.052(17)					
H(152)	0.818(11)	0.151(8)	0.624(5)	0.114(31)					
H(153)	0.814(8)	0.291(5)	0.613(3)	0.053(18)					
H(161)	0.531(9)	0.129(7)	0.532(4)	0.083(23)					
H(162)	0.543(11)	0.304(7)	0.523(5)	0.109(29)					
H(163)	0.348(7)	0.226(5)	0.558(3)	0.039(14)					

Tab. 10. Bindungslängen von 11

Atome	Abstand (pm)	Atome	Abstand (pm)
C(1)-C(2)	155.9(7)	C(6)-C(8)	149.8(8)
C(1)-C(5)	153.3(7)	C(9)-C(10)	150.2(8)
C(1)-C(12)	155.8(8)	C(9)-C(13)	151.6(8)
C(2)-C(3)	150.2(8)	C(10)-C(11)	130.4(8)
C(2)-C(9)	157.3(8)	C(11)-C(12)	151.0(8)
C(3)-C(4)	133.3(8)	C(12)-C(13)	152.2(6)
C(4)-C(5)	143.3(7)	C(13)-C(14)	131.0(6)
C(5)-C(6)	131.8(7)	C(14)-C(15)	146.8(8)
C(6)-C(7)	151.2(7)	C(14)-C(16)	151.7(8)

hängige signifikante Reflexe bis $\Theta = 25^\circ$, abschließender Übereinstimmungsfaktor $R = 0.065$ [H-Atomlagen wurden nicht bestimmt]).

Die Koordinaten und Temperaturfaktoren der Atome sowie die Bindungslängen sind in den Tab. 7 und 8 aufgeführt. Eine Darstellung des Moleküls zeigt Abb. 4.

Die Dimerisierung der beiden Fulvene zum Ligandensystem erfolgt durch Knüpfung einer C–C- σ -Bindung [C(8)–C(10)] zwischen dem exocyclischen C-Atom des einen Fulvens zum C-Atom 2 des zweiten Fulvens. Damit erfolgt hier die Ausbildung der C–C-Bindung nicht wie bei allen anderen Komplexen mit dimerem Fulven als Liganden von C_{exo} zu C-1^{5,11,16}.

Die $\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Gruppe ist unsymmetrisch an den Cyclopentadienylring gebunden (Abstand 199 pm von der Ringebene). Noch unsymmetrischer ist das η^3 -Allylsystem koordiniert (Mo–C(9) 230 pm; Mo–C(13) 227 pm; Mo–C(14) 241 pm). Die Bindung zum exocyclischen C-Atom ist hier besonders lang. Entsprechend verschieden sind auch die C–C-Abstände im Allylsystem (C(9)–C(13) 144 pm; C(13)–C(14) 139 pm). Cyclopentadienylring und Allylsystem bilden miteinander einen Winkel von 48° .

e) Dimeres Dimethylfulven (11)

Einkristalle wurden durch Abkühlen einer Hexanlösung erhalten. Kristalldaten: $\text{C}_{16}\text{H}_{20}$, rhombisch, Raumgruppe: $P2_12_12_1$, $a = 738.5(6)$, $b = 1008.0(3)$, $c = 1671.4(7)$ pm, $V = 1244 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{romt}} = 1.13$ gcm⁻³. Vermessen wurde ein Kristall der Größe $(0.4 \times 0.3 \times 0.2)$ mm³ wie unter a) beschrieben (985 symmetrieunabhängige signifikante Reflexe bis $\Theta = 28^\circ$, abschließender Übereinstimmungsfaktor $R = 0.057$ [H-Atome isotrop, alle anderen Atome anisotrop]).

Die Koordinaten und Temperaturfaktoren der Atome sowie die Bindungslängen sind in den Tab. 9 und 10 aufgeführt. Eine Darstellung des Moleküls zeigt Abb. 5.

Die Dimerisierung des Dimethylfulvens erfolgt wie bei Cyclopentadien. Es bildet sich also die *endo*-Form. Alle Abstände und Winkel zeigen die üblichen Werte.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und N_2 -gesättigt.

IR-Spektren: Gitterspektrometer PE 325 Perkin-Elmer. – NMR-Spektren: Bruker WH 90 bzw. WH 270.

Fulven (**1a**) wurde nach Lit.¹⁸), 6,6-Bis(methylthio)fulven (**1d**) nach Lit.¹⁹) erhalten. (Diethylfulven)₂Fe(CO)₂ (**7**) wurde nach Lit.¹¹) synthetisiert.

Dimeres Dimethylfulven (5,10-Diisopropylidetricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3,8-dien) (**11**) wurde nach Lit.³) erhalten und zur Reinigung aus Hexan umkristallisiert.

1. Umsetzung von unsubstuiertem Fulven (**1a**) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$: 1.0 ml (11.5 mmol) Fulven werden in 125 ml Tetrahydrofuran gelöst und unter starkem Rühren 8.4 g (23 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ suspendiert. Nach kurzer Zeit färbt sich der Ansatz dunkelrot. Nach 3 h werden Lösungsmittel und entstandenes $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ohne Erwärmen i. Vak. abgezogen. Den dunkelroten öligen Rückstand nimmt man in 40 ml Hexan/Toluol (1:1) auf und chromatographiert an Kieselgel (6 cm \varnothing , 25 cm). Mit Hexan eluieren eine gelbe Zone, die sich rasch unter Abscheidung brauner Flocken zersetzt [(Ful-

ven) $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$?], wenig grünes $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, rotes (Fulven) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (**2**) und gelbes (Fulven) $_2\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ (**3a**). Mit Toluol/Hexan (1:1) wird anschließend dunkelrotes **4**⁸⁾ von der Säule gewaschen. Die Substanzen werden aus Hexan umkristallisiert.

a) *Hexacarbonyl- μ -(fulven)-dieisen(Fe-Fe)*, (Fulven) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (**2**): Ausb. 350 mg (12%); identisch mit dem in Lit.^{6,7)} beschriebenen Produkt. – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 75.6(\text{C-1,4})$, $84.2(\text{C-2,3})$, $94.5(\text{C-5})$, $-3.1(\text{C-6})$, $212.8(\text{CO})$.

b) *Pentacarbonyl- μ -[5-(1-5- η -2,4-cyclopentadien-1,1-diylmethyl)-1-4- η -1,3-cyclopentadien-1-ylmethyl]dieisen*, (Fulven) $_2\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ (**3a**): Ausb. 20 mg (0.9%); gelbe bis hellbraune Kristalle, gut löslich in Hexan, Toluol, Chloroform, Aceton. – IR [Hexan; $\nu(\text{CO})$]: 2039, 2007, 1970, 1957 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.00$, 1.09 (12-H, AB, $J = 10.7$ Hz); 2.45 (m, 6-H); 2.68 (m, 7-H); 3.14 (m, 8-H); 4.22, 4.32, 4.60, 4.97 (je m, 1-4-H); 5.17, 5.28 (je m, 9, 10-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Fe}_2\text{O}_5$ (408.0) Ber. C 50.05 H 2.96 Fe 27.38 Gef. C 50.91 H 3.08 Fe 26.63

2. *Umsetzung von 6,6-Bis(methylthio)fulven (1d) mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$* : 7.9 g (26 mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ werden in 250 ml Pentan suspendiert. Nach Zugabe von 3 ml (21 mmol) **1d** wird 2 h unter Rückfluß gekocht. Vom Ungelösten wird noch in der Wärme dekantiert und die Lösung auf -35°C abgekühlt. Dabei werden 0.7 g braunrote Kristalle erhalten. Die Substanz wird bei Raumtemp. mit 100 ml Pentan extrahiert und bei -35°C zur Kristallisation gebracht. Dabei wird **9** in gelben, prismatischen Kristallen erhalten. Erneute Extraktion der Rohsubstanz mit Pentan und Abkühlen der Lösung liefert neben gelbem **9** auch **10** in Form von plättchenförmigen, roten Kristallen. **9** und **10** zersetzen sich in Lösung bei Raumtemperatur innerhalb einiger Stunden.

a) *[5-Bis(methylthio)methylen]-4-[(1-5- η 2,4-cyclopentadien-1,1-diyl)bis(methylthio)methyl]-2-cyclopenten-1-yl]tricarbonylmolybdän*, $(\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{S}_4)\text{Mo}(\text{CO})_3$ (**9**): Ausb. 120 mg (2.2%), Schmp. 71°C (Zers.). – IR [Hexan; $\nu(\text{CO})$]: 2014, 1940, 1934 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.11$, 2.19, 2.21, 2.27 (je s, SCH_3); 4.22 (d), 4.80–5.36 (6 m); 6.42 (m).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{MoO}_3\text{S}_4$ (520.6) Ber. C 43.84 H 3.87 S 24.64 Gef. C 43.86 H 3.92 S 24.52

b) *Dicarbonyl-[3-[(1-5- η -2,4-cyclopentadien-1,1-diyl)bis(methylthio)methyl]-1,2- η -1,4-cyclopentadien-1-yl]bis(methylthio)methyl]molybdän*, $(\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{S}_4)\text{Mo}(\text{CO})_2$ (**10**): Ausb. 10 mg (<1%), Schmp. 134°C (Zers.). – IR [Hexan; $\nu(\text{CO})$]: 1877, 1899 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.95$, 2.15, 2.27, 2.33 (je s, SCH_3); 4.15–4.31 (2m); 4.44–4.59 (2m); 5.50 (m); 6.10–6.22 (2m); 7.06 (m).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{MoO}_2\text{S}_4$ (492.6) Ber. C 43.89 H 4.09 S 26.04 Gef. C 43.94 H 4.01 S 25.77

- 1) XIX. Mittell.: F. Edelmann und U. Behrens, J. Organomet. Chem., im Druck (1982).
- 2) N. E. Schore und B. E. LaBelle, J. Org. Chem. **46**, 2306 (1981); M. Slongo, P. Kronig und M. Neuenschwander, Makromol. Chem. **180**, 259 (1979); N. Hao, J. F. Sawyer, B. G. Sayer und K. J. McGlinchey, J. Am. Chem. Soc. **101**, 2203 (1979).
- 3) J. Thiele und H. Balhorn, Liebigs Ann. Chem. **348**, 1 (1906).
- 4) E. Weiss und W. Hübel, Chem. Ber. **95**, 1186 (1962).
- 5) Siehe auch F. Edelmann, D. Wormsbächer und U. Behrens, Chem. Ber. **113**, 3120 (1980).
- 6) E. Weiss, W. Hübel und R. Merenyi, Chem. Ber. **95**, 1155 (1962); J. Meunier-Piret, P. Piret und M. van Meerse, Acta Crystallogr. **19**, 85 (1965).
- 7) R. M. Moriarty, K. N. Chen und J. L. Flippen, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6489 (1973); R. Aumann und H. Wörmann, Chem. Ber. **112**, 1233 (1979).
- 8) L. T. Reynolds und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. **9**, 86 (1959).
- 9) P. A. Straub, D. Meuche und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **49**, 517 (1966).
- 10) R. C. Kerber und D. J. Ehntholt, Synthesis **1970**, 449.

- 11) U. Behrens und E. Weiss, J. Organomet. Chem. **96**, 399 (1975).
- 12) Für diese Verbindung wird in Lit.^{4,11)} eine falsche Struktur postuliert. **6a** ist analog **6b** gebaut, da beide Verbindungen ähnliche ¹H-NMR-Spektren liefern. Von **6b** wurde von uns die Struktur röntgenographisch bestimmt [U. Behrens, D. Karnatz und E. Weiss, J. Organomet. Chem. **117**, 171 (1976)].
- 13) F. Edelmann und U. Behrens, J. Organomet. Chem. **134**, 31 (1977); M. Djazayeri Moghaddas, Dissertation, Univ. München 1975.
- 14) G. Sheldrick, SHEL-X, Cambridge 1975.
- 15) A. Immirzi, J. Organomet. Chem. **76**, 65 (1974).
- 16) U. Behrens und E. Weiss, J. Organomet. Chem. **96**, 435 (1975); U. Behrens, D. Karnatz und E. Weiss, ebenda **177**, 171 (1976).
- 17) siehe z. B. M. J. Bennett und R. Mason, Proc. Chem. Soc., London **1963**, 273.
- 18) M. Neuenschwander und R. Iseli, Helv. Chim. Acta **60**, 1061 (1977).
- 19) R. Gompper und E. Kutter, Chem. Ber. **98**, 2825 (1965); K. Hartke, E. Schmidt, M. Castillo und J. Bartulin, ebenda **99**, 3268 (1966).
- 20) B. Uebersax, M. Neuenschwander und H. P. Kellerhals, Helv. Chim. Acta **65**, 74 (1982).

[20/82]