

## METALLORGANISCHE LEWIS-SÄUREN; METALLKOMPLEXE MIT SCHWACH KOORDINIERTEN ANIONISCHEN LIGANDEN

### XII \*. REAKTIONEN VON $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoX}$ ( $\text{X}^- = \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{AsF}_6^-, \text{SbF}_6^-$ ) MIT METHYL-CARBONYL-KOMPLEXEN SOWIE MIT COBALTOCEN, NICKELOCEN UND $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ . STRUKTUR VON $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{CH}_3)\text{OMo}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]^+ \text{SbF}_6^-$ MIT ACETYLBRÜCKE

KARLHEINZ SÜNKEL, ULRICH NAGEL und WOLFGANG BECK \*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, 8000 München 2 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 21. Januar 1983)

#### Summary

The acyl-bridged complexes  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-COCH}_2\text{Ph})\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]^+ \text{BF}_4^-$  (**2b**),  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\mu_2\text{-}\eta^1\text{-COCH}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]^+ \text{SbF}_6^-$  (**4**) besides other products have been obtained from the reaction of  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoX}$  ( $\text{X}^- = \text{BF}_4^-, \text{SbF}_6^-$ ) with  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoCH}_2\text{Ph}$  and  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeCH}_3$ , respectively. The X-ray structure of **4** has been determined. Hydride and methyl transfer occurs in the reaction of  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$  with  $(\text{CO})_5\text{MCH}_3$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) to give  $\{[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}]_2\text{H}\}^+ \text{BF}_4^-$ ,  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoCH}_3$  and  $(\text{CO})_5\text{MFBF}_3$ .  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$  reacts with  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$  to give a 1:1 adduct, whereas with  $\text{M}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ ) redox reactions have been observed.

#### Zusammenfassung

Durch Umsetzung von  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoX}$  ( $\text{X}^- = \text{BF}_4^-, \text{SbF}_6^-$ ) mit  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoCH}_2\text{Ph}$  bzw.  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeCH}_3$  wurden die acylverbrückten Komplexe  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-COCH}_2\text{Ph})\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]^+ \text{BF}_4^-$  (**2b**) und  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\mu_2\text{-}\eta^1\text{-COCH}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]^+ \text{SbF}_6^-$  (**4**) erhalten. Die Röntgenstruktur von **4** wurde bestimmt. Bei der Reaktion von  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$  mit  $(\text{CO})_5\text{MCH}_3$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) erfolgt Hydrid- und Methylübertragung unter Bildung der Verbindungen  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoCH}_3$ ,  $(\text{CO})_5\text{MFBF}_3$  und  $\{[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}]_2\text{H}\}^+ \text{BF}_4^-$ .  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$  und

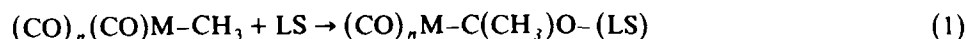
\* XI. Mitteilung siehe Ref. 1.

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$  liefern ein 1:1-Addukt, während bei der Umsetzung von  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoX}$  ( $\text{X}^- = \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{AsF}_6^-, \text{SbF}_6^-$ ) mit den Metallocenen  $\text{M}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) Redoxreaktionen auftreten.

## Einleitung

Bei der Umsetzung von Lewis-Säuren (LS) mit Methyl-Metallkomplexen wurden je nach eingesetzter Säure und den übrigen Liganden folgende Reaktionen beschrieben:

Für Methyl-carbonyl-Komplexe ist häufig eine Aktivierung der Methylwanderung vom Metall zum CO zu beobachten [2]:



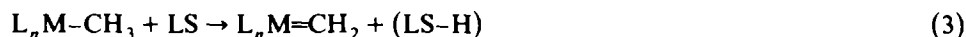
(z.B.  $\text{LS} = \text{AlCl}_3$ )

Andererseits kann Abstraktion der Methylgruppe auftreten



( $\text{LS} = \text{Ph}_3\text{C}^+, \text{H}^+$  [3,4])

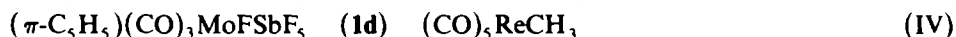
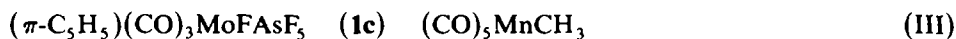
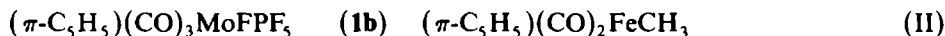
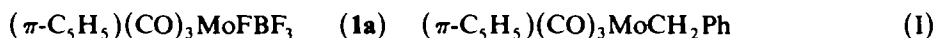
oder nur ein Hydridion aus der Methylgruppe entfernt werden [5]:



Die Umsetzung von  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoBF}_3$  (**1a**) mit  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoCH}_3$  führt zu dem symmetrisch acetylverbrückten kationischen Komplex [6,1]  $\{[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}]_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CH}_3\text{CO})\}^+ \text{BF}_4^-$  (**2a**).

Mit  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeCH}_3$  wurde von LaCroce und Cutler [6] der  $\mu_2$ -Acetyl-Komplex  $\{[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{CH}_3)\text{OMo}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]\}^+$  erhalten.

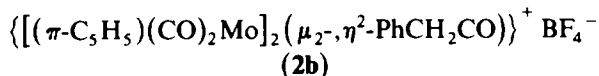
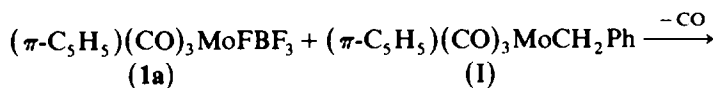
Im folgenden berichten wir über die Reaktion von  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoX}$  ( $\text{X}^- = \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{AsF}_6^-, \text{SbF}_6^-$ ) mit verschiedenen Methyl-Komplexen:



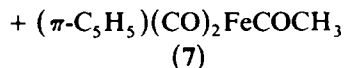
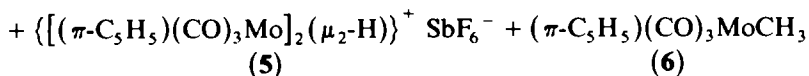
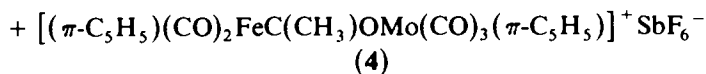
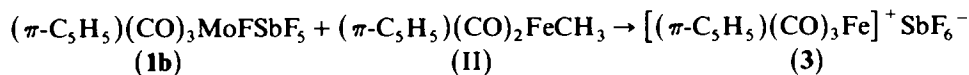
Da **2a** auch durch Reaktion von  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoCH}_3$  mit  $\text{Ph}_3\text{CBF}_4$  erhalten werden kann [1],  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CH}_3$  und  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CH}_3$  [4b] mit  $\text{Ph}_3\text{CBF}_4$  dagegen ausschliesslich die Tetrafluoroborato-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{MFBF}_3$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) liefern, wurde auch nochmals die Reaktion von  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeCH}_3$  mit Tritylsalzen untersucht, bei der Green und Nagy in geringer Ausbeute  $\{(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\}^+ \text{ClO}_4^-$  erhalten konnten [7]. Schliesslich wurde anhand der elektronenreichen Cyclopentadienyl-Komplexe  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ , Nickelocen und Cobaltocen untersucht, ob durch Reaktion unserer metallorganischen Lewis-Säuren mit diesen Lewis-Basen [8] Metall-Metall-Bindungen entstehen.

## Ergebnisse

Die Reaktion von **1a** mit dem Benzyl-Komplex I liefert analog wie der entsprechende Methyl-Komplex die Verbindung **2b** mit  $\mu_2\text{-}\eta^2$ -Phenylacetyl-Brücke:



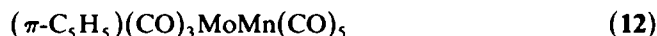
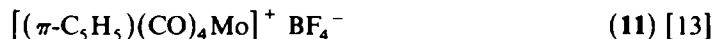
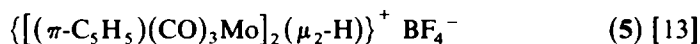
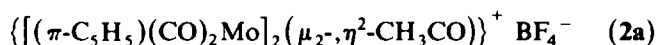
Bei der Umsetzung von **1b** mit II [6,1] entstehen verschiedene Produkte:



Die Verbindungen 3–7 konnten IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. **4** konnte auch durch Reaktion von **1b** mit **7** erhalten und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (vgl. unten). Bei dieser Reaktion wurde in grösseren Mengen ein weiteres Produkt (**8**) erhalten, das bisher nicht aufgeklärt werden konnte (vgl. Experimenteller Teil, Tab. 4).

Die Umsetzung von Ph<sub>3</sub>CBF<sub>4</sub> mit II liefert ein Produktgemisch, das (neben den Ausgangsverbindungen) **3**, **7** und (π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>FeFBF<sub>3</sub> (**9a**) enthält. **9a** wurde anhand des charakteristischen Aufspaltungsmusters der ν(B–F)Banden (vgl. z.B. [4]) identifiziert; **9a** wurde von Mattson und Graham auf anderem Weg erhalten [9].

Durch Reaktion von (CO)<sub>5</sub>MnCH<sub>3</sub> (III) mit **1a** wurden zahlreiche Produkte erhalten:

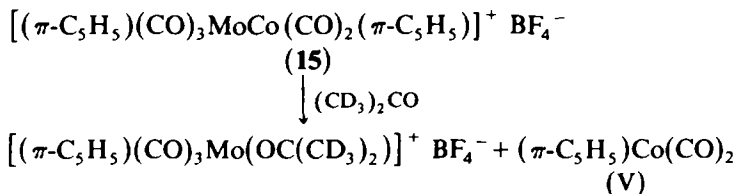


Die <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren weisen ferner auf einen Acetyl-Komplex und auf Acetaldehyd in der Reaktionslösung hin.

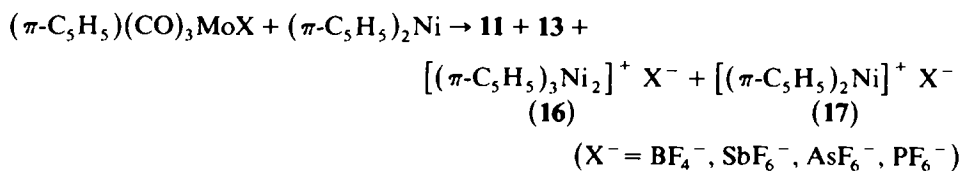
Die Umsetzung von **1a** mit (OC)<sub>5</sub>MnCD<sub>3</sub> ergibt die gleichen Produkte, d.h. die Verbindungen **10**–**13** sowie  $\{[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}]_2(\mu_2\text{-}, \eta^2\text{-CD}_3\text{CO})\}^+ \text{BF}_4^-$  und (π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>MoCD<sub>3</sub> und vermutlich  $\{[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}]_2(\mu_2\text{-D})\}^+ \text{BF}_4^-$ .

Bei der analogen Umsetzung von Re(CO)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> (IV) mit **1a** wurden neben **2a**, **5** und **6** folgende Verbindungen nachgewiesen:  $\{(\text{CO})_5\text{Re}(\text{H}_2\text{O})\}^+ \text{BF}_4^-$  (**14a**) [4]; (CO)<sub>5</sub>Re(OH)BF<sub>3</sub> (**14b**) [4b].

Die Reaktion von **1a** mit  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$  (**V**) liefert das Addukt **15**:



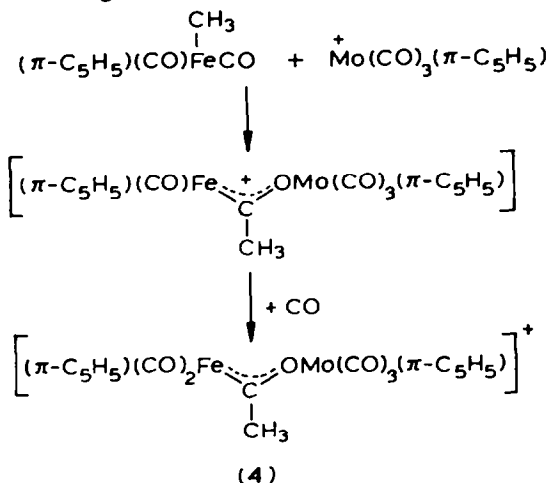
**15** zerfällt in Aceton- $d_6$  zu **V** und dem Aceton-Komplex von **1a**. Bei der Reaktion von Nickelocen mit **1a–1d** entsteht schon bei  $-60^\circ\text{C}$  sofort ein braunschwarzer Niederschlag, der aus **11**, **13** und vermutlich den Salzen **16** und **17** [10] besteht.



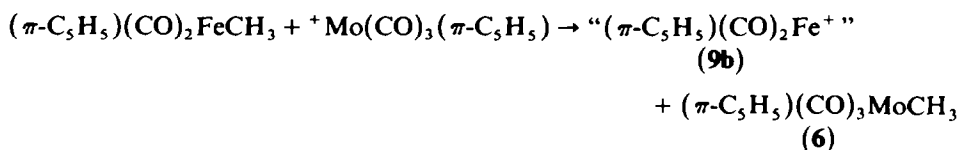
Mit Cobaltocen und **1a** entstehen  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^+ [(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}]^-$  (**18**) sowie  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^+ \text{BF}_4^-$  (**19**).

### Diskussion

Während bei der Reaktion von **1** mit Alkyltricarbonyl- $\pi$ -cyclopentadienylmolybdän-Komplexen nur symmetrisch acylverbrückte Komplexe **2** als Folgeprodukte einer Umsetzung nach Gl. 1 erhalten werden, ist das Reaktionsverhalten der anderen Alkyl-Komplexe wesentlich komplizierter. Bei dem Eisenkomplex II überwiegt die Reaktion nach Gl. 1:

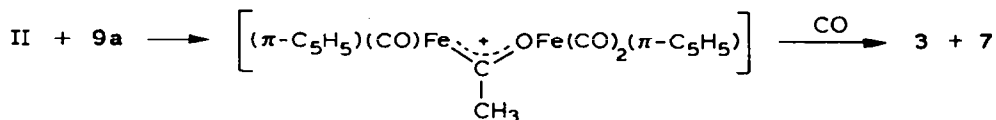
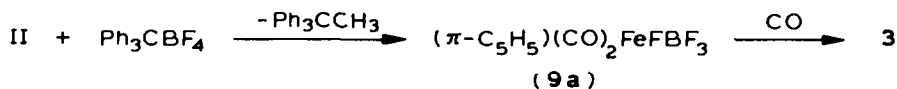


Durch Zersetzung von **4** entsteht der Acetyl-Komplex **7**. Daneben tritt  $\text{CH}_3$ -Übertragung auf:

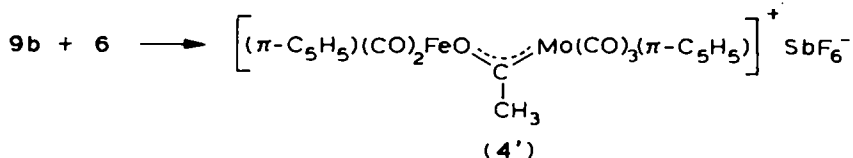


**9b** stabilisiert sich wie bekannt [11] durch Carbonylübertragung zum Kation  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Fe}]^+$  (**3**).

Analog entsteht bei der Reaktion von  $\text{Ph}_3\text{CBF}_4$  mit **II** zunächst **9a**, dieses reagiert mit überschüssigem **II** zu **3** und **7** weiter:

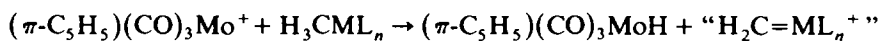


Letztere Reaktion wurde auch von LaCroce und Cutler beobachtet [6]. Ein durch Reaktion von **9b** mit **6** denkbare, zu **4** isomeres, Produkt **4'** konnte nicht char-



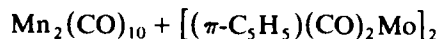
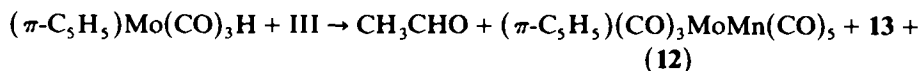
akterisiert werden. **4'** kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, da es sich wie **4** leicht zur Methylverbindung **6** unter CO-Abspaltung zersetzen sollte [12].

**5** entsteht vermutlich durch Hydridabstraktion aus den Methylkomplexen **II-IV** über den monomeren Hydridkomplex gemäss

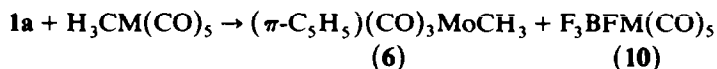


Die Bildung von **5** auf diesem Weg wurde schon früher nachgewiesen [13]. Andererseits wird kein Hinweis auf den Verbleib der Methylene-Komplexe “ $\text{H}_2\text{C}=\text{ML}_n^+$ ” gefunden. Diese sollten instabil sein und unter Bildung von Methyl- und Ethylenkomplexen zerfallen [14]. Denkbar ist, dass bei der Vielzahl anderer potentieller Liganden in der Reaktionslösung Ethylen aus diesen Komplexen verdrängt wird.

Der Hydrid-Komplex sollte bei Anwesenheit von Methyl-Komplexen nach Untersuchungen von Bergman und Mitarbeitern [15] Acetaldehyd und dimere Neutralkomplexe bilden:



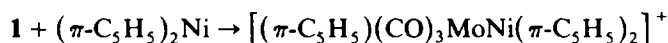
Tatsächlich können **12** und **13** sowie Acetaldehyd gefunden werden, dagegen waren  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}]_2$  und  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  nicht nachzuweisen. Bei höherer Temperatur überwiegt die Methylabstraktion nach



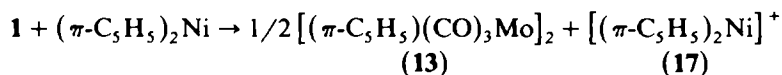
(M = Mn, Re)

Die zu **10** analoge Rheniumverbindung konnte nicht isoliert werden, jedoch  $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{H}_2\text{O})]^+$  und  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{BF}_3\text{OH}$  [4]. Als Folgereaktion entsteht aus **6** und **1a** der  $\mu_2$ -,  $\eta^2$ -Acetyl-Komplex **2a**. Die Bildung des Tetracarbonylcyclopentadienylmolybdän-Komplexes **11** ist durch einfache Zersetzung des  $\text{BF}_4$ -Komplexes **1a** zu erklären [13].

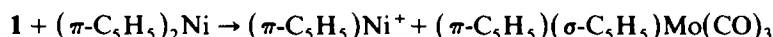
Wesentlich einfacher gestaltet sich die Umsetzung der Lewis-Säuren  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}^+$  mit den Lewis-Basen  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Co}$ ,  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$  und  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$  [8]. Erstere Lewis-Base führt in einer einfachen Lewis-Säure-Base-Reaktion zum Addukt **15**, während das Molybdänatom durch Nickelocen um eine, durch Cobaltocen aber um zwei Oxidationsstufen reduziert wird. Im Fall des Nickelocens kann nicht gesagt werden, ob die Reduktion der Primärschritt ist. Aufgrund der C,H-Analysen der mit den  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  und  $\text{AsF}_6^-$ -Komplexen **1a–1c** erhaltenen Niederschläge war die Bildung eines 1 : 1 Adduktes naheliegend.



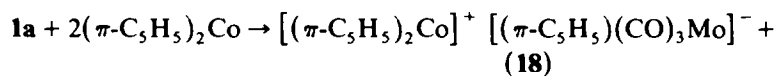
Aufgrund der spektroskopischen Befunde muss aber angenommen werden, dass eine Elektronenübertragung stattgefunden hat:



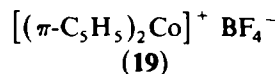
Die Reaktion von **17** mit Nickelocen führt nach Werner und Salzer [16] zum Tripeldecker  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_2]^+$  (**16**). Prinzipiell besteht die Möglichkeit, dass **1** wie andere Lewis-Säuren [17] an einem Cyclopentadienylring des Nickelocens angreift und diesen abstrahiert.



Es konnte jedoch kein Hinweis auf die Bildung von  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3$  gefunden werden, das auf anderem Wege von uns dargestellt wurde und bei den verwendeten Reaktionstemperaturen durchaus stabil ist. Das Cobaltociniumion ist besonders stabil und so ist es nicht überraschend, dass bei der Umsetzung von **1** mit Cobaltocen **18** und **19** entstehen. **18** wurde bereits früher bei der Umsetzung von  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^+$  mit  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}]^-$  erhalten [18]. Die grössere Reduktionskraft des Cobaltocens (vgl. [19]) ist offensichtlich für die Zweielektronenreduktion des Molybdänatoms verantwortlich.



(18)



(19)

#### Beschreibung der Struktur von **4**

In der asymmetrischen Einheit von **4** ist ein Molekül enthalten (s. Fig. 1.). Die wichtigsten Abstände sind in Tab. 1, die wichtigsten Winkel in Tab. 2 aufgeführt.

In **4** wird eine  $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}$ - und eine  $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}$ -Einheit über das C- und O-Atom der Acetylgruppe verbrückt, wobei das Eisenatom eine pseudo-tetraedrische und das Molybdänatom eine tetragonal-pyramidale Umgebung erhält [20].

In Tab. 3 werden Abstände und Winkel der  $\text{FeC}(\text{CH}_3)\text{OMo}$ -Einheit mit den

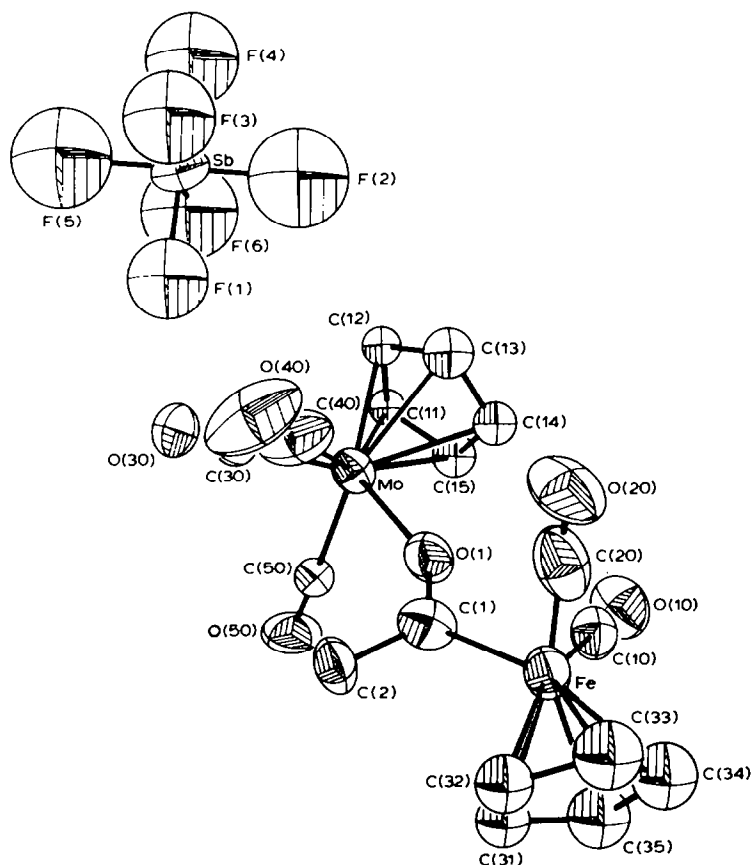


Fig. 1. Molekül-Struktur von 4.

Daten einiger anderer verbrückter Acetyl-Komplexe verglichen. Auffällig ist der in 4 nur unwesentlich aufgeweitete C–O-Bindungsabstand der Acetyl-Brücke gegenüber Komplexen mit endständigen Acetylgruppen (vgl. [2] und dort zitierte Literatur).

TABELLE 1

WICHTIGE BINDUNGSABSTÄNDE VON 4<sup>a</sup> (pm)

Mo–O(1)	215.8(8)	Fe–C(1)	196(1)
Mo– $\bar{C}$ (Cp <sub>1</sub> )	236(1)	Fe– $\bar{C}$ (Cp <sub>2</sub> )	212(1)
Mo– $\bar{C}$ (Cp' <sub>1</sub> )	232(3)	Fe– $\bar{C}$ (Cp' <sub>2</sub> )	216(3)
Mo–C(30)	202(1)	Fe–C(10)	178(1)
Mo–C(40)	203(2)	Fe–C(20)	180(2)
Mo–C(50)	201(1)	C(10)–O(10)	113(1)
C(30)–O(30)	109(2)	C(20)–O(20)	112(2)
C(40)–O(40)	113(2)	C(1)–O(1)	122(1)
C(50)–O(50)	113(1)	C(1)–C(2)	149(2)

<sup>a</sup> C(1), C(2) und O(1) sind die Atome der Acetylbrücke, C(10)–C(50) die C-Atome, O(10)–O(50) die O-Atome der 5 CO-Liganden und Cp<sub>1</sub>/Cp'<sub>1</sub> bzw. Cp<sub>2</sub>/Cp'<sub>2</sub> die Cyclopentadienringe in ihren jeweils zwei Lagen.

TABELLE 2  
WICHTIGE BINDUNGSWINKEL VON **4** (Grad)

C(30)–Mo–C(50)	77.5(4)	C(10)–Fe–C(20)	95.6(6)
C(30)–Mo–C(40)	79.0(6)	C(10)–Fe–C(1)	87.9(5)
C(30)–Mo–O(1)	142.5(4)	C(20)–Fe–C(1)	85.7(6)
C(40)–Mo–C(50)	112.9(5)		
C(40)–Mo–O(1)	81.5(5)		
C(50)–Mo–O(1)	81.1(4)		

Auch der Fe–C(acyl)-Abstand von 196 pm ist mit dem entsprechenden Abstand anderer Verbindungen (beispielsweise 185.9 pm in der vorletzten Verbindung in Tab. 3 [21]) vergleichbar. Die Winkel am C(acyl)-atom liegen alle sehr nahe am idealen  $sp^2$ -Bindungswinkel von  $120^\circ$  und zeigen damit eine geringere Streuung um diesen Wert als entsprechende Winkel der Vergleichsverbindungen in Tab. 4. Der grosse C–O–Mo-Winkel ist vielleicht dadurch bedingt, dass **4** im Unterschied zu allen Vergleichsbeispielen keine weiteren Brückenliganden enthält.

Für die beiden Cyclopentadienylringe in **4** wird eine Fehlordnung gefunden, wobei zwei Lagen für jeden Cyclopentadienylring im Verhältnis 6/4 auftreten (vgl. Tab. 1).

### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter getrocknetem Argon in absolutem Methylenchlorid durchgeführt. Die Hydrido- und Alkyl-Komplexe wurden nach (z.T. modifizierten) Literaturangaben erhalten [25]. Die Darstellung von  $(\pi-C_5H_5)(CO)_3MoX$  ( $X^- = FBF_3^-, PPF_3^-$ ) [13] und die Umsetzung von **1b** mit II [1] wurde von uns bereits früher beschrieben. Die verwendeten Tritylsalze  $Ph_3C^+ X^-$  wurden im Handel bezogen und aus  $CH_2Cl_2$  umkristallisiert.

Für die IR-Messungen stand ein Perkin–Elmer-Gerät Modell 325, für die  $^1H$ -NMR-Spektren ein Jeol-FX 90-NMR-Gerät zur Verfügung. Die spektroskopischen Daten der erhaltenen Verbindungen sind in Tab. 4 wiedergegeben.

#### *Tricarbonyl- $\pi$ -cyclopentadienylhexafluoroantimonatomolybdän (1d) und Tricarbonyl- $\pi$ -cyclopentadienylhexafluoroarsenatomolybdän (1c)*

Etwa 1 mmol  $Ph_3C^+ SbF_6^-$  bzw.  $Ph_3C^+ AsF_6^-$  werden in 10 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst und auf  $-40^\circ C$  gekühlt. Zu dieser Lösung wird festes  $(\pi-C_5H_5)(CO)_3MoH$  solange gegeben, bis im IR-Spektrum die charakteristische Bande des  $Ph_3C^+$ -Ions bei  $1355\text{ cm}^{-1}$  verschwindet. In beiden Fällen bildet sich umgehend ein purpurvioletter Niederschlag, der abzentrifugiert, zweimal mit je 10 ml Hexan gewaschen und bei  $-20$  bis  $0^\circ C$  8 h im Hochvakuum getrocknet wird. Es bleiben leuchtend blauviolette Pulver zurück.

(**1b**: Gef.: C, 20.17; H, 1.43;  $C_8H_5F_6MoO_3Sb$  ber.: C, 19.98; H, 1.05%. Molmasse 480.8; **1c**: Gef.: C, 24.49; H, 1.61;  $C_8H_5AsF_6MoO_3$  ber.: C, 22.14; H, 1.16%. Molmasse 434.0).

#### *Umsetzung von $(\pi-C_5H_5)(CO)_2FeCH_3$ (II) mit $Ph_3CBF_4$*

Etwa 0.9 mmol  $Ph_3CBF_4$  und 1.1 mmol II werden in festem Zustand gemischt. Bei ca.  $0^\circ C$  wird mit 20 ml  $CH_2Cl_2$  versetzt und während 100 h ein Tem-

(Fortsetzung s. S. 238)



TABELLE 3  
 BINDUNGLÄNGEN UND -WINKEL IN DER EINHEIT  $M_1$   $C(CH_3)OM_{11}$  VON 4 UND EINIGER VERGLEICHVERBINDUNGEN

Verbindung	$M_1$	$M_{11}$	Abstände (pm)			Winkel (grad)		
			CC	CO	$M_1CC$	CCO	$M_1CO$	COM <sub>11</sub>
4 Cp <sub>2</sub> Zr(OCCH <sub>3</sub> )M(α(CO) <sub>2</sub> Cp	Fe	Mo	149(2)	122(1)	122,3(8)	119(1)	118,8(9)	145,5(8)
	Mo	Zr	—	128,5	124,1	110,5	125,4	111,2
(CO) <sub>3</sub> Mn(μ-OCCH <sub>3</sub> )(μ-OCPh)(μ-PPh <sub>2</sub> )IrCp	Ir	Mn	153,5	125,7	120,2	115,1	124,7	124,3
	Ru	Ru	150,9	124,6	127,5	115,0	117,5	124,7
(Ru <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> (OCEt) <sub>2</sub> (OH)(CO) <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Ru	Ru	149,7	127,6	126,7	116,1	117,2	
(CpCOFe(COCH <sub>3</sub> )(CO-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ))BF <sub>2</sub>	Fe	B	150,9	129,7	126,0	107,7	127,3	124,5
	Mn	Al	155	130	127,7	109,8	122,3	130,5
(CO) <sub>4</sub> Mn(C(OAlBr) <sub>2</sub> )(CH <sub>3</sub> )	Mn	Al	155	130	127,7	109,8	122,3	130,5

TABELLE 4  
SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN

Verbindung	IR (cm <sup>-1</sup> )	Sonstige <sup>a</sup>		<sup>1</sup> H NMR (ppm)		Lösungs- mittel
		$\nu(\text{CO})^a$	Sonstige <sup>a</sup>	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)^c$	$\delta(\text{CH}_2\text{R})$	
<b>1b</b>	2079, 2001 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )		$\nu(\text{Sb-F})$ 679(E), 662(A <sub>1</sub> ), 642(A <sub>1</sub> )	6.02	-	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>1c</b>	2072, 1985		$\nu(\text{As-F})$ 726(E), 699(A <sub>1</sub> ), 669(A <sub>1</sub> )	6.02	-	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>2a<sup>b</sup></b>				6.19	3.06	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO
				5.99	2.97	CD <sub>3</sub> CN
<b>2b</b>	2073vs, 2021vs, 2003vs, 1914vs			6.22	4.67	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO
						(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
<b>3<sup>b</sup></b>	2125s, 2072vs			6.10	-	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO
<b>5<sup>b</sup></b>	2045m, 1970vs,m			6.17	-	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO
						(Mo-H)
<b>6<sup>b</sup></b>					0.30	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>7<sup>b</sup></b>	2010, 1962, 1663			5.03	2.58	CDCl <sub>3</sub>
<b>8</b>	2063, 2018, 2000, 1906		$\nu(\text{OH})$ 3622, 3550 $\delta(\text{OH})$ 1630sh, 1620vs	6.22	3.08	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO

9		$\nu$ (B-F) 1157, 938, 762	5.40	CDCl <sub>3</sub> (-60°C)
10 <sup>b</sup>	2165vw, 2072vs, 2036s, 1990w			
11 <sup>b</sup>	2122s, 2040vs (KBr)	$\nu$ (B-F) 1145s, 1115vs, 919s, 749m,br	6.43 6.29 5.55	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO
12 <sup>b</sup>	2090m, 1975vs, br 1896vs, 1875sh (KBr)		6.20 (5H), 6.13 (5H)	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO
13 <sup>b</sup>	1954vs, 1920s, 1900sh, 1887vs (KBr)		5.40 (10H), 4.70 (5H)	CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>
14a + 14b <sup>b</sup>	2170w, 2058vs, 2048vs, 1997m		5.72 (10H), 5.14 (5H)	CD <sub>3</sub> CN
15	2071, 2036sh, 2026sh, 2012, 1968, 1921, 1797		5.91	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO
16 [10]				
18 <sup>b</sup>	1895vs, 1882vs, 1765vs, 1735sh	$\nu$ (B-F) 1075vs, br, 1035vs (KBr)		
19 <sup>b</sup>				

<sup>a</sup> In Nujol, soweit nicht anders angegeben. <sup>b</sup> Diese Verbindungen wurden bereits früher in der Literatur beschrieben. Die angegebenen Daten wurden von uns gemessen mit Ausnahme von 16. <sup>c</sup> Die chemischen Verschiebungen sind immer auf das jeweilige Lösungsmittel bezogen:  $\delta$ (CHDCl<sub>2</sub>) 5.30 ppm;  $\delta$ (CHD<sub>2</sub>CN) 1.95 ppm;  $\delta$ (CHD<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>) 4.30 ppm;  $\delta$ (C<sub>2</sub>HD<sub>2</sub>CO) 2.06 ppm.

peraturbereich von  $-10$  bis  $+10^\circ\text{C}$  eingehalten. Der dabei sich bildende Niederschlag von fast reinem **3** wird abzentrifugiert, mit 10 ml Hexan gewaschen und 3 h bei Raumtemperatur getrocknet (Ölpumpenvakuum). Durch Zugabe von 20 ml Hexan zur weinroten Reaktionslösung kann ein orangegelber Niederschlag gefällt werden, der 3 h bei Raumtemperatur getrocknet wird. Er enthält neben  $\text{Ph}_3\text{CBF}_4$  die Verbindungen **7** und **9a** und einen Komplex, der vermutlich ( $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1522\text{ cm}^{-1}$ ) koordiniertes Acetyl enthält ( $\{(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{CH}_3)\text{OFe}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\}^+\text{BF}_4^-$ ?). Ein weiteres Signal im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-60^\circ\text{C}$ ;  $\delta$  5.40 ppm) wird versuchsweise **9a** zugeordnet.

#### Umsetzung von **1a** mit $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CH}_3$ (III) und $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CD}_3$ ( $d_3$ -III)

In zwei Schlenkrohren werden parallel je 0.9 mmol **1a** in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-34^\circ\text{C}$  mit jeweils 0.21 g III bzw.  $d_3$ -III (etwa 1.0 mmol) versetzt und langsam auf  $25^\circ\text{C}$  gebracht. Nach 24 h werden die gebildeten Niederschläge untersucht. Anhand der IR-Spektren lässt sich **2a** bzw.  $d_3$ -**2a** und **10**, anhand der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren **2a** (bzw.  $d_3$ -**2a**) und **11** identifizieren. Im Niederschlag der Umsetzung mit  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CH}_3$  wird  $\{[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}]_2\text{H}\}^+\text{BF}_4^-$  (**5**) durch IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nachgewiesen. Bei der entsprechenden Umsetzung mit  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CD}_3$  zeigt sich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kein Hochfeldsignal; die Lage der Cyclopentadienylresonanz von **5** ist nur so geringfügig von **2a** verschieden (etwa 0.02 ppm), dass aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in diesem Gebiet allein das Vorliegen von **5** bzw. der entsprechenden monodeutierten Verbindung weder ausgeschlossen noch bewiesen werden kann. Durch Stehenlassen der Reaktionslösung können nach einem weiteren Tag Kristalle von **2a** bzw.  $d_3$ -**2a** abgetrennt werden, womit die Methylübertragung bewiesen wird. Die Reaktionslösungen weisen typischen Aldehyd-Geruch auf. Eine schwache IR-Bande bei  $1710\text{ cm}^{-1}$  deutet auf Acetaldehyd hin; eine weitere IR-Bande bei  $1640\text{ cm}^{-1}$  und ein  $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei  $\delta$  2.68 ppm (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) kann als Hinweis auf einen Acetyl-Komplex angesehen werden. Aus dieser Lösung fällt nach einem weiteren Tag ein purpurvioletter Niederschlag von **13** aus. Die Reaktionslösung wird zur Trockene abgezogen und der Rückstand sublimiert. Der Reihe nach werden geringe Mengen III bzw.  $d_3$ -III, **6** bzw.  $d_3$ -**6** und **12** erhalten.

#### Umsetzung von **1a** mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CH}_3$ (IV)

Etwa 0.6 mmol **1a** in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden bei  $-35^\circ\text{C}$  mit 0.6 mmol IV versetzt. Innerhalb 7 h wird die Temperatur auf  $-5^\circ\text{C}$  erhöht. Der entstandene Niederschlag von **5** wird abzentrifugiert, zweimal mit 10 ml Hexan gewaschen und bei Temperaturen zwischen  $-10$  und  $0^\circ\text{C}$  getrocknet.

Bei längerem Stehen (34 h) der Lösung bei Raumtemperatur bildet sich weiterer Niederschlag: **14a** [**4**] und **14b** [**4b**] und schliesslich auch wieder Kristalle von **2a**.

#### $(\mu_2\text{-},\eta^2\text{-phenylacetyl})\text{bis}(\text{tricarboxyl-}\pi\text{-cyclopentadienylmolybdän})\text{tetrafluorborat}$ (**2b**)

Etwa 0.6 mmol **1a** werden in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30^\circ\text{C}$  mit 0.7 mmol I versetzt und langsam auf Raumtemperatur gebracht. Der sich dabei bildende Niederschlag von **11** wird abzentrifugiert, zweimal mit 10 ml Hexan gewaschen, 3 h im Vakuum getrocknet und durch sein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum charakterisiert. Die Reaktionslösung wird mit 15 ml Hexan versetzt und 2 h bei  $-20^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Der entstandene Niederschlag von **2b** wird abzentrifugiert, mit 10 ml Hexan gewaschen und 5 h getrocknet.

(Gef.: C, 43.35; H, 3.07;  $C_{22}H_{17}BF_4Mo_2O_5$  ber.: C, 41.28; H, 2.68%. Molmasse 640.05).

*(Tricarbonyl- $\pi$ -cyclopentadienylmolybdän)(dicarbonyl- $\pi$ -cyclopentadienylkobalt)tetrafluorborat (15)*

0.9 mmol **1a** und 1.0 mmol V werden in 10 ml  $CH_2Cl_2$  bei  $-30^\circ C$  zur Reaktion gebracht. Nach 4 h wird bei  $-18^\circ C$  mit 10 ml Hexan versetzt. Nach weiteren 90 min bei  $-50^\circ C$  wird der Niederschlag von **15** isoliert, mit 20 ml Hexan gewaschen und eine Stunde bei  $-40^\circ C$ , dann 4 h bei Raumtemperatur getrocknet.

(Gef.: C, 34.72; H, 2.13;  $C_{15}H_{10}BCoF_4MoO_5$  ber.: C, 35.19; H, 2.13%. Molmasse 511.91).

*Umsetzung von 1a, 1c und 1d mit Nickelocen*

Etwa 0.7 mmol der Verbindungen **1a**, **1c** bzw. **1d** werden in 10 ml  $CH_2Cl_2$  bei tiefen Temperaturen (**1a**  $-30^\circ C$ , **1c** und **1d**  $-60^\circ C$ ) mit überschüssigem Nickelocen versetzt, wobei sofort Niederschläge entstehen. Diese werden abzentrifugiert, in der Kälte zunächst einmal mit je 10 ml Hexan gewaschen und im Hochvakuum 4 h bei Raumtemperatur getrocknet. Die IR-Spektren zeigen neben den Banden von  $[(\pi-C_5H_5)(CO)_4Mo]^+$  ( $\nu(CO)$  2122w, 2038s) und  $[(\pi-C_5H_5)(CO)_3Mo]_2$  ( $\nu(CO)$  1951vs, 1923vs, 1900vs, 1888vs  $cm^{-1}$ ; Nujol) noch Schultern, die **1** zugeordnet werden können.

Analysen, berechnet für die verschiedenen 1:1-Addukte  $C_{18}H_{15}MoNiO_3^+ X^-$  ( $X = BF_4^-, AsF_6^-, PF_6^-$ ).

(Gef.: C, 42.42; H, 3.29;  $C_{18}H_{15}BF_4MoNiO_3$  ber.: C, 41.51; H, 2.90%. Molmasse 520.76. Gef.: C, 33.34; H, 2.66;  $C_{18}H_{15}AsF_6MoNiO_3$  ber.: C, 34.71; H, 2.43%. Molmasse 622.87. Gef.: C, 35.31; H, 2.69;  $C_{18}H_{15}F_6MoNiO_3P$  ber.: C, 37.34; H, 2.62%. Molmasse 578.92).

*Umsetzung von 1b mit Nickelocen*

Etwa 1.5 mmol **1b** werden bei  $-80^\circ C$  mit 1.5 mmol Nickelocen in 15 ml  $CH_2Cl_2$  versetzt. Nach 4 h bei dieser Temperatur wird zentrifugiert und der schwarzbraune Niederschlag weitere 4 h bei  $-20$  bis  $0^\circ C$  20 ml  $CH_2Cl_2$  gerührt. Es wird erneut abzentrifugiert und das Zentrifugat 3 h im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. ( $^1H$ -NMR:  $\delta$  5.91 ppm (stark); 5.37 und 4.67 ppm (schwach), in  $CD_3NO_2$ ). Die eingeengte Reaktionslösung zeigt stark verbreiterte Resonanzen im  $^1H$ -NMR-Spektrum bei  $\delta$  5.42 und 4.74 ppm (in  $CD_3NO_2$ ), die gut mit den Literaturwerten für  $[(\pi-C_5H_5)_3Ni_2]^+ BF_4^-$  übereinstimmen [10].

Die  $CH_2Cl_2$ -Waschlösung wird zur Trockene eingeengt und mit etwa 5 ml Nitromethan extrahiert und in Ether getropft. Der ausgefallene hellbraune Niederschlag wird 2 h getrocknet und als  $[(\pi-C_5H_5)(CO)_4Mo]^+ SbF_6^-$  identifiziert. Der purpurviolette, in Nitromethan unlösliche Rückstand wird ebenfalls getrocknet und IR-spektroskopisch als **13** charakterisiert.

*Di( $\pi$ -cyclopentadienyl)kobalt-tricarbonyl- $\pi$ -cyclopentadienylmolybdat (18)*

Etwa 0.5 mmol **1a** werden mit einigen Spatelspitzen Cobaltocen versetzt und in 8 ml  $CH_2Cl_2$  bei  $-25^\circ C$  gelöst. Nach 1 h wird abzentrifugiert, der Rückstand mit Hexan gewaschen und das Waschhexan zur Reaktionslösung gegeben. Das Zentrifugat wird 6 h im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet: **18**. (Gef.: C,

(Fortsetzung s. S. 242)

TABELLE 5  
ATOMPARAMETER VON 4

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U$ bzw. $U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Mo	0.20574(7)	0.13495(6)	0.07305(4)	0.0441(4)	0.0419(4)	0.0446(4)	-0.0052(4)	-0.0023(4)	-0.0019(4)
C(30)	0.1553(9)	0.2546(8)	0.0552(5)	0.067(7)	0.053(7)	0.048(6)	0.002(5)	-0.008(6)	-0.008(6)
O(30)	0.1298(9)	0.3200(6)	0.0461(4)	0.127(9)	0.052(5)	0.075(6)	0.007(5)	-0.010(6)	0.018(6)
C(40)	0.346(1)	0.191(1)	0.1908(6)	0.064(8)	0.13(1)	0.063(8)	0.018(9)	-0.015(7)	-0.020(9)
O(40)	0.4209(8)	0.2266(9)	0.0358(5)	0.063(6)	0.21(1)	0.14(1)	0.07(1)	0.003(7)	-0.048(8)
C(50)	0.1516(9)	0.1759(7)	0.1489(5)	0.061(6)	0.046(6)	0.046(6)	0.002(5)	-0.001(5)	-0.002(5)
O(50)	0.1147(8)	0.2004(6)	0.1895(4)	0.086(6)	0.091(7)	0.056(5)	-0.004(5)	0.013(5)	0.008(5)
C(11)	0.0453(9)	0.0977(9)	0.0308(7)	0.038(4)					
C(12)	0.1235(9)	0.1055(9)	-0.0131(7)	0.047(5)					
C(13)	0.2000(9)	0.0390(9)	-0.0060(7)	0.066(6)					
C(14)	0.1691(9)	-0.0100(9)	0.0422(7)	0.054(5)					
C(15)	0.0735(9)	0.0263(9)	0.0650(7)	0.057(6)					
C(21)	0.049(2)	0.073(3)	0.048(2)	0.08(1)					
C(22)	0.117(2)	0.004(3)	0.064(2)	0.054(9)					
C(23)	0.203(2)	0.001(3)	0.024(2)	0.044(7)					
C(24)	0.188(2)	0.068(3)	-0.016(2)	0.051(8)					
C(25)	0.093(2)	0.113(3)	-0.001(2)	0.09(1)					
O(1)	0.3129(6)	0.0641(5)	0.1276(3)	0.060(5)	0.052(4)	0.059(5)	-0.006(3)	-0.017(4)	0.002(4)
C(11)	0.3790(9)	0.0685(8)	0.1661(5)	0.041(6)	0.069(8)	0.053(6)	-0.008(6)	0.004(6)	0.002(5)

Gewicht: 0.61(3)

Gewicht: 0.39(3)

C(2)	0.405(1)	0.1540(7)	0.1907(6)	0.062(7)	0.044(6)	0.075(8)	-0.011(6)	-0.013(6)	-0.001(5)
Fe	0.4484(1)	-0.0367(1)	0.19274(7)	0.0552(9)	0.0451(8)	0.062(1)	-0.0060(8)	-0.0100(8)	0.0031(7)
C(10)	0.3276(9)	-0.0917(7)	0.1754(5)	0.048(6)	0.052(6)	0.054(6)	-0.001(5)	0.012(5)	0.001(5)
O(10)	0.2516(7)	-0.1273(6)	0.1637(4)	0.066(5)	0.073(6)	0.090(7)	-0.004(5)	0.009(5)	-0.025(5)
C(20)	0.506(1)	-0.0427(9)	0.1222(7)	0.065(8)	0.066(9)	0.10(1)	-0.019(9)	-0.016(8)	0.004(7)
O(20)	0.542(1)	-0.0441(7)	0.0783(5)	0.103(9)	0.116(9)	0.088(7)	-0.020(7)	0.042(7)	-0.013(7)
C(31)	0.479(1)	0.006(1)	0.2766(6)	0.055(5)					
C(32)	0.575(1)	0.012(1)	0.2437(6)	0.059(5)					
C(33)	0.603(1)	-0.071(1)	0.2244(6)	0.087(7)					
C(34)	0.524(1)	-0.129(1)	0.2454(6)	0.088(8)					
C(35)	0.448(1)	-0.082(1)	0.2777(6)	0.084(7)					
C(41)	0.564(3)	-0.118(2)	0.234(1)	0.05(1)					
C(42)	0.466(3)	-0.124(2)	0.265(1)	0.06(1)					
C(43)	0.441(3)	-0.041(2)	0.286(1)	0.06(1)					
C(44)	0.522(3)	0.016(2)	0.267(1)	0.10(2)					
C(45)	0.598(3)	-0.31(2)	0.235(1)	0.15(2)					
Sb	0.25856(7)	0.30435(6)	-0.12752(3)	0.0602(5)	0.0909(7)	0.0548(4)	0.0089(4)	0.0016(4)	-0.0042(5)
F(1)	0.2954(7)	0.3144(5)	-0.0525(1)	0.163(5)					
F(2)	0.2601(8)	0.1884(1)	-0.1208(3)	0.253(9)					
F(3)	0.4008(2)	0.3030(6)	-0.1470(4)	0.184(6)					
F(4)	0.2217(7)	0.2943(5)	-0.2025(1)	0.225(7)					
F(5)	0.2570(8)	0.4203(1)	-0.1342(4)	0.261(9)					
F(6)	0.1163(2)	0.3057(6)	-0.1080(4)	0.270(9)					

Gewicht: 0.67(3)

Gewicht: 0.33(3)

" Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{33}klb^*c^*)]$ .

49.70; H, 4.00;  $C_{18}H_{15}CoMoO_3$  ber.: C, 49.80; H, 3.48%. Molmasse 434.17).

Die Lösung wird nach 18 h bei  $-20^\circ\text{C}$  abgefrittet und der Rückstand 4 h getrocknet. Er enthält neben geringen Mengen **18** auch **19**, die sich beide durch IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren charakterisieren lassen.

### Röntgenstrukturanalyse von **4**

Ein dunkelrotes Bruchstück der Grösse  $0.12 \times 0.37 \times 0.4 \text{ mm}^3$  wurde auf einem Syntex-R3-Diffraktometer vermessen;

$\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$  71.069 pm, Graphitmonochromator,  $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega$   $0.70^\circ$ ;  $1^\circ \leq \omega \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$ ,  $4^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ , 3505 Reflexe ( $I \geq 2\sigma(I)$ ). Eine Absorptionskorrektur wurde angebracht ( $\mu$   $23.84 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Strukturlösung erfolgte mit dem SHELX-System und führte bei  $R_1$  0.0769 und  $R_w$  0.0795 zu den in Tabelle 5 angegebenen Daten;  $R_w = \Sigma |F_0 - F_c| \sqrt{w} / \Sigma F_0 \sqrt{w}$ ;  $w = [\sigma^2(F_0) + 0.0003 F_0^2]^{-1}$ . Im Verlauf der Verfeinerung ergab sich, dass die Cyclopentadienylringe fehlgeordnet sind. Die Fehlordnung liess sich durch eine Überlagerung je zweier teilbesetzter Ringe (im Verhältnis von ca. 3/2) beschreiben. Bei den Verfeinerungen wurden die einzelnen "Teilringe" als reguläre Fünfecke mit einem C-C-Abstand von 142 pm behandelt. Auch die  $\text{SbF}_6$ -Gruppe wurde als starre Gruppe (mit idealer Oktaedergeometrie) verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden bei den  $F_c$ -Berechnungen (unter Annahme idealer  $\text{C}_3\text{H}_5$ -Geometrie) berücksichtigt; ihre Atomparameter sind in Tabelle 5 weggelassen. Die Restelektronendichte betrug nach der abschliessenden Verfeinerung  $< 1.2 e \times 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ .

Kristalldaten:  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{FeMoO}_6\text{Sb}$ ,  $M = 700.8 \text{ g mol}^{-1}$ ; Raumgruppe: orthorhombisch,  $Pbca$ ;  $a$  1241.3(4),  $b$  1567.4(3),  $c$  2346.2(8) nm;  $V$  4.565 nm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ;  $d_{\text{ber}}$  2.04 g cm<sup>-3</sup>,  $d_{\text{beob.}}$  2.06(2) g cm<sup>-3</sup>.

### Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für grosszügige Förderung. Frl. C. Fischer, den Herren S. Schegk und M. Steimann danken wir für wertvolle experimentelle Mitarbeit.

### Literatur

- 1 K. Sünkel, K. Schloter, W. Beck, K. Ackermann und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 333.
- 2 S.B. Butts, S.H. Strauss, E.M. Holt, R.E. Stimson, N.W. Alcock und D.F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5093.
- 3 (a) R.R. Schrock und P.R. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2389; (b) F.J. Regina und A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3803.
- 4 (a) M. Oltmanns und R. Mews, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 1324; (b) K. Raab, B. Olgemöller, K. Schloter und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 214 (1981) 81.
- 5 W.-K. Wong, W. Tam und J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5440.
- 6 S.J. LaCroce und A.R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 2312.
- 7 M.L.H. Green und P.L.I. Nagy, *J. Organomet. Chem.* 1 (1963) 58.
- 8 D.J. Cook, J.L. Dawes und R.D.W. Kemmitt, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 1547; A.J. Hart-Davis und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 2658; vgl. W. Hofmann und H. Werner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 119 und frühere Arbeiten.



- 9 B.M. Mattson und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3186.
- 10 H. Werner und A. Salzer, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 2 (1972) 239.
- 11 D.L. Reger, C.J. Coleman und P.J. McElligott, *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) 73.
- 12 K.W. Barnett und D.W. Slocum, *J. Organomet. Chem.*, 44 (1972) 1.
- 13 W. Beck und K. Schloter, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1214.
- 14 M. Brookhart und G.O. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6099.
- 15 W.D. Jones, J.M. Huggins und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4415.
- 16 H. Werner, B. Ulrich und A. Salzer, *J. Organomet. Chem.*, 141 (1977) 339.
- 17 H. Werner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 1.
- 18 E.O. Fischer, W. Hafner und H.O. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 282 (1955) 47.
- 19 G. Wilkinson, P.L. Pauson und F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1970.
- 20 Für Komplexe mit 3:4-Pianostuhl-Geometrie wie in  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-Mo}(\text{CO})_3\text{X}$ -Systemen werden üblicherweise *trans*-(CO)-Mo-(CO)-Winkel von 105–115° und *cis*-(CO)-Mo-(CO)-Winkel von 75–80° gefunden (M.R. Churchill und J.P. Fennessey, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1213). Der *trans*-X-Mo-CO-Winkel beträgt in diesen Komplexen ca. 132° und der entsprechende *cis*-Winkel 70–80°. Für Komplexe mit pseudo-oktaedrischer Struktur wie in  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CCPh}$  oder dem unter [21] beschriebenen Eisenkomplex liegen die drei Winkel am Metall um 90°, meist zwischen 85 und 95° (R. Goddard, J. Howard und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 2025).
- 21 P.G. Lenhert, C.M. Lukehart und L.T. Warfield, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2343.
- 22 B. Longato, J.R. Norton, J.C. Huffman, J.A. Marsella und K.G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 209.
- 23 J.R. Blickensderfer, C.B. Knobler und H.D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 2686.
- 24 S. Merlino, G. Montagnoli, G. Braca und G. Sbrana, *Inorg. Chim. Acta*, 27 (1978) 233.
- 25 R.B. King, *Organometallic Syntheses*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1965.