

# Tetra-*tert*-butylpentafulvalen als Ligand in Zweikern-Carbonylkomplexen von Chrom, Molybdän, Wolfram und Eisen

Peter Jutzi\* und Jörg Schnittger

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,  
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

Eingegangen am 9. November 1988

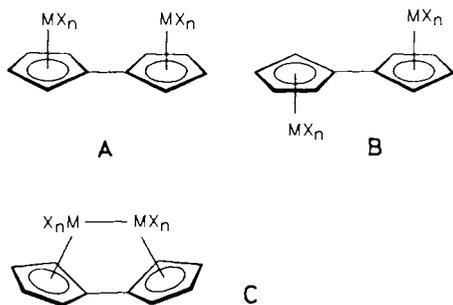
**Keywords:** Fulvalene complexes / Group 6 fulvalene complexes / Metal–metal interactions /  
Pentafulvalene, tetra-*tert*-butyl-

Reaktion von 1,1',3,3'-Tetra-*tert*-butyl-5,5'-dihydropentafulvalen (**1**) mit  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  bzw. mit  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ), führt zu den Zweikernkomplexen  $(\eta^5\text{:}\eta^5\text{-}t\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4)(\text{CO})_6\text{M}_2$  (**2–4**). Umsetzung von **1** mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  liefert den Komplex  $(\eta^5\text{:}\eta^5\text{-}t\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4)(\text{CO})_4\text{Fe}_2$  (**5**). Durch Reaktion äquimolarer Mengen  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und **1** erhält man neben den Komplexen **3** und **5** die heterodimetallische Verbindung  $(\eta^5\text{:}\eta^5\text{-}t\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4)(\text{CO})_5\text{FeMo}$  (**6**) mit Molybdän–Eisen-Bindung.

## Tetra-*tert*-butylpentafulvalene as Ligand in Dinuclear Carbonyl Complexes of Chromium, Molybdenum, Tungsten, and Iron

Reaction of 1,1',3,3'-Tetra-*tert*-butyl-5,5'-dihydropentafulvalene (**1**) with  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  or with  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ) affords the dinuclear complexes  $(\eta^5\text{:}\eta^5\text{-}t\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4)(\text{CO})_6\text{M}_2$  (**2–4**). Treatment of **1** with  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  leads to the complex  $(\eta^5\text{:}\eta^5\text{-}t\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4)(\text{CO})_4\text{Fe}_2$  (**5**). By reaction of equimolar amounts of  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , and **1** the heterodinuclear compound  $(\eta^5\text{:}\eta^5\text{-}t\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4)(\text{CO})_5\text{FeMo}$  (**6**) is obtained together with the complexes **3** and **5**.

In den letzten Jahren hat Pentafulvalen als Brückenligand in der metallorganischen Komplexchemie eine erhebliche Bedeutung erlangt<sup>1–9</sup>. Verbindungen der Strukturtypen **A**, **B** und **C** sind dargestellt worden. Alle drei Verbindungsklassen zeichnen sich dadurch aus, daß die jeweiligen Metallzentren elektronisch miteinander wechselwirken können. In jedem Fall kann dies über das planare oder annähernd planare  $\pi$ -System des Fulvalenliganden geschehen, in **A** und **C** darüber hinaus auch über unterschiedlich starke Metall-Metall-Kontakte. So wird es verständlich, daß Fulvalenkomplexe als Modellspezies für die Katalyse an Metalloberflächen (Typ **A**, **C**) und als Bausteine für leitfähige Polymere (Typ **A**, **B**) betrachtet werden<sup>9</sup>.



fulvalen nicht in Substanz faßbar ist und selbst bei tiefer Temperatur zur Polymerisation neigt, weshalb der Darstellung von Komplexen mit diesem Substrat gewisse Grenzen gesetzt sind.

Bei dem in der Arbeitsgruppe von Hafner erstmals dargestellten 1,1',3,3'-Tetra-*tert*-butyl-5,5'-dihydropentafulvalen<sup>11</sup> (**1**) beobachtet man dagegen keine Polymerisation. So kann man selbst nach zweitägiger thermischer Belastung bis auf 200 °C **1** quantitativ zurückgewinnen. Diese vergleichsweise wesentlich größere thermische Stabilität sollte sich bei der Synthese von Metallkomplexen günstig auswirken. Ein weiterer Vorteil dieses Substrates ist darin zu sehen, daß nach Modellbetrachtungen die für die Komplexe des Typs **A** und **B** gewünschten Konformationen mit planarer  $\text{C}_{10}$ -Einheit durch die *tert*-Butylgruppen erzwungen werden. Schließlich sollte sich auch der induktive Effekt von vier *tert*-Butylgruppen auf die Stabilität und/oder Reaktivität positiv auswirken. Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über die Synthese der ersten Metall-Komplexe mit tetra-*tert*-butylsubstituiertem Pentafulvalen als Komplexligand.

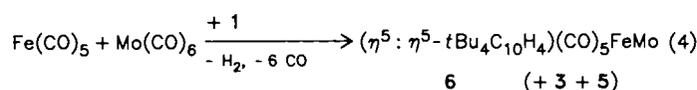
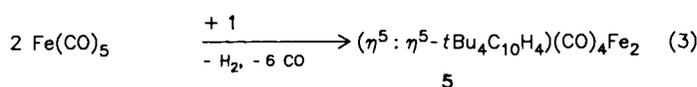
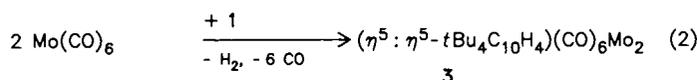
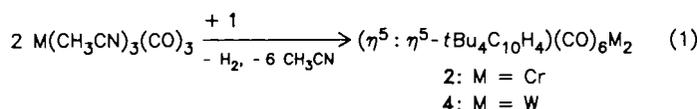
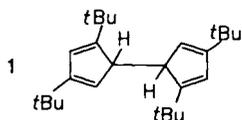
## Darstellung der Komplexe

Setzt man das Dihydropentafulvalen **1** mit Tris(acetonitril)tricarbonylchrom<sup>12</sup> in siedendem Dimethoxyethan um, so bildet sich unter Abspaltung von Wasserstoff und Acetonitril der Zweikernkomplex  $(\eta^5\text{:}\eta^5\text{-}t\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4)(\text{CO})_6\text{Cr}_2$  (**2**), der nach Aufarbeitung in Form eines grünbraunen Pulvers anfällt (siehe Gleichung 1). Analog erhält man den rotvioletten, kristallinen Wolframkomplex  $(\eta^5\text{:}\eta^5\text{-}t\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4)(\text{CO})_6\text{W}_2$  (**4**) durch Umsetzung von **1** mit Tris(acetonitril)tricarbonylwolfram<sup>12</sup> in Decalin bei 130 °C (Gleichung 1). Zur Synthese des Molybdän-Komplexes  $(\eta^5\text{:}\eta^5\text{-}t\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4)(\text{CO})_6\text{Mo}_2$  (**3**) wird **1** mit Hexacarbonylmolybdän in siedenden

Zur Synthese von Pentafulvalen-Komplexen sind mehrere Verfahren bekannt<sup>1–9</sup>. Jedoch nur in einem Fall ist bisher das von Döring und Matzner erstmals beschriebene 5,5'-Dihydropentafulvalen<sup>10</sup> direkt mit Metallcarbonylen umgesetzt worden: Vollhardt und Weidman haben durch Reaktion mit Carbonylen der 6., 7. und 8. Nebengruppe homo- und heterodimetallische Spezies der allgemeinen Zusammensetzung  $(\eta^5\text{:}\eta^5\text{-}t\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4)(\text{CO})_n\text{M}_2$  synthetisiert<sup>11</sup>. Nachteilig an diesem Verfahren jedoch ist, daß 5,5'-Dihydropenta-

dem Dimethoxyethan zur Reaktion gebracht (Gleichung 2). Der Komplex **3** fällt in Form tiefroter Kristalle an. Es ist nicht gelungen, die Komplexe **2** und **4** aus dem jeweiligen Hexacarbonylmetall herzustellen.

Schema 1. Zur Synthese der Zweikernkomplexe **2–6**



Die Umsetzung von **1** mit Pentacarbonylisen in siedendem Dimethoxyethan oder Methylcyclohexan liefert den Zweikernkomplex  $(\eta^5: \eta^5\text{-}t\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4)(\text{CO})_4\text{Fe}_2$  (**5**), welcher in Form tiefroter Kuben anfällt (Gleichung 3).

Vollhardt und Weidman hatten sich vergeblich bemüht, die analoge Verbindung  $(\eta^5: \eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\text{CO})_4\text{Fe}_2$  aus  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und 5,5'-Dihydropentafulvalen<sup>11)</sup> darzustellen<sup>11)</sup>. Die Autoren sehen den Grund ihres Mißerfolgs in der Tatsache, daß eine aufgrund der vergleichsweise kurzen Fe–Fe-Bindung notwendige starke Abwinkelung des Fulvalen-Gerüsts das Molekül insgesamt zu sehr destabilisiert. Durch die erfolgreiche Synthese von **5** wird dieses Argument widerlegt.

Setzt man äquivalente Mengen  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und **1** in siedendem Dimethoxyethan miteinander um, so kann man durch fraktionierende Kristallisation neben den Zweikernkomplexen **3** und **5** auch die in Form eines braunen Pulvers anfallende heterodimetallische Verbindung  $(\eta^5: \eta^5\text{-}t\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4)(\text{CO})_5\text{FeMo}$  (**6**) mit Eisen–Molybdän-Bindung isolieren (Gleichung 4).

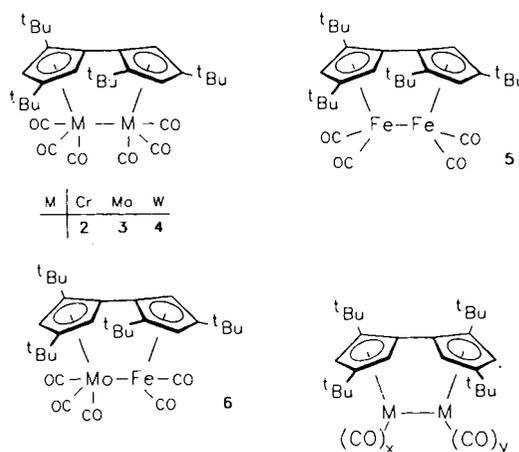
Alle Komplexe **2–6** sind luftstabil und mit Ausnahme von **2** (wird unter Lichtausschluß hergestellt) auch lichtunempfindlich. Auffällig, aber in Einklang mit den vergleichbaren, von Vollhardt und Weidman dargestellten Komplexen des unsubstituierten Fulvalens, sind die hohen Schmelzpunkte der Verbindungen.

Die Rohausbeuten bei den Reaktionen nach Gleichung (1)–(4) liegen bei etwa 40% und sind bisher nicht optimiert worden. Längeres Erwärmen der Reaktionsmischungen zum Zweck der Ausbeutesteigerung geht jedoch mit langsamer Zersetzung der gewünschten Produkte einher. Offensichtlich wird die Reaktion der jeweiligen Metallcarbonyl-Substrate mit dem Dihydropentafulvalen **1** durch die raumerfüllenden

*tert*-Butylgruppen erschwert. Ein Nachweis von intermediär zwangsläufig entstehenden Metallhydrid-Spezies ist nicht gelungen.

Die in Schema 2 vorgeschlagenen Strukturen von **2–6** lassen sich anhand der bisher verfügbaren spektroskopischen Daten nicht beweisen. Es wird eine Anordnung des Tetra-*tert*-butylpentafulvalen-Liganden angenommen, bei welcher die *tert*-Butylsubstituenten sich jeweils in 1,3-Stellung befinden. Im freien, nicht komplexgebundenen Tetra-*tert*-butylfulvalen konnte diese Anordnung durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden. In der Strukturalternative **7** befinden sich zwei der vier *tert*-Butylgruppen in der sterisch ungünstigeren *o,o'*-Position.

Schema 2. Struktur der Tetra-*tert*-butylpentafulvalen-Komplexe **2–7**



In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe **2–5** beobachtet man wie erwartet zwei Singulets für die Protonen der chemisch nicht äquivalenten *tert*-Butylgruppen. Die Ringprotonen in 2- und 4-Stellung liefern jeweils Dubletts im Bereich zwischen 3.14 und 5.63 ppm mit <sup>4</sup>J(HH)-Kopplungen von ca. 2.5 Hz. Die Unterschiede ( $\Delta\delta$ ) in den chemischen Verschiebungen dieser Protonen sind markant ( $\Delta\delta$  Werte zwischen 0.95 ppm in **4** und 2.05 ppm in **5**). Sie können eine variierende Abwinkelung der Fulvalen-Einheit widerspiegeln, die durch unterschiedlich lange Metall–Metall-Bindungen ausgelöst wird. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des heterodimetallischen Komplexes **6** findet man erwartungsgemäß vier Signale für die *tert*-Butylgruppen sowie vier Dubletts im Bereich von 3.11–5.69 ppm für die Ringprotonen.

In den IR-Spektren beobachtet man im  $\nu\text{CO}$ -Bereich Absorptionen zwischen 1878 und 2003  $\text{cm}^{-1}$ , was auf endständige Carbonylliganden hinweist. Die Anzahl der Banden (jeweils drei für **2–4**, zwei für **5** und vier für **6**) ist identisch mit derjenigen bei den strukturell vergleichbaren Zweikernkomplexen von Vollhardt und Weidman<sup>11)</sup>.

Untersuchungen zur Synthese weiterer Komplexe mit dem Tetra-*tert*-butylpentafulvalen-Liganden sowie zur Chemie der hier beschriebenen Verbindungen sind in Arbeit.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgasschutz (nachgereinigter Stickstoff bzw. Argon) durchgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet.

Schmelzpunkte: Büchi-510-Schmelzpunktbestimmungsapparatur; Probe in abgeschmolzener Kapillare. —  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker AM 300 (300.1 MHz). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker AM 300 (75.4 MHz). — IR-Spektren: Mattson Polaris FTIR/Atari 1040 ST. — Massenspektren: Varian 311 A (70 eV, 300- $\mu\text{A}$ -Emission); es sind nur charakteristische Fragmente angegeben. — CHN-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.

*1,1',3,3'*-Tetra-*tert*-butyl-5,5'-dihydropentafulvalen (**1**)<sup>11)</sup>, ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> und ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )<sub>3</sub>W(CO)<sub>3</sub><sup>12)</sup> wurden nach Literatur-Verfahren dargestellt.

Hexacarbonyl- $\mu$ -(*1,1',3,3'*-tetra-*tert*-butyl-5,5'-pentafulvalen)-dichrom(Cr—Cr) (**2**): Man löst 1.60 g (5.0 mmol) **1** in 40 ml 1,2-Dimethoxyethan, versetzt sodann mit 2.90 g (11.0 mmol, 10% Überschuß) ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> und erhitzt 24 h unter Rückfluß und unter Lichtausschluß. Man entfernt das Solvens i. Vak., nimmt den Rückstand in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf und zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird eingengt und das Produkt bei  $-80^\circ\text{C}$  ausgefällt; **2** wird in Form eines grünbraunen Pulvers erhalten. Ausb. 0.56 g (18%), Schmp. 202–204°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ext. TMS):  $\delta = 0.99, 1.35$  (2 s, 2  $\times$  18H, 2  $\times$  2 *t*Bu), 4.04, 5.23 [2 d,  $^4J(\text{HH}) = 2.4$  Hz, 2  $\times$  2H]. — IR (CsI-Preßling):  $\tilde{\nu} = 1996$   $\text{cm}^{-1}$ , 1942, 1908 (CO). — MS (*m/z* [rel. Int.]):  $\text{M}^+ 624$  [12.3],  $\text{M}^+ - 3\text{CO}$  540 [56.2],  $\text{M}^+ - 4\text{CO}$  512 [52.2],  $\text{M}^+ - 5\text{CO}$  484 [100.0],  $\text{M}^+ - 6\text{CO}$  456 [9.6], *t*Bu<sub>4</sub>C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>Cr<sup>+</sup> 404 [33.8], CMe<sub>3</sub> 57 [67.1].

C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (624.7) Ber. C 61.53 H 6.45  
Gef. C 62.08 H 6.25

Hexacarbonyl- $\mu$ -(*1,1',3,3'*-tetra-*tert*-butyl-5,5'-pentafulvalen)-dimolybdän(Mo—Mo) (**3**): Eine Lösung von 2.60 g (7.3 mmol) **1**, 5.30 g (20.0 mmol, 35% Überschuß) Mo(CO)<sub>6</sub> und 40 ml 1,2-Dimethoxyethan wird 2 d unter Rückfluß erhitzt. Anschließend entfernt man das Solvens i. Vak., nimmt den Rückstand in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf und zentrifugiert. Die überstehende braunrote Lösung wird einer Flash-Chromatographie an Kieselgel/ $\text{CCl}_4$  unterworfen, wobei die rotbraune Phase aufgefangen wird. Das Eluat wird eingengt und zur Kristallisation gebracht. Man erhält **3** in Form tiefroter Kristalle. Ausb. 0.50 g (11.5%), Schmp. 259°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ext. TMS):  $\delta = 1.03, 1.34$  (2 s, 2  $\times$  18H, 2  $\times$  2 *t*Bu), 4.10, 5.63 [2 d,  $^4J(\text{HH}) = 2.5$  Hz, 2  $\times$  2H]. —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ext. TMS):  $\delta = 31.05, 33.02$  (CMe<sub>3</sub>), 31.70, 34.53 (CMe<sub>3</sub>), 87.88, 89.47, 90.75, 116.51, 118.91 (C<sub>Ring</sub>), 224.07, 227.90, 234.62 (CO). — IR (CsI-Preßling):  $\tilde{\nu} = 2003$   $\text{cm}^{-1}$ , 1951, 1910 (CO). — MS (*m/z* [rel. Int.]):  $\text{M}^+ 710$  [13.8],  $\text{M}^+ - 2\text{CO}$  654 [11.6],  $\text{M}^+ - 3\text{CO}$  626 [36.8],  $\text{M}^+ - 4\text{CO}$  598 [68.6],  $\text{M}^+ - 5\text{CO}$  570 [10.3],  $\text{M}^+ - 6\text{CO}$  542 [28.0], CMe<sub>3</sub> 57 [100.0].

C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (710.7) Ber. C 53.94 H 5.65  
Gef. C 54.59 H 6.18

Hexacarbonyl- $\mu$ -(*1,1',3,3'*-tetra-*tert*-butyl-5,5'-pentafulvalen)-dichrom(W—W) (**4**): Man rührt ein Gemisch aus 1.78 g (5.0 mmol) **1** und 3.90 g (10.0 mmol) ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )<sub>3</sub>W(CO)<sub>3</sub> in 30 ml Decalin 24 h bei 130°C; die erst gelbe Suspension wird dabei zunächst grün, anschließend braunschwarz. Sodann wird das Lösungsmittel i. Vak. bei ca. 50°C entfernt und der Rückstand in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Man zentrifugiert, trennt die überstehende rotviolette Lösung ab und wäscht den unlöslichen Rückstand zweimal mit je 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die vereinigten und eingengten organischen Phasen

werden einer Flash-Chromatographie an Kieselgel/ $\text{CCl}_4$  unterworfen. Das Eluat der rotvioletten Zone wird aufgefangen, eingengt und bei  $-80^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gebracht. Ausb. 0.32 g (7.2%), Schmp. 279–281°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ext. TMS):  $\delta = 1.07, 1.41$  (2 s, 2  $\times$  18H, 2  $\times$  2 *t*Bu), 4.47, 5.42 [2 d,  $^4J(\text{HH}) = 2.5$  Hz, 2  $\times$  2H]. —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ext. TMS):  $\delta = 31.48, 33.36$  (CMe<sub>3</sub>), 31.63, 34.53 (CMe<sub>3</sub>), 84.57, 88.28, 97.00, 116.49, 118.36 (C<sub>Ring</sub>), 213.23, 215.71, 223.24 (CO). — IR (CsI-Preßling):  $\tilde{\nu} = 1999$   $\text{cm}^{-1}$ , 1948, 1905 (CO). — MS (*m/z* [rel. Int.]):  $\text{M}^+ 888$  [11.8],  $\text{M}^+ - 2\text{CO}$  832 [32.5],  $\text{M}^+ - 3\text{CO}$  804 [3.2],  $\text{M}^+ - 4\text{CO}$  776 [3.8],  $\text{M}^+ - 5\text{CO}$  748 [19.8], CMe<sub>3</sub> 57 [100.0].

C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>W<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (888.4) Ber. C 43.26 H 4.54  
Gef. C 43.86 H 4.82

Tetracarbonyl- $\mu$ -(*1,1',3,3'*-tetra-*tert*-butyl-5,5'-pentafulvalen)-diseisen(Fe—Fe) (**5**): Eine Lösung aus 0.71 g (2.0 mmol) **1** in 40 ml Methylcyclohexan und 0.80 g (4.0 mmol) Pentacarbonylisen wird 48 h unter Rückfluß erhitzt, wobei eine Farbvertiefung von gelb nach dunkelrot auftritt. Man zentrifugiert vom schwarzen Rückstand, wäscht diesen mehrmals mit Toluol nach und vereinigt die organischen Medien. Nach Entfernen der Solventien i. Vak. wird der zähflüssige rote Rückstand in ca. 2 ml Hexan aufgenommen, wobei sich rote Kristalle bilden. Man erwärmt, fügt 0.5 ml Dichlormethan hinzu, um die Kristalle zu lösen, und kühlt langsam auf  $-80^\circ\text{C}$ . Nach einigen Wochen kann **5** in Form rotvioletter Kuben isoliert werden. Ausb. 0.25 g (22%), Schmp. 194–196°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ext. TMS):  $\delta = 1.14, 1.35$  (2 s, 2  $\times$  18H, 2  $\times$  2 *t*Bu), 3.14, 5.18 [2 d,  $^4J(\text{HH}) = 2.2$  Hz, 2  $\times$  2H]. — IR (CsI-Preßling):  $\tilde{\nu} = 1993$   $\text{cm}^{-1}$ , 1941 (CO). — MS (*m/z* [rel. Int.]):  $\text{M}^+ 576$  [22.8],  $\text{M}^+ - 2\text{CO}$  520 [100.0],  $\text{M}^+ - 3\text{CO}$  492 [24.3],  $\text{M}^+ - 3\text{CO} - (\text{Me}_3\text{C})_2\text{C}_2\text{H}_2$  232 [20.1].

C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (576.2) Ber. C 62.52 H 7.00  
Gef. C 62.17 H 7.25

Tricarbonyl(dicarbonylisen)- $\mu$ -(*1,1',3,3'*-tetra-*tert*-butyl-5,5'-pentafulvalen)molybdän(Fe—Mo) (**6**): Man erhitzt ein Gemisch aus 1.78 g (5.0 mmol) **1**, 1.26 g (5.0 mmol) Mo(CO)<sub>6</sub> und 0.93 g (5.0 mmol) Fe(CO)<sub>5</sub> in 40 ml Dimethoxyethan 4 d unter Rückfluß. Das Solvens sowie nicht umgesetztes Fe(CO)<sub>5</sub> werden sodann i. Vak. entfernt; überschüssiges Mo(CO)<sub>6</sub> wird durch Sublimation im Hochvak. bei 40°C abgetrennt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und zentrifugiert. Man trennt die überstehende rote Lösung ab, wäscht den Rückstand zweimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und vereinigt die organischen Phasen. Nach Einengen erhält man durch fraktionierende Kristallisation zunächst 0.50 g (14%) **4**, dann 0.35 g (11%) **6**. Zuletzt isoliert man 0.49 g (17%) **5**.

**6**: Schmp. 107°C (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ext. TMS):  $\delta = 1.06, 1.16, 1.29, 1.41$  (4 s, 4  $\times$  9H, 4  $\times$  *t*Bu), 3.11, 4.06, 5.05, 5.69 [4 d,  $^4J(\text{HH}) = 2.1$  Hz, 4  $\times$  1H]. — IR (CsI-Preßling):  $\tilde{\nu} = 1995$   $\text{cm}^{-1}$ , 1951, 1937, 1878 (CO). — MS (*m/z* [rel. Int.]):  $\text{M}^+ 644$  [16.4],  $\text{M}^+ - 2\text{CO}$  588 [77.1],  $\text{M}^+ - 3\text{CO}$  560 [37.4],  $\text{M}^+ - 4\text{CO}$  532 [14.7],  $\text{M}^+ - 5\text{CO}$  504 [42.2].

C<sub>31</sub>H<sub>40</sub>FeMoO<sub>5</sub> (644.2) Ber. C 57.86 H 6.27  
Gef. C 58.02 H 6.39

### CAS-Registry-Nummern

**1**: 118657-79-7 / **2**: 118657-74-2 / **3**: 118657-75-3 / **4**: 118657-76-4 / **5**: 118657-77-5 / **6**: 118657-78-6 / Cr( $\text{CH}_3\text{CN}$ )<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>: 16800-46-7 / Mo(CO)<sub>6</sub>: 13939-06-5 / W( $\text{CH}_3\text{CN}$ )<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>: 16800-47-8 / Fe(CO)<sub>5</sub>: 13463-40-6

<sup>11)</sup> K. P. C. Vollhardt, T. W. Weidman, *Organometallics* **3** (1984) 82, und dort zitierte Literatur.

<sup>12)</sup> J. S. Drage, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* **5** (1986) 280.

- <sup>3)</sup> J. C. Smart, C. J. Curtis, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 1788.
- <sup>4)</sup> N. G. Connelly, A. R. Lucy, J. D. Payne, A. M. R. Galas, W. E. Geiger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1879.
- <sup>5)</sup> W. A. Herrmann, D. Andrejewski, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **319** (1987) 183.
- <sup>6)</sup> M. A. Huffman, D. A. Newman, M. Tilset, W. B. Tolman, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* **5** (1986) 1926.
- <sup>7)</sup> T. V. Ashworth, T. Cuenca Agreda, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **98** (1986) 278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 289.
- <sup>8)</sup> J. W. Egan, J. L. Peterson, *Organometallics* **5** (1986) 906.
- <sup>9)</sup> D. Boese, W. B. Tolman, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* **5** (1986) 280.
- <sup>10)</sup> W. v. E. Doering in *Theoretical Organic Chemistry, The Kekule Symposium*, Butterworth, London 1959; E. Matzner, *Ph. D. Thesis*, Yale University, 1958.
- <sup>11)</sup> R. Brand, H.-P. Krimmer, H.-J. Lindner, V. Sturm, K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 5131.
- <sup>12)</sup> W. P. Fellhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Hrsg.), 3. Aufl., Bd. 3, S. 2020, Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- <sup>13)</sup> R. B. King, M. Z. Iqbal, A. D. King, Jr., *J. Organomet. Chem.* **171** (1979) 53.

[308/88]