

Journal of Organometallic Chemistry, 134 (1977) 281–296
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON ZWEIKERN-KOMPLEXEN DER ZUSAMMENSETZUNG $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo-}\mu\text{-(ER)}_3\text{Mo(CO)}_3$ (E = S, Se), $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{CO})\text{Mo-}\mu\text{-(TeC}_6\text{H}_5)_2\text{Mo(CO)}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)$ UND $(\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_2\text{Mo-}\mu\text{-(OR)}_3\text{Mo}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)$

DIETER MOHR, HENNING WIENAND und MANFRED L. ZIEGLER *

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D 6900 Heidelberg 1, (B.R.D.)

(Eingegangen den 2. Februar 1977)

Summary

Reactions of the bromide $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo(CO)}_2\text{Br}$ with RSH, NaSR, $(\text{CH}_3)_3\text{SnSR}$, and AgSR (R = alkyl) yield the unsymmetrical triply SR-bridged compounds $[\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo-}\mu\text{-(SR)}_3\text{Mo(CO)}_3]$ (I).

The corresponding selenium compounds can be synthesized from the bromide and RSeMgBr (R = *n*-C₄H₉, *t*-C₄H₉). The analogous arylselenium compounds can also be produced by reaction of the bromide with RSeH, RSeMgBr and RSeLi, respectively. The reactions of C₆H₅TeMgBr and C₆H₅TeLi with $\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo(CO)}_2\text{Br}$ yield exclusively the symmetrical doubly bridged species $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7(\text{CO})\text{Mo-}\mu\text{-(TeR)}_2\text{Mo(CO)-}\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ (II), which had already been obtained from reactions of the thioaryl compounds.

The sodium alcoholates and phenolates behave differently. They react with the bromide to give the mixed-valence compounds $\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo(CO)}_2\text{-}\mu\text{-(OR)}_3\text{Mo-}\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ (III). These species show paramagnetism according to one unpaired electron. It was established by ESR-measurements on the compounds with R = CH₃, C₂H₅, *p*-C₆H₄Cl that the electron is situated on the molybdenum atom which is coordinated to the $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ ligand. Species I and III were characterized by an X-ray structure determination of the *S*-*t*-butyl and the methoxy compound.

Zusammenfassung

Bei der Reaktion von $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo(CO)}_2\text{Br}$ mit RSH, NaSR, $(\text{CH}_3)_3\text{SnSR}$ und AgSR (R = Alkyl) entstehen die unsymmetrischen dreifach SR-verbrückten Verbindungen $[\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo-}\mu\text{-(SR)}_3\text{Mo(CO)}_3]$ (I).

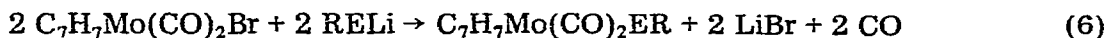
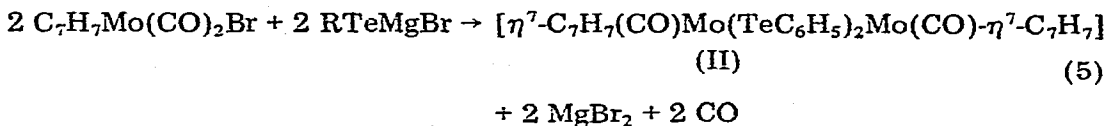
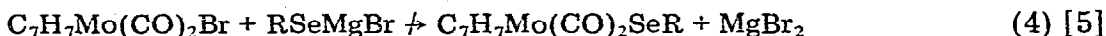
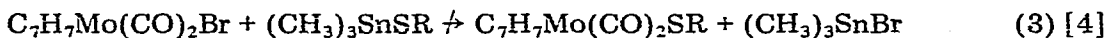
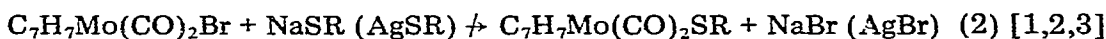
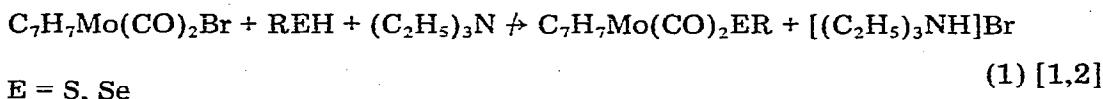
Die entsprechenden Selenverbindungen werden aus dem Bromid und RSeMgBr (R = *n*-C₄H₉, *t*-C₄H₉) erhalten. Die analogen Selenoarylverbindungen sind ebenfalls aus dem Bromid und RSeH, RSeMgBr bzw. RSeLi herstellbar. Bei den Um-

setzungen von $C_6H_5TeMgBr$ bzw. C_6H_5TeLi mit $\pi-C_7H_7Mo(CO)_2Br$ entstehen ausschliesslich die symmetrischen zweifach verbrückten Spezies $\eta^7-C_7H_7Mo(CO)-\mu-(TeR)_2Mo(CO)-\eta^7-C_7H_7$ (II), die schon bei den Thioarylverbindungen beobachtet worden waren.

Ein anderes Verhalten zeigen die Natriumalkoholate bzw. -phenolate. Sie reagieren mit dem Bromid zu den mixed-valence Verbindungen $\eta^3-C_7H_7Mo(CO)_2-\mu-(OR)_3Mo-\eta^7-C_7H_7$ (III). Die Spezies zeigen einen Paramagnetismus entsprechend einem ungepaarten Elektron. Nach ESR-Messungen an den Verbindungen mit $R = CH_3, C_2H_5, p-C_6H_4Cl$ befindet sich das Elektron an dem Molybdänatom, an dem sich auch der $\eta^7-C_7H_7$ Ligand befindet. Die Spezies I und III wurden u.a. durch Röntgenstrukturanalysen an der *S-t*-Butyl- und der Methoxyverbindung charakterisiert.

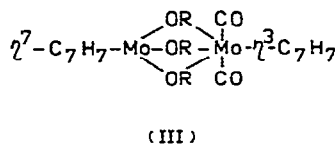
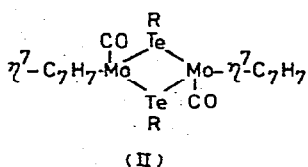
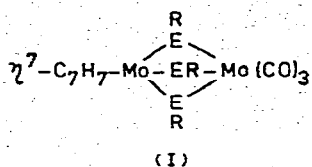
In einer vorangegangenen Arbeit [1] haben wir u.a. über die Darstellung und Charakterisierung von ein- und zwei-kernigen Thioarylverbindungen der Zusammensetzung $\eta^7-C_7H_7Mo(CO)_2SR$ (IV) bzw. $[\eta^7-C_7H_7Mo(CO)SR']_2$ (V) ($R' = C_6H_5, C_6H_4CH_3, C_6H_4NO_2$) berichtet.

Für die Darstellung der analogen Thioalkyl-, Selenoalkyl-, Selenoaryl- und Telluroarylderivate des $\eta^7-C_7H_7Mo(CO)_2$ -Systems wurden Reaktionswege 1–6 in Angriff genommen:



Überraschenderweise konnten gemäss 1–6 die den Thioarylkomplexen [1] entsprechenden einkernigen bzw. zweikernigen symmetrischen Komplexe nicht erhalten werden. Stattdessen isolierten wir als Hauptprodukte dreifach ER-überbrückte unsymmetrische Komplexe der Zusammensetzung $[\eta^7-C_7H_7(ER)_3(CO)_3Mo_2]$ (I), wobei $E = S, Se$ zu setzen ist. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um die ersten 3-fach-thiolato-verbrückten Komplexe, welche noch Carboxylgruppen enthalten. Neben sehr vielen Carbonylverbindungen mit zwei SR-Brücken, sind in der Literatur nur ein 3-fach verbrückter Komplex $CpCr(SCH_3)_3CrCp$ [18] sowie zwei Komplexe mit vier SR-Brücken beschrieben, $CpMo(SCH_3)_4MoCp$ [18,19], $CpV(SCH_3)_4VCp$ [20]. Verbindungen mit mehr als zwei Selenobrücken wurden bis jetzt noch nicht erwähnt.

Lediglich bei den Reaktionen von $LiTeC_6H_5$ und $C_6H_5TeMgBr$ mit $C_7H_7Mo(CO)_2Br$ entstand ausschliesslich der zweikernige symmetrisch aufgebaute Komplex (II) mit zwei TeC_6H_5 -Brücken analog den Thioarylverbindungen [1].



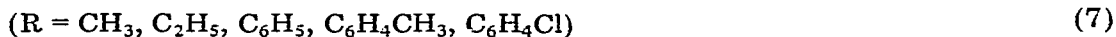
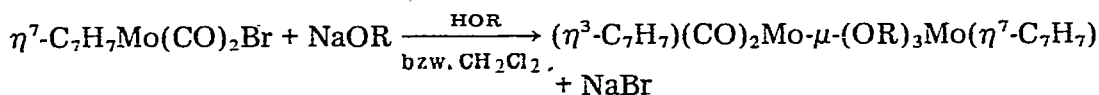
E = S, Se

Am Beispiel des Thio-*t*-butylderivates (Id) wurden die Reaktionswege 1–4 zur Darstellung der Thioalkylverbindungen allgemein getestet. Da die Ergebnisse übereinstimmten und die Darstellung gemäss 1 am bequemsten war, wurde letzterer Weg für die Darstellung herangezogen. Mit Reaktion 1 gelang auch die Synthese von $\text{C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ (If).

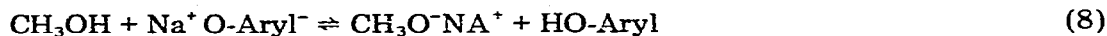
Bei den Reaktionswegen 5 bzw. 6 konnten bei Einschub von Se bzw. Te in die M–R Bindung (M = Li, Mg) nur Ausbeuten von ungefähr 50% erzielt werden. Deswegen wurde bei diesen Reaktionen die doppelte Menge Grignard-Reagenz bzw. Phenyllithium eingesetzt. Bei der Darstellung von (Ih) wurde selbst bei noch grösseren Mengen RMgX und längerer Reaktionszeit nur ein äusserst geringer Umsatz festgestellt. Dies dürfte auf die sterische Abschirmung der Mg–C Bindung gegenüber einem Angriff von Se durch die *t*-Butylgruppe zurückzuführen sein. Hierfür spricht die Tatsache, dass lediglich in $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$, wenn auch mit geringen Ausbeuten, eine Se Einschubreaktion zu beobachten war, nicht jedoch bei $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$.

Ein Zugang zu den Telluroalkylderivaten II konnte bisher nicht gefunden werden, da Alkyllithium- und Alkylgrignardverbindungen gegen den Einschub von Te inert sind [6]. Ein Einschub von Se in Alkyllithium ist ebenfalls nicht möglich [7], so dass zur Darstellung der Selenoalkylderivate (I) nur Reaktion 5 in Frage kam.

Die Verbindungen III entstehen gemäss Gl. 7 in mässiger Ausbeute. Die mit



Phenolen verbrückten Spezies III können nicht in Alkohol als Lösungsmittel dargestellt werden, da sich bei gleichzeitiger Anwesenheit eines aliphatischen Alkohols z.B. Methanol das Gleichgewicht 8 durch die bevorzugte Reaktion des



Bromids mit dem Methanolat nach rechts verschiebt. So wurde mit $\text{NaOC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ entsprechend Gl. 7 in Methanol als Lösungsmittel lediglich die μ -Methoxyverbindung isoliert. Umsatz der Phenolate in Methylenchlorid führte jedoch zu den gewünschten Produkten. Die OR-verbrückten Derivate III sind nur im Falle der Methoxy- und Äthoxyverbindung kristallin zu erhalten; sie sind nur unter Luftausschluss bei tiefen Temperaturen längere Zeit stabil.

Die von uns hergestellten Komplexe sind zusammen mit einigen Daten in Tab. 1 aufgeführt. Die Verbindungen des Typs I–III wurden identifiziert anhand

(Fortsetzung s. S. 286)

TABELLE 1
ANALYTISCHE UND PHYSIKALISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN I-III

Verbindungen	Analytische Daten (gef.) (%)				Fp (°C)	Ausbeute (%) bez. auf C ₇ H ₇ Mo(CO) ₂ Br	IR-Spektren: $\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹); CH ₂ Cl ₂ , (n-Pen- tan), [KBr]
	C	H	Mo				
C ₇ H ₇ Mo(SCH ₃) ₃ Mo(CO) ₃ (Ia)	30.60 (30.71)	3.45 (3.17)			107 ^a	20	1075vs, 1935s, 1940m
C ₇ H ₇ Mo(SC ₂ H ₅) ₃ Mo(CO) ₃ (Ib)	35.08 (34.91)	3.95 (4.03)	34.97 (34.86)		113 ^a	47	1978vs, 1927m, 1843s (1985vs, 1940vs, 1855w) [1975vs, 1920s, 1865vs] 1980vs, 1930s, 1840s (1990vs, 1935s, 1850s) [1985vs, 1950s, 1853s] 1975vs, 1930m, 1835s (1990vs, 1951m, 1850s) [1980vs, 1935s, 1848vs]
C ₇ H ₇ Mo(SC ₃ H ₇) ₃ Mo(CO) ₃ (Ic)	39.08 (38.91)	3.80 (3.78)	32.26 (32.72)		97 ^b	41	10.42 S (16.40)
C ₇ H ₇ Mo(S-t-C ₄ H ₉) ₃ Mo(CO) ₃ (Id)	41.69 (41.64)	5.41 (5.40)	30.27 (30.23)		121 ^a	63	14.03 S (15.15) O 7.38 (7.56)
C ₇ H ₇ Mo(S-n-C ₄ H ₉) ₃ Mo(CO) ₃ (Ie)	41.33 (41.64)	5.41 (5.40)	31.00 (30.23)		117 ^b	58	13.87 S (15.15)
C ₇ H ₇ Mo(SeC ₆ H ₅) ₃ Mo(CO) ₃ (If)	39.98 (40.26)	2.74 (2.66)	23.08 (22.97)		146 ^a	30	1975vs, 1930s, 1855s [1982vs, 1933s, 1895s]

$C_7H_7Mo(Se-n-C_4H_9)_3Mo(CO)_3$ (Ib)	34.35 (34.08)	4.70 (4.42)	24.56 (24.75)	106 ^b	42	1970vs, 1925m, 1840m (1980vs, 1940m, 1850m) [1970vs, 1920s, 1855vs] 1970vs, 1935s, 1830m
$C_7H_7Mo(Se-t-C_4H_9)_3Mo(CO)_3$ (Ih)	34.17 (34.08)	4.17 (4.42)		105 ^b	5	
$[C_7H_7(CO)Mo(TeC_6H_5)]_2$ (II)	40.12 (40.05)	2.72 (2.88)		118 ^a	54	1985vs, 1930s [1990vs, 1947vs] 1935vs, 1845vs
$C_7H_7Mo(OCH_3)_3Mo(CO)_2C_7H_7$ (IIIa)	43.53 (43.61)	4.43 (4.43)	39.01 (36.67)	185 ^a	6	OR 17.89 (17.79)
$C_7H_7Mo(OC_2H_5)_3Mo(CO)_2C_7H_7$ (IIIb)	46.71 (46.74)	5.46 (5.17)	33.85 (33.94)	150 ^a	3	OR 25.31 (23.91)
$C_7H_7Mo(OC_6H_5)_3Mo(CO)_2C_7H_7$ (IIIc)	57.41 (57.56)	4.40 (4.12)		115 ^a	0	O 10.48 (11.25)
$C_7H_7Mo(OC_6H_4-CH_3)_3Mo(CO)_2C_7H_7$ (IIIId)	56.82 (59.13)	4.88 (4.69)		180 ^a	5	1990vs, 1940vs, 1890vs, 1860vs
$C_7H_7Mo(OC_6H_4Cl)_3Mo(CO)_2C_7H_7$ (IIIe)	50.19 (50.24)	4.17 (3.22)	24.74 (23.61)	130 ^a	4	1980w, 1935vs, 1855vs
$C_7H_7Mo(OC_6H_2(CH_3)_3)_3Mo(CO)_2C_7H_7$ (IIIIf)						1915w, 1885w
$C_7H_7Mo(OC_6H_4NO_2)_3Mo(CO)_2C_7H_7$ (IIIg)	47.11 (47.26)	3.19 (2.91)	22.50 (25.17)			1925s, 1850s
$C_7H_7Mo(CO)_2OC_6H_4NO_2$ (VI)						1975s, 1930vs, 1835s, 1810s ^c

^a Zersetzungspunkt, ^b Schmelzpunkt, ^c Lösungsmittel $CHCl_3$.

TABELLE 2

¹H-NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN I UND II MIT TMS ALS INNERER STANDARD (s, Singulett; d, Dublett; t, Triplett; q, Quartett; m, multiplett)

Komplex	R	Lösungs- mittel	δ (ppm)	
			C ₇ H ₇	R
Ia	CH ₃	CCl ₃ D		
Ib	C ₂ H ₅	CCl ₃ D	5.20(s)	0.81(q); 1.6(t)
Ic	C ₃ H ₅	CCl ₃ D	5.32(s)	1.26(s); 3.62(m); 3.17(m)
Id	t-C ₄ H ₉	CCl ₃ D	5.39(s)	1.38(s)
Ie	n-C ₄ H ₉	CCl ₃ D	5.19(s)	0.90(m); 1.72(m); 2.63(m); 2.98(m)
If	C ₆ H ₅	CCl ₃ D	4.91(s); 5.01(s)	7.4(m)
Ig	n-C ₄ H ₉	CCl ₃ D	5.21(t)	1.0(q); 1.24(m); 1.47(m); 1.88(m); 2.57(t); 2.87(m)
Ih	t-C ₄ H ₉	CCl ₃ D		
II	C ₆ H ₅	CCl ₃ D	5.24(s)	7.27(m); 7.73(m)

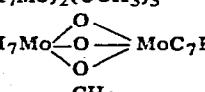
der Elementaranalyse, der Massenspektren (Tab. 3), der IR- und ¹H-NMR Spektren (Tab. 1, 2) sowie teilweise durch magnetische Messungen, durch ESR-Spektroskopie und im Falle von Id, Ie und IIIa durch Röntgenstrukturanalyse [8].

Die Strukturbestimmung an der t-Butyl- bzw. n-Butylthiolatoverbindung ergab für Id und Ie einen dreifach t-C₄H₉S- bzw. n-C₄H₉S-verbrückten Zweikernkomplex. Unter Berücksichtigung der 18-Elektronenregel, der ESR-Messungen und dem Mo—Mo Abstand von 293.3 ± 0.1 pm muss eine Molybdän—Molybdän Bindung angenommen werden. Die beiden Molybdänatome sind mit dem π -gebundenen Cycloheptatrienylring bzw. mit den drei Carbonylgruppen unterschiedlich koordiniert (Fig. 1). Die Annahme, dass alle Spezies I analog Id und Ie gebaut sind, ergibt sich aus der Übereinstimmung der IR- und ¹H-NMR (C₇H₇-Singulett)-Spektren. Das Ergebnis der Strukturbestimmung war unerwartet, da die Reaktion des Bromids mit den entsprechenden Thioarylverbindungen zu den einkernigen Verbindungen η^7 -C₇H₇Mo(CO)₂S-Aryl (IV) bzw. zu den zweikernigen Spezies [C₇H₇Mo(CO)S-Aryl]₂ (V) führt. Zumindest im Falle der Selenophenylverbindung hätte man eine Zusammensetzung entsprechend IV oder V annehmen sollen. Jedoch sind alle von uns hergestellten Spezies mit Selen als Brückendonatoratom aufgrund ihrer analytischen Daten und ihrer IR-Spektren (Tab. 1) analog den Thioalkylverbindungen gebaut*.

Über den Mechanismus der Entstehung der Komplexe I lassen sich nur spekulative Aussagen machen. Der erste Reaktionsschritt sollte jedoch die nukleophile Substitution von Br⁻ durch das ER⁻-Agens zu den einkernigen Komplexen C₇H₇Mo(CO)₂ER (IV) sein. Darauf deuten auch die IR-Spektren der Reaktionslösungen sowie die Feststellung hin, dass bei der Chromatographie eine sehr schnell sich zersetzende grüne Zone auftritt. Die Farbe, der R_f-Wert sowie das Bandenmuster im ν (CO) Bereich dieser Zone sind den einkernigen Thioarylkomplexen vergleichbar [1]. Diese in Spuren vorliegende Substanzen zersetzen sich jedoch teilweise schon auf der Säule, sehr schnell beim Einengen ihrer Lösung. Für die Bildung der dreifach überbrückten Endprodukte sollten die im leichten

* Eine Röntgenstrukturanalyse von If wird durchgeführt.

MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN I-III (Temperatur der Ionenquelle 150°C, Ionisierungsenergie 70 eV, Verdampfungstemperatur: IIIa 175°C, IIIb 145°C, IIIc 185°C, IIIe 185°C, IIId 198°C, II 132°C, Id 127°C, Ig 138°C)

$\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo-}\mu\text{-(OCH}_3)_3\text{Mo-}\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7\text{(CO)}_2$ (IIIa)			$\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo-}\mu\text{-(OC}_2\text{H}_5)_3\text{Mo-}\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7\text{(CO)}_2$ (IIIb)		
m/e	Zusammensetzung des Bruchstücks	Intensität	m/e	Zusammensetzung des Bruchstücks	Intensität
523(M ⁺)	(C ₇ H ₇ MoCO) ₂ (OCH ₃) ₃	5	565(M ⁺)	(C ₇ H ₇ MoCO) ₂ (OC ₂ H ₅) ₃	7.5
467	(C ₇ H ₇ Mo) ₂ (OCH ₃) ₃	35	509	(C ₇ H ₇ Mo) ₂ (OC ₂ H ₅) ₃	38
437		5	464	(C ₇ H ₇ Mo) ₂ (OC ₂ H ₅) ₂	11
220	C ₇ H ₇ MoOCH ₃	5	419	(C ₇ H ₇ Mo) ₂ (OC ₂ H ₅)	9.2
205	C ₇ H ₇ MoO	100	234	C ₇ H ₇ MoOC ₂ H ₅	5
91	C ₇ H ₇	95	205	C ₇ H ₇ MoO	65
28	CO	33	91	C ₇ H ₇	54
			28	CO	100
$\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo-}\mu\text{-(OC}_6\text{H}_5)_3\text{Mo-}\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7\text{(CO)}_2$ (IIIc)			$\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo-}\mu\text{-(OC}_6\text{H}_4\text{Cl)}_3\text{Mo-}\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7\text{(CO)}_2$ (IIIe)		
709(M ⁺)	(C ₇ H ₇ MoCO) ₂ (OC ₆ H ₅) ₃	0.3	757	(C ₇ H ₇ Mo) ₂ (OC ₆ H ₄ Cl) ₃	10
653	(C ₇ H ₇ Mo) ₂ (OC ₆ H ₅) ₃	64.3	316	C ₇ H ₇ MoOC ₆ H ₄ Cl	18
562	C ₇ H ₇ Mo(OC ₆ H ₅) ₃ Mo	1.5	205	C ₇ H ₇ MoO	100
282	C ₇ H ₇ MoOC ₆ H ₅	45	91	C ₇ H ₇	20
205	C ₇ H ₇ MoO	100	28	CO	22
91	C ₇ H ₇	32.1			
28	CO	50			
$\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo-}\mu\text{-(OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{Mo-}\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7\text{(CO)}_2$ (IIIId)			$\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{(CO)Mo(TeC}_6\text{H}_5)_2\text{Mo(CO)-}\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ (II)		
695	(C ₇ H ₇ Mo) ₂ (OC ₆ H ₄ CH ₃) ₃	15.6	814	C ₇ H ₇ Mo(TeC ₆ H ₅) ₂ Mo(CO)C ₇ H ₇	5
403	C ₇ H ₇ Mo(OC ₆ H ₄ CH ₃) ₂	2	786	C ₇ H ₇ Mo(TeC ₆ H ₅) ₂ MoC ₇ H ₇	2
296	C ₇ H ₇ MoOC ₆ H ₄ CH ₃	20	737	C ₇ H ₇ Mo(Te)(TeC ₆ H ₅)Mo(CO)C ₇ H ₇	1
205	C ₇ H ₇ MoO	58	709	C ₇ H ₇ Mo(Te)(TeC ₆ H ₅)MoC ₇ H ₇	2
91	C ₇ H ₇	58	660	C ₇ H ₇ Mo(Te) ₂ Mo(CO)C ₇ H ₇	3
28	CO	100	oder	(CO)Mo(TeC ₆ H ₅) ₂ Mo(CO)	
			635	C ₇ H ₇ (CO)Mo(TeC ₆ H ₅)Mo(CO)C ₇ H ₇	4
			607	C ₇ H ₇ Mo(TeC ₆ H ₅)Mo(CO)C ₇ H ₇	2
			579	C ₇ H ₇ Mo(TeC ₆ H ₅)MoC ₇ H ₇	5
			541	Mo(Te) ₂ Mo(C ₇ H ₇)	1
			450	Mo(Te) ₂ Mo	3
			91	C ₇ H ₇	97
			28	CO	100
$\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo(S-tC}_4\text{H}_9)_3\text{Mo(CO)}_3$ (Id)			$\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo(Se-nC}_4\text{H}_9)_3\text{Mo(CO)}_3$ (Ig)		
634(M ⁺)	C ₇ H ₇ Mo(SC ₄ H ₉) ₃ Mo(CO) ₃	0.5	778(M ⁺)	C ₇ H ₇ Mo(SeC ₄ H ₉) ₃ Mo(CO) ₃	1
606	C ₇ H ₇ Mo(SC ₄ H ₉) ₃ Mo(CO) ₂	1	694	C ₇ H ₇ Mo(SeC ₄ H ₉) ₃ Mo	1
578	C ₇ H ₇ Mo(SC ₄ H ₉) ₃ Mo(CO)	1.5	od. 693	C ₇ H ₇ Mo(Se)(SeC ₄ H ₉) ₂ Mo(CO) ₂	
550	C ₇ H ₇ Mo(SC ₄ H ₉) ₃ Mo		od. 687	Mo(SeC ₄ H ₉) ₃ Mo(CO) ₃	
oder			637	C ₇ H ₇ Mo(Se)(SeC ₄ H ₉) ₂ Mo	1
549	C ₇ H ₇ Mo(S)(SC ₄ H ₉) ₂ Mo(CO) ₂	2	od. 636	C ₇ H ₇ Mo(Se) ₂ (SeC ₄ H ₉)Mo(CO) ₂	
493	C ₇ H ₇ Mo(S)(SC ₄ H ₉) ₂ Mo		580	C ₇ H ₇ Mo(Se) ₂ (SeC ₄ H ₉)Mo	1
oder			od. 579	C ₇ H ₇ Mo(Se) ₃ Mo(CO) ₂	
492	C ₇ H ₇ Mo(S) ₂ (SC ₄ H ₉)Mo(CO) ₂	1	od. 574	Mo(Se) ₂ (SeC ₄ H ₉) ₂ Mo(CO)	
436	C ₇ H ₇ Mo(S) ₂ (SC ₄ H ₉)Mo		od. 573	Mo(Se) ₂ (SeC ₄ H ₉)Mo(CO) ₃	
oder			523	C ₇ H ₇ Mo(Se) ₃ Mo	
435	C ₇ H ₇ Mo(S) ₃ Mo(CO) ₂	3	od. 522	Mo(SeC ₄ H ₉) ₂ Mo(CO) ₂	
379	C ₇ H ₇ Mo(S) ₃ Mo	5	od. 517	Mo(Se) ₂ (SeC ₄ H ₉)Mo(CO)	3
91	C ₇ H ₇	61	od. 516	Mo(Se) ₃ Mo(CO) ₃	
28	CO	100	432	Mo(Se) ₃ Mo	1
			329	Mo(SeC ₄ H ₉)Mo	1
			od. 326	C ₇ H ₇ MoSeC ₄ H ₉	
			91	C ₇ H ₇	93
			28	CO	100

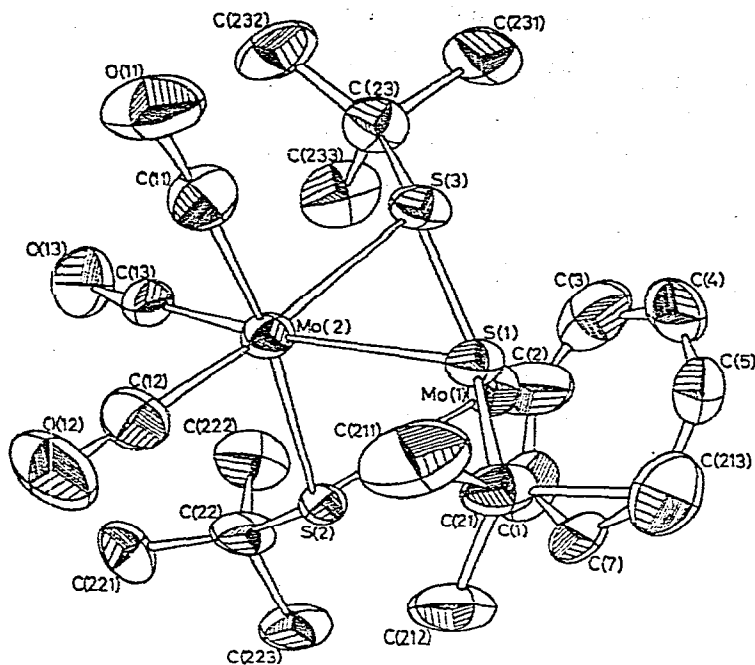


Fig. 1. ORTEP-Plot von Id. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%; alle Atome sind massstabsgetreu gezeichnet.

Überschuss vorliegenden ER-Liganden [9] sowie Gleichgewichte, ähnlich den von Dobson [10] beschriebenen, wichtig sein. Die Abspaltung des C_7H_7 -Ringes könnte dann gemäss dem bei der Substitution des Tropyliumringes im $[C_7H_7Mo(CO)_3][BF_4]$ bewiesenen Mechanismus [9,11,12] über $\eta^5-C_7H_7Mo$ - bzw. $\eta^3-C_7H_7Mo$ -Zwischenstufen ablaufen. Der von uns mittels Röntgenstrukturanalyse erbrachte Nachweis einer $\eta^3-C_7H_7Mo$ -Einheit in den Komplexen III macht diese Annahme plausibel.

Bei dem Versuch, die Sauerstoff-, Schwefel- und Selenanaloge Tellurverbindungen darzustellen, gelang bisher nur die Isolierung von $[\eta^7-C_7H_7Mo(CO)(Te-C_6H_5)]_2$ (II). Ein Zugang zu den Telluroalkylverbindungen war aus den oben angeführten Gründen bisher nicht möglich [6]. II wurde aufgrund seiner analytischen Daten, seines IR- und 1H -NMR-Spektrums als symmetrisch koordinierter zweifach überbrückter Zweikernkomplex charakterisiert. $TeC_6H_5^-$ zeigt somit komplexchemisch das gleiche Verhalten wie $SC_6H_5^-$ ($[C_7H_7Mo(CO)(SC_6H_5)]_2$ (Va)) und $SC_6H_4CH_3^-$ ($[C_7H_7Mo(CO)(SC_6H_4CH_3)]_2$ (Vb)) [1].

Die Struktur von II kann eindeutig nur durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden [13], Überlegungen hierzu erlauben jedoch die IR- und 1H -NMR-Daten und ein Vergleich mit der Verbindung $[\eta^5-C_5H_5Fe(CO)SC_6H_5]_2$ (VI). Von VI wurden drei der fünf möglichen Isomeren isoliert [3,15]. Ähnliche Argumente, wie sie für VI aufgrund von IR- und 1H -NMR-Daten vorgebracht wurden [15], gelten auch für II. Auch hier können fünf Isomere mit jeweils zwei Konformeren erwartet werden. Wir haben jedoch nur ein Isomeres beobachtet; eine Aussage über *cis*- oder *trans*-Anordnung der C_7H_7 -Ringe anhand der IR-Daten kann nicht gemacht werden. Die 1H -NMR-Daten machen jedoch eine Struktur wahrschein-

lich, die die beiden Cycloheptatrienylringe in *syn*-, die beiden Phenylringe der TeC_6H_5 -Brücken aber in *anti*-Stellung in bezug auf die Mo_2Te_2 -Ebene enthält. Dies ergibt sich, da für die Tropyliumprotonen ein Peak, für die Phenylprotonen jedoch zwei Signale beobachtet werden (Tab. 2). Nicht vollkommen auszuschließen ist ein Isomerengemisch in Lösung. Dagegen spricht jedoch, dass bei der Chromatographie die Substanz einheitlich wanderte und im IR-Spektrum nur zwei scharfe Banden im $\nu(\text{CO})$ -Bereich beobachtet wurden.

Die Komplexe des Typs III wurden nach Gleichung 7 hergestellt. Über die Synthese ähnlich gebauter, keine CO-Gruppen enthaltender mixed-valence Verbindungen des Typs $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{OCH}_3)_3\text{Mo-}\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ wurde erst kürzlich berichtet [16,17]. Bei den dargestellten Verbindungen nahm die Reaktionsfreudigkeit der Alkoholate in der Reihe $\text{OCH}_3 > \text{OC}_2\text{H}_5$, die der Phenolate in der Reihe $\text{OC}_6\text{H}_5 \approx \text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \approx \text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl} \gg \text{OC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3 \approx \text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ab. Da es sich beim Donoratom der Brückenliganden um einen reinen σ -Donor handelt, sollten der *t*-Butyl- bzw. der Trimethylphenylkomplex am Anfang der Reihen stehen und sie sollten stabil sein. Wir konnten jedoch die Trimethylphenyl (III f) und die *p*-Nitroverbindung (III g) nur in Lösung anhand ihres IR-Spektrums nachweisen; die *t*-Butylverbindung trat selbst im IR-Spektrum nicht auf. Möglicherweise spielen hier sterische Faktoren eine Rolle.

Die Röntgenstrukturanalyse von III a [8] ergab die in Fig. 2 wiedergegebene Struktur. Danach liegt ein Zweikernkomplex vor, dessen Zentralatome ungleich koordiniert sind; sie sind durch drei OCH_3 -Brücken miteinander verbunden. Die Koordination wird bei einem Molybdänatom durch einen $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ -Ring, beim anderen durch einen $\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7$ -Liganden und zwei CO-Gruppen vervollständigt. Die anderen Komplexe III (III b—III f) sollten analog III a gebaut sein (Tab. 1,3). Dies wird neben den ESR-Spektren u.a. durch Fig. 3 deutlich, in der die beobachtete und berechnete (Strichdiagramme) Isotopenverteilung der Molekülpeaks (M^+) bzw. der um zwei CO Gruppen leichteren ($M^+ - 2\text{CO}$)-Peaks aufgetragen ist. Da für die Substanzen im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum nur breite, äusserst

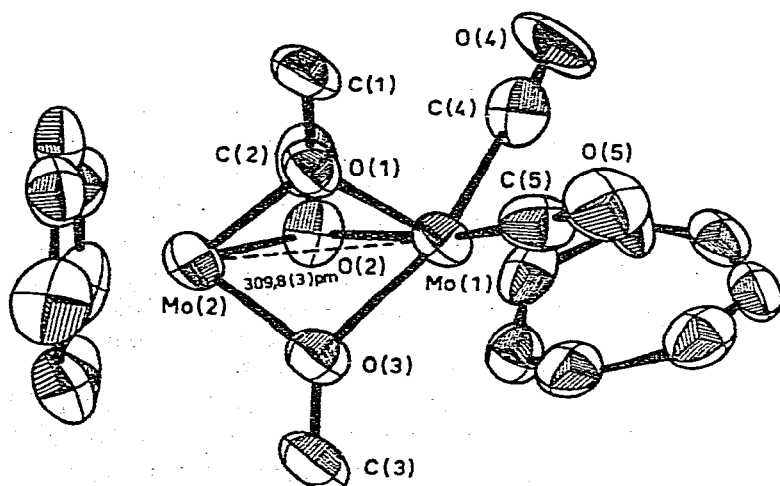


Fig. 2. ORTEP-Plot von III a. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50% alle Atome sind massstabsgetreu gezeichnet.

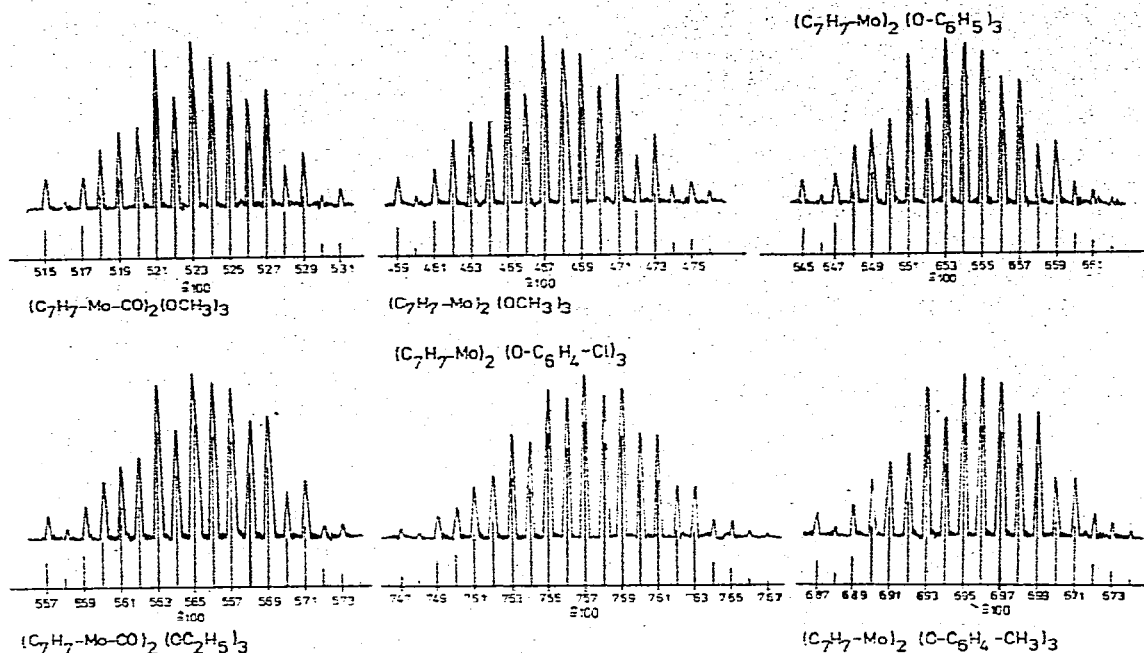


Fig. 3. Berechnete (Strichdiagramme) und gefundene Isotopenverteilung der M^+ - bzw. $(M - 2CO)^+$ -peaks von IIIa, IIIb bzw. IIIc-IIIe.

schwache Peaks zu beobachten waren, wurden ESR Aufnahmen angefertigt. Hierbei bestätigte sich die Vermutung, dass es sich bei den Verbindungen um paramagnetische Moleküle handelt. Der Paramagnetismus der Methoxyverbindung entspricht einem ungepaarten Elektron pro Molekül (μ_{eff} 1.735 BM bei 300 K, Faraday-Methode).

Die ESR-Spektren wurden von IIIa, IIIb and IIIe aufgenommen. Sie zeigen neben der Zentrallinie der Mo-Isotope mit Kernspin 0 (75%) eine Aufspaltung in 6 Linien, was dem Kernspin 5/2 der Mo-Isotope ^{95}Mo und ^{97}Mo (25%) entspricht. Die beiden mittleren werden von der intensiven Zentrallinie überdeckt (Fig. 4a + b). Die Anzahl der erhaltenen Linien gibt einen deutlichen Hinweis darauf, dass sich das ungepaarte Elektron vorwiegend an einem der beiden Mo-Atome aufhält. Würde es in direkter Wechselwirkung mit dem zweiten Mo-Atom stehen, dann sollten wesentlich kompliziertere Spektren mit 36 Linien bei ungleichmässiger Verteilung des Elektrons $[(2I_1 + 1)(2I_2 + 1), I = 5/2]$ bzw. 11 Linien bei gleichmässiger Verteilung $[2(I_1 + I_2) + 1]$ auftreten. Beides wurde nicht beobachtet. Ein Aufenthalt des Elektrons am Brückenliganden sollte bei Anwesenheit unterschiedlicher Reste zu voneinander abweichenden Spektren führen. Da die erhaltenen Aufnahmen von IIIa, IIIb und IIIe sich kaum unterscheiden, ist dies auszuschliessen (Tab. 4). Die Superhyperfeinstruktur der einzelnen Linien kann durch die unterschiedliche Koordination der Mo-Atome Aufschluss darüber geben, an welchem Metallatom sich das ungepaarte Elektron vorwiegend aufhält. Dazu wurde die Zentrallinie des Spektrums der Verbindung IIIa simuliert. Die erhaltene Linie (Elektron am Mo-Atom in Wechselwirkung mit 7 Protonen) ist identisch mit der im Versuch ermittelten (Fig. 4). Das zeigt, dass das

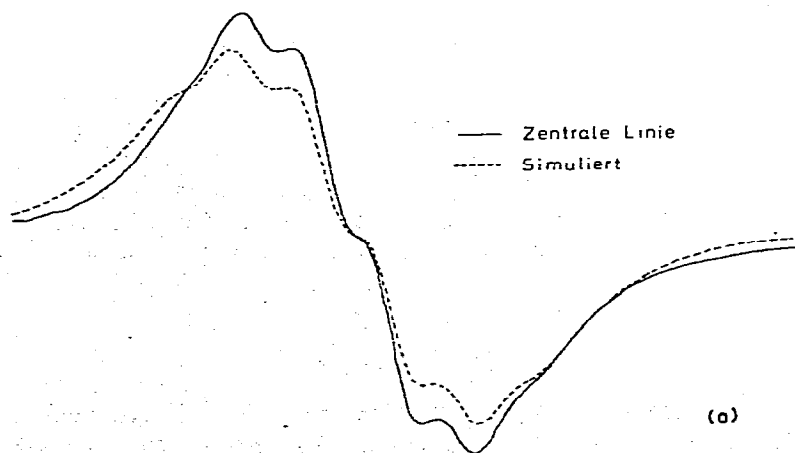
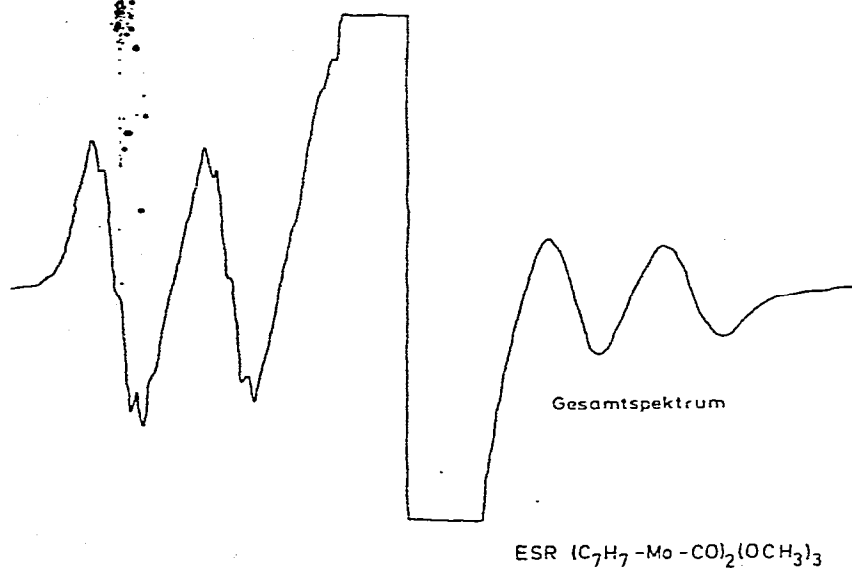
TABELLE 4
DATEN ZU DEN ESR-SPEKTREN VON IIIa, IIIb UND IIIe

Substanz	g -Faktor	\bar{a}_{Mo} (G)	a_{H} (G)	LW
IIIa	1.9537	46.4	5.26	
IIIb	1.9529	46.7	4.9–5.3	
IIIe	1.9530	48	5.4	
simuliert	1.9537		5.26	8.36

a = Hyperfeinaufspaltungskonstante, LW = Lorentzlinienweite.

ungepaarte Elektron sich an dem mit dem $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ Ring koordinierten Mo-Atom aufhält.

Unter Berücksichtigung der 18-Elektronenregel und der oben angegebenen



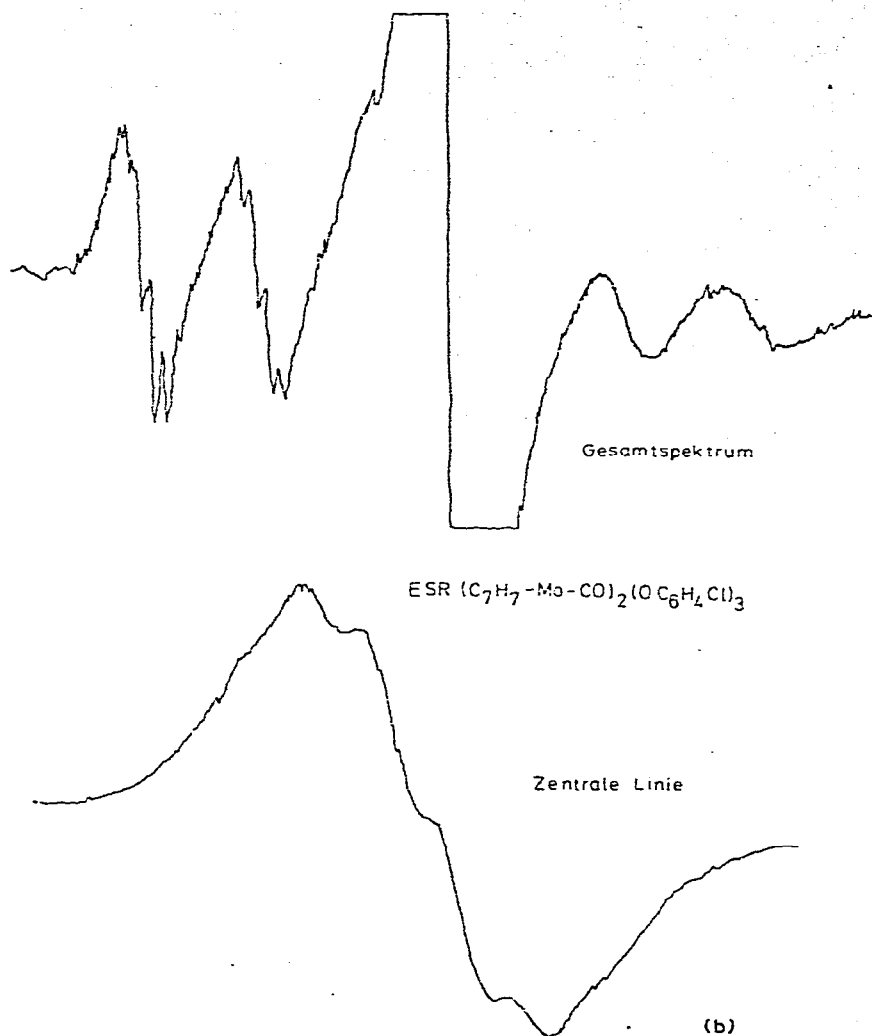


Fig. 4. (a) ESR-Gesamtspektrum von IIIa (oben). Der untere Teil zeigt die zentrale Linie (— gemessen, ---- simuliert); (b) ESR-Gesamtspektrum von IIIe (oben). Der untere Teil zeigt die zentrale Linie gespreizt und gedämpft.

Argumente sind die Verbindungen III als 17 + 18 Elektronenmoleküle aufzufassen mit den OR-Brücken als Dreielektronendonatoren. Hieraus ist auch zu erklären, warum bei der Reaktion des Bromids mit $\text{NaOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ nur die einkernige Verbindung $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (VII) entsteht. Der Elektronenzug der Nitrogruppe könnte dafür verantwortlich sein, dass der Sauerstoff nur als Zweielektronendonator wirken kann. Parallelen fanden wir bei den Thiarylverbindungen [1].

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter Stickstoffatmosphäre und in absolutem Lösungsmittel durchgeführt. Das Bromid $\text{C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Br}$ wurde nach Literatur-

angaben hergestellt [14]. Die IR-Spektren wurden mit den Geräten Beckman 4240 und Perkin—Elmer 283, die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit dem Kernresonanzgerät Brucker HFX 90, die ESR-Spektren mit dem Gerät B-ER 418 der Fa. Brucker und die Massenspektren mit einem Varian MAT CH 7 aufgenommen. Die analytischen und physikalischen Daten sind in den Tabellen 1—3 zusammengefasst.

Darstellung der Spezies $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo(ER)}_3\text{Mo(CO)}_3$ (I)

Tricarbonyl-(1—7- η -cycloheptatrienyl)-tris(μ -n-butylthio)dimolybdän (Ia). Zu einer Lösung von 0.69 ml (5 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ in 50 ml CH_2Cl_2 wurden 0.53 ml (5 mmol) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ und 1.5 g (4.5 mmol) $\text{C}_7\text{H}_7\text{Mo(CO)}_2\text{Br}$ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde je zur Hälfte auf einer Mitteldrücksäule (1 m, ϕ 2.5 cm) an Kieselgel (<0.063) mit einem Lösungsmittelgemisch $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Pentan}$ (1/1) bei einem Druck von 2 bar chromatographiert. Es konnten zwei Zonen eluiert werden; eine dunkelbraune Substanz blieb am Start zurück, sie konnte nicht identifiziert werden.

Die erste grüne Zone trat nur in äusserst geringer Konzentration auf, sie zersetzte sich beim Chromatographieren langsam, schnell beim Abrotieren. Die zweite dunkelrote Zone wurde mittels präparativer Dünnschichtchromatographie (Kieselgel PF_{254} , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ 1/1) gereinigt, wobei wiederum eine grüne Zone nahezu mit der Lösungsmittelfront lief und eine braune Substanz am Start verblieb. Nach dem Abrotieren blieb die rote Substanz als Schmiere zurück, nach dem Umkristallisieren aus n-Pentan konnten schwarze (beim Zerreiben rote) Kristalle erhalten werden. Die Substanz ist in polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln löslich, sie ist unlöslich in Wasser.

Tricarbonyl-(1—7- η -cycloheptatrienyl)-tris(μ -t-butylthio)dimolybdän (Id). Id wurde analog Ie dargestellt. Die dunkelroten bis schwarzen Kristalle wurden aus n-Pentan erhalten.

Tricarbonyl-(1—7- η -cycloheptatrienyl)-tris(μ -äthylthio)dimolybdän (Ib). Die analog Ie hergestellten rotbraunen Kristalle können aus n-Pentan umkristallisiert werden.

Tricarbonyl-(1—7- η -cycloheptatrienyl)-tris(μ -allylthio)dimolybdän (Ic). Die rotbraunen Kristalle Ic entstehen analog Ie.

Tricarbonyl-(1—7- η -cycloheptatrienyl)-tris(μ -methylthio)dimolybdän (Ia). 0.69 ml (5 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ wurden in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst auf -78°C abgekühlt. Diese Lösung wurde ein Überschuss CH_3SH (~ 0.24 g, 5 mmol) einkondensiert. Nachdem das Bromid (1.5 g 4.5 mmol) in fester Form zugegeben worden war, wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach zweistündigem Rühren wurden zur Reaktionslösung 50 ml Petroläther (60—70) zugegeben und das CH_2Cl_2 im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Es blieb eine dunkelrotbraune Lösung sowie ein brauner Rückstand zurück. Da der Rückstand keine CO-Banden mehr enthielt, wurde er verworfen. Beim Stehen der Lösung bei Trockeneistemperatur fiel nach längerer Zeit ein dunkelbrauner Niederschlag aus. Diese Substanz wurde dünnschichtchromatographisch an PF_{254} gereinigt ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ 3/1), dabei wurden wie bei Ie drei Zonen beobachtet. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie bei Ie. Die rotbraunen Kristalle wurden aus n-Pentan erhalten.

Tricarbonyl-(1—7- η -cycloheptatrienyl)-tris(μ -phenylseleno)dimolybdän (If).

Bei der Darstellung von If analog Ie wurde C_6H_5SeH (0.79 g, 5 mmol) mit $C_7H_7Mo(CO)_2Br$ (1.5 g, 4.5 mmol) umgesetzt. Zur Reaktionslösung wurden 50 ml Toluol zugegeben und das CH_2Cl_2 im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Die Toluollösung wurde mittels einer Umkehrfritte (G3) abgesaugt. Der Rückstand war hauptsächlich $(C_2H_5)_3NHBr$. Die Lösung wurde eingengt und nach Zugabe von 20 ml Petroläther (40–60) auf Trockeneisttemperatur abgekühlt; der anfallende rotbraune Rückstand wurde an Kieselgel mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Es traten drei Zonen auf, eine gelbgrüne, die sich beim Einengen zersetzte, eine tiefrote und eine braune, die am Start zurückblieb. Die zweite rote Zone wurde wie bei Ie weiterverarbeitet, was zu schwarzen glänzenden Kristallen führte.

Tricarbonyl-(1-7-η-cycloheptatrienyl)-tris(μ-n-butylseleno)dimolybdän (Ig). Zu der klaren Lösung von $n-C_4H_9MgBr$ (0.24 g, 10 mmol Mg; 1.37 g, 1.06 ml, 10 mmol $n-C_4H_9Br$) wurde in Diäthyläther suspendiertes graues Se (0.79 g, 10 mmol) im Zeitraum einer halben Stunde zugetropft. Anschliessend wurde noch eine weitere Stunde unter Rühren am Rückfluss gekocht. Danach wurde das in CH_2Cl_2 gelöste Bromid (1.5 g, 5 mmol) zugegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch sofort braun färbte. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur entstand eine dunkelrote Lösung. Das Lösungsmittel wurde am Wasserstrahlvakuum abgezogen und die zurückgebliebene dunkelrote Schmiere mit einem Gemisch aus CH_2Cl_2 und Petroläther (1/3) ausgezogen. Die Lösung wurde eingengt und an Kieselgel mit Petroläther/ CH_2Cl_2 (1/1) chromatographiert. Es wurden vier Zonen beobachtet. Eine praktisch mit der Lösungsmittelfront wandernde grüne Zone, die sich schnell zersetzte und bei der es sich nach dem IR-Spektrum (2070vs, 2030vs, 1975-1910 (breite Bande)) um ein Gemisch von $C_7H_7Mo(CO)_2Se-n-C_4H_9$ und $Mo(CO)_6$ handelte. Letzteres wurde nach Sublimation aus dem Zersetzungsprodukt eindeutig nachgewiesen. Die zweite tiefrote Zone war Ig, die dritte grüne Zone war das Ausgangsprodukt $C_7H_7Mo(CO)_2Br$. Die letzte braune Zone, die am Start zurückblieb, konnte nicht identifiziert werden. Die rote Zone wurde im Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht und die Substanz aus n-Pentan zu schwarzen Kristallen umkristallisiert.

Tricarbonyl-(1-7-η-cycloheptatrienyl)-tris(μ-t-butylseleno)dimolybdän (Ih). Ih wurde analog Ig hergestellt (0.36 g, 15 mmol Mg; 2.06 g, 2.4 ml, 15 mmol $t-C_4H_9Cl$; 1.2 g, 15 mmol Se; 1.5 g, 5 mmol $C_7H_7Mo(CO)_2Br$). Die roten Kristalle wurden aus n-Pentan erhalten.

Darstellung der Spezies (1-7-η-C₇H₇)(CO)Mo(TeC₆H₅)₂Mo(CO)(1-7-η-C₇H₇) (II)

Dicarbonyldi(1-7-η-cycloheptatrienyl)-di-μ-phenyltellurodimolybdän (II). 0.14 g (0.02 mol) Li wurden in 30 ml Äther vorgelegt und 3.14 g (0.02 mol) C_6H_5Br so langsam zugetropft, dass die Lösung gerade siedete. Anschliessend wurde noch eine Stunde unter Rückfluss bis zum vollständigen Verschwinden des Li gerührt. Danach wurden 2.56 g (0.02 mol) Te als Suspension in 50 ml Diäthyläther im Zeitraum von 1 h langsam zugegeben. Es wurde eine Stunde bei Raumtemperatur und eine weitere Stunde unter Rückfluss gerührt. Nun wurden 3.2 g (0.01 mol) $C_7H_7Mo(CO)_2Br$ in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst langsam zugetropft. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der Rückstand wurde mit einem $CH_2Cl_2/n-$

Pentan-Gemisch (1/3) ausgezogen. Es entstand eine dunkelbraune Lösung, zurück blieb ein hellgrauer Rückstand (LiBr). Bei -78°C fiel aus der Lösung nach einigen Stunden ein schwarzer Niederschlag aus; die abgesaugte Lösung enthielt das bei der Reaktion entstandene Diphenylditellurid. Der Niederschlag konnte nach dem Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Petroläther (40–60) (1/2) in schwarzen nadelförmigen Kristallen analysenrein erhalten werden.

Darstellung der Spezies III (1–3- η -C₇H₇)(CO)₂Mo(OR)₃Mo(1–7- η -C₇H₇)

Dicarbonyl-(1–3- η -cycloheptatrienyl)-(1–7- η -cycloheptatrienyl)-tris- μ -methoxydimolybdän (IIIa). 1.6 g (5 mmol) Bromid wurden in 150 ml Methanol gelöst und anschliessend mit der äquimolaren Menge (0.27 g) NaOCH_3 gelöst in 50 ml Methanol umgesetzt. Die Lösung färbte sich grünlichgelb und wurde 48 h unter N_2 -Atmosphäre gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 30 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und die Nebenprodukte durch Zugabe von 300 ml Pentan/Petroläther (1/1) ausgefällt. Die gesuchte Substanz bleibt in Lösung, diese wird filtriert und das Lösungsmittel ohne Temperaturzufuhr langsam abgezogen. Aus der sich abkühlenden Lösung fallen schwarze feine Kristalle aus.

Chromatographie der Reaktionslösung (Al_2O_3 neutral, Säule 500×25 mm, CH_2Cl_2 /Aceton 4/1) ergibt neben einer orangefarbenen am Startpunkt verbleibenden Zone nur eine schnell laufende grüne Zone, die das gewünschte Produkt enthält. Die Lösung dieser Zone muss dann, wie oben beschrieben, aufgearbeitet werden, da immer noch geringe Mengen an Verunreinigungen anfallen.

Dicarbonyl-(1–3- η -cycloheptatrienyl)-(1–7- η -cycloheptatrienyl)-tris- μ -äthoxydimolybdän (IIIb). Die rotbraunen Kristalle, die sich dunkelgrün lösen, werden analog IIIa hergestellt. Ansatz: 1.6 g Bromid, 0.34 g NaOC_2H_5 , 150 ml $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, T 48 h.

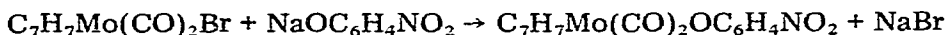
Dicarbonyl-(1–3- η -cycloheptatrienyl)-(1–7- η -cycloheptatrienyl) tris- μ -phenoxydimolybdän (IIIc). Der analog IIIa hergestellte schwarze Festkörper entsteht durch Trocknen des erhaltenen dunkelgrünen Öls am HV bei 50°C ; in den Lösungseigenschaften entspricht er IIIa. Ansatz: 1.6 g (5 mmol) Bromid, 1.5 g NaOC_6H_5 (13 mmol) in CH_2Cl_2 , T 48 h.

*Dicarbonyl-(1–3- η -cycloheptatrienyl)-(1–7- η -cycloheptatrienyl)-tris(μ -*p*-methylphenoxy)dimolybdän (IIIId).* Die schwarze Substanz wird, wie für IIIa beschrieben, erhalten. Ansatz: 1.6 g Bromid (5 mmol), 2 g $\text{KOC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (13 mmol), 300 ml CH_2Cl_2 , T 24 h.

*Dicarbonyl-(1–3- η -cycloheptatrienyl)-(1–7- η -cycloheptatrienyl)-tris(μ -*p*-chlorphenoxy)dimolybdän (IIIe).* Der schwarze Festkörper entsteht wie die Spezies IIIa–IIIId. Ansatz: 1.6 g Bromid (5 mmol), 1.6 g $\text{NaOC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ (13 mmol), 300 ml CH_2Cl_2 , T 60 h.

*Dicarbonyl-(1–7- η -cycloheptatrienyl)-*p*-nitrophenoxymolybdän, C₇H₇Mo(CO)₂OC₆H₄NO₂ (VII)*

1.6 g Bromid (5 mmol) werden in 150 ml MeOH gelöst und anschliessend auf 0°C gekühlt. Anschliessend werden 1.3 g (7 mmol) Natrium-*p*-nitrophenolat gelöst in 100 ml MeOH zugetropft. Das gemäss Reaktionsgleichung:



entstehende NaBr (gelöst) wird durch äquimolare Menge an Thallium(I)acetat (1.3 g, 5 mmol) durch Ausfällen von TlBr aus dem Gleichgewicht entfernt. Die zurückbleibende gelbrote Lösung wird auf einer Säule (600 × 25 mm) mit Kieselgel (0.05–0.2) und Benzol/Aceton (3/1) als Eluationsmittel aufgetrennt. Die zweite resultierende rote Zone enthält das gesuchte Produkt. Die Zone wird zur Trockne eingengt, in CHCl_3 (30 ml) aufgenommen und in 100 ml Pentan ausgefällt. Das rotbraune Produkt wird abgesaugt und getrocknet.

Dank

Wir danken Herrn Dr. D. Nöthe für die Aufnahme der ESR-Spektren, Herrn Dr. R. Geist für die massenspektroskopischen Untersuchungen, sowie Herrn Prof. B. Kanellakopoulos für die magnetischen Messungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Baden-Württemberg, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Friedrich-Ebert Stiftung danken wir für die grosszügige Unterstützung.

Literatur

- 1 D. Mohr, H. Wienand und M.L. Ziegler, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 66.
- 2 R. Havlin und G.R. Knox, *Z. Naturforsch. B*, 21 (1966) 1108.
- 3 M. Ahmad, R. Bruce und G.R. Knox, *J. Organometal. Chem.* 6 (1966) 1.
- 4 W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3563.
- 5 M. Sato und T. Yoshida, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1974) 395.
- 6 W.S. Haller und K.J. Irgolic, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 97; J.C. Piette und M. Remson, *Bull. Soc. Chem. Belges*, 79 (1970) 353.
- 7 R.A. Zingaro und W.C. Cooper, *Selenium*, Van Nostrand-Reinhold Company, New York, 1974, S. 410.
- 8 K. Weidenhammer, D. Mohr, H. Wienand und M.L. Ziegler, in Vorbereitung.
- 9 A. Salzer, *Inorg. Chim. Acta*, 17 (1974) 221.
- 10 G.R. Dobson, M.F.A. El Sayed, I.W. Stolz und R.K. Sheline, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 526.
- 11 K.M. Al-Kathumi und L.A.P. Kane-Maguire, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 1083.
- 12 G. Deganello, T. Boschi, L. Toniolo und G. Albertin, *Inorg. Chim. Acta*, 10 (1974) L3.
- 13 K. Weidenhammer, D. Mohr und M.L. Ziegler, in Vorbereitung.
- 14 D.T. Bertelli, *Dissertation Abstr.*, 22 (1962) 3850.
- 15 R.J. Haines, J.A. De Beer und R. Greatrex, *J. Organometal. Chem.*, 85 (1975) 89.
- 16 E.F. Ashworth, M.L.H. Green und J. Knight, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 5.
- 17 G.C. Allen, M. Green, B.J. Lee, H.P. Kirsch und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 795.
- 18 R.B. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1587.
- 19 L.F. Dahl und N.G. Connelly, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 7470.
- 20 R. Holm, R.B. King und F.G.A. Stone, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 219.