

*Journal of Organometallic Chemistry*, 373 (1989) 325–342  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 20004

## Cyclopentadienyl-substituierte Isonitril-Komplexe des vierwertigen Molybdäns; Synthese und Struktur

Alexander Constantin Filippou \*, Walter Grünleitner und Eberhardt Herdtweck

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,  
 D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 11. April 1989)

### Abstract

A large scale, high yield synthesis of the first cyclopentadienyl substituted isonitrile complexes of  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  has been developed. The synthetic procedure begins with the quantitative conversion of  $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{I}$  (I) with *t*-BuNC in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  into an isomer mixture of *cis* and *trans*  $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{t-BuNC})\text{I}$  (IIa, IIb). The isomers IIa and IIb, which can be separated by column chromatography on silica, are then oxidatively decarbonylated with iodine to  $\text{CpMo}(\text{CO})(\text{t-BuNC})(\text{I})_3$  (III). The reaction of III with two equivalents of *t*-BuNC in refluxing  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gives a mixture of the mono- and dicationic  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  complexes  $[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_3(\text{I})_2]\text{I}$  (IV) and  $[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_4\text{I}](\text{I})_2$  (V). When compound III is reacted with three equivalents of *t*-BuNC in refluxing  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  or THF compound V is formed quantitatively. IV also reacts with *t*-BuNC in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  or THF to give exclusively V. Compounds IV and V have been converted with  $\text{AgBF}_4$  in acetone into the corresponding  $\text{BF}_4$ -salts  $[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_3(\text{I})_2]\text{BF}_4$  (VI) and  $[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_4\text{I}](\text{BF}_4)_2$  (VII). The composition and structure of the new complexes III–VII has been determined by elemental analyses, and IR, from their  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, and mass spectra. A comparison of the conductivity data of IV–VII with  $\text{NR}_4^+\text{X}^-$  salts (R = alkyl; X =  $\text{PF}_6$ , Br, I) in 1,2-dichloroethane confirms the ionic nature of IV–VII. An X-ray crystallographic study of V has been carried out. The compound crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$ . The unit cell with *a* 1272(1), *b* 1361(2), *c* 2798(3) pm and  $\beta$  104.18(3)° contains four molecules of V and twelve of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Alternating layers of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  molecules and  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  dications are observed. The positive charge of the dications is compensated by the two surrounding non-coordinated iodide anions. The dications have a distorted octahedral coordination geometry with a *trans* arrangement of the pentahapto-bonded Cp and the iodide ligand. The four isonitrile ligands are bent out of the equatorial plane towards the iodide ligand, probably because of steric interactions with the Cp ligand.

## Zusammenfassung

Die Synthese erster cyclopentadienyl-substituierter Isonitril-Komplexe von  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  in großem Maßstab und mit hoher Ausbeute wurde entwickelt. Sie beginnt mit der quantitativen Umsetzung von  $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{I}$  (I) mit  $t\text{-BuNC}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zum Isomerenmisch aus *cis*- und *trans*- $\text{CpMo}(\text{CO})_2(t\text{-BuNC})\text{I}$  (IIa, IIb). Die Isomere IIa und IIb, welche sich durch Säulenchromatographie an Kieselgel voneinander trennen lassen, werden anschließend mit  $\text{Iod}$  zu  $\text{CpMo}(\text{CO})(t\text{-BuNC})\text{I}_3$  (III) oxidativ decarbonyliert. Die Reaktion von III mit zwei Äquivalenten  $t\text{-BuNC}$  in siedendem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  führt zu einer Mischung der mono- und dikationischen  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ -Komplexe  $[\text{CpMo}(t\text{-BuNC})_3(\text{I})_2]\text{I}$  (IV) und  $[\text{CpMo}(t\text{-BuNC})_4\text{I}](\text{I})_2$  (V). V entsteht quantitativ bei der Umsetzung von III mit drei Äquivalenten  $t\text{-BuNC}$  in siedendem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder THF. IV reagiert ebenfalls mit  $t\text{-BuNC}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder THF und bildet ausschließlich V. Aus den Verbindungen IV und V lassen sich mit  $\text{AgBF}_4$  in Aceton die entsprechenden  $\text{BF}_4$ -Salze  $[\text{CpMo}(t\text{-BuNC})_3(\text{I})_2]\text{BF}_4$  (VI) und  $[\text{CpMo}(t\text{-BuNC})_4\text{I}](\text{BF}_4)_2$  (VII) gewinnen. Die Zusammensetzung und Struktur der neuen Komplexe III–VII wurde durch Elementaranalysen, IR-,  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR sowie Massenspektren bestimmt. Ein Vergleich der Leitfähigkeitsdaten von IV–VII mit  $\text{NR}_4^+\text{X}^-$ -Salzen ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ ;  $\text{X} = \text{PF}_6, \text{Br}, \text{I}$ ) in 1,2-Dichlorethan bestätigt die ionische Natur von IV–VII. Eine Röntgenstrukturanalyse von V wurde durchgeführt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Elementarzelle mit  $a$  1272(1),  $b$  1361(2),  $c$  2798(3) pm und  $\beta$  104,18(3)° enthält vier Moleküle V und zwölf  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Ein Gitter aus alternierenden Schichten von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Molekülen und  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ -Dikationen entsteht. Die positive Ladung der Dikationen wird durch die zwei umgebenden, nicht-koordinierten Iodid-Anionen kompensiert. Die Dikationen weisen eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie mit einer *trans* Anordnung des pentahapto-gebundenen Cp- und des Iodid-Liganden auf. Die vier Isonitril-Liganden sind aus der äquatorialen Ebene zum Iodid-Liganden hin geneigt. Sterische Wechselwirkungen mit dem Cp-Liganden können dafür verantwortlich sein.

## Einleitung

Isonitrile (RNC) zeigen als Liganden aufgrund ihres variablen  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnisses die ausgeprägte Fähigkeit Komplexe von Metallen in niedrigen und hohen Oxidationszahlen zu stabilisieren. Die daraus resultierende, reiche Koordinationschemie ist in einer Vielzahl von Publikationen und einer Reihe von Übersichtsartikeln [1–6] wohl dokumentiert.

Ihre Reaktivität wird entscheidend durch die Koordination beeinflusst. So wirken sie in Komplexen von Metallen in mittleren und hohen Oxidationszahlen als starke  $\sigma$ -Donoren und werden demzufolge einem nucleophilen Angriff am Kohlenstoff zugänglich [7]. Die Synthese von Iminoacyl-Komplexen des Eisens aus kationischen Isonitril-Komplexen und  $\text{LiC}_6\text{F}_5$  [2] und von Carben-Komplexen des Palladiums, Platins und Golds durch nucleophile Addition von Alkoholen, Aminen und Thiolen an Isonitril-Liganden [8–13] sind charakteristische Beispiele für dieses Reaktionsverhalten. Dagegen agieren sie in niedervalenten Metall-Komplexen als gute  $\pi$ -Akzeptoren und eröffnen die Möglichkeit eines elektrophilen Angriffs am Stickstoff.

Repräsentative Beispiele derartiger Reaktivität sind die Protonierung und Alkylierung terminaler und verbrückender Isonitril-Liganden, die zur Bildung von Komplexen mit terminalen und verbrückenden Alkyl- und Dialkylaminocarbin-Liganden führt [14–22]. Im gleichen Zusammenhang ist die reduktive Kopplung zweier, benachbarter Isonitril-Liganden in  $[M(t\text{-BuNC})_6X]^+$ -Komplexen ( $M = \text{Mo}^{\text{II}}, \text{W}^{\text{II}}; X = \text{Halogen}$ ) durch Zink in einem protischen Lösungsmittel zu sehen [23–25], die zum Aufbau einer (*N,N*-Dialkyldiamino)-Acetylen-Einheit am Übergangsmetall führt. In Analogie zur reduktiven Kopplung von zwei CO-Liganden zu einem Disiloxyacetylen-Liganden in  $M(\text{CO})_2(\text{dmpe})_2\text{Cl}$ -Komplexen ( $M = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{dmpe} = \text{Bis}(1,2\text{-Dimethylphosphino})\text{ethan}$ ), die über Siloxycarbin-Komplexe vom Typ  $M[\equiv\text{COSi}(i\text{-Pr})_3](\text{CO})(\text{dmpe})_2$  läuft [26,27], hat man bei der reduktiven Kopplung von zwei Isonitril-Liganden das Auftreten von isonitril-substituierten Alkylaminocarbin-Komplexen als Zwischenstufen postuliert, konnte jedoch ihre Synthese und Weiterreaktion zum Kopplungsprodukt nicht erzielen [26].

Wir konnten nun in Untersuchungen über das Reaktionsverhalten elektronenreicher Diethylaminocarbin-Komplexe der Zusammensetzung  $\text{trans-X}(\text{CO})_n(\text{t-BuNC})_{4-n}\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  ( $X = \text{I}; n = 0\text{--}2$ ) [28–31] zeigen, daß Protonen eine glatte Carbin-Isonitril-Kopplungsreaktion zu einem Diaminoacetylen-Liganden induzieren [32]. Es ist daher von besonderem Interesse, das Redoxverhalten polysubstituierter Isonitril-Komplexe des Molybdäns und Wolframs in niedrigen und mittleren Oxidationszahlen in einem aprotischen Lösungsmittel und ihre Reaktivität gegenüber Elektrophilen zu studieren.

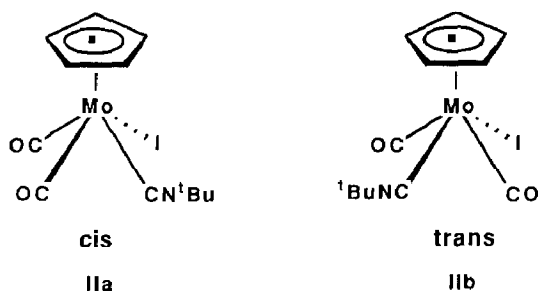
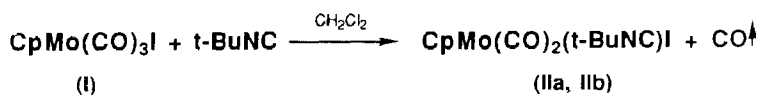
In diesem Zusammenhang erscheinen uns cyclopentadienyl-substituierte Komplexe der Zusammensetzung  $\text{CpM}(\text{CO})_{3-n}(\text{RNC})_n\text{X}$  ( $M = \text{Mo}^{\text{II}}, \text{W}^{\text{II}}; n = 1\text{--}3; \text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}; X = \text{Halogen}$ ) als besonders attraktive Modells-substanzen. Da vor allem die höher substituierten Vertreter dieser Substanzklasse ( $n > 1$ ) nur zum Teil und in schlechten Ausbeuten durch thermische CO-Substitutionsreaktionen zugänglich sind [33–35], ist bisher ihr Reaktionsverhalten wenig untersucht worden [36,37]. Daher ist es notwendig, einen geeigneten, synthetischen Zugang zu solchen Komplexen zu finden. Wir berichten hier über erste Schritte auf dem Weg zu diesem Ziel.

### Präparative Ergebnisse

Die Synthese der aus der Literatur bekannten Verbindung  $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{I}$  [33,38,39] wurde modifiziert. Sie erfolgte ausgehend von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  über das Carbonylmetallat  $\text{Na}^+[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$  [40–44] und dessen anschließende Oxidation mit Iod [33]. Für die Umsetzung von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  mit  $\text{NaCp}$  wurde DME (1,2-Dimethoxyethan) als Lösungsmittel eingesetzt. Es bietet verglichen mit THF (Reaktionszeit, 10–16 h) [40,43] den Vorteil einer schnelleren (Reaktionszeit, 3 h) und nahezu quantitativen Umsetzung zu  $\text{Na}^+[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$ . Darüber hinaus wird das Carbonylmetallat nach Entfernung des Lösungsmittels und Absublimation von wenig nicht umgesetztem  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  im Hochvakuum als analysenreines, gelbes Salz isoliert und kann somit anschließend mit der äquivalenten Menge Iod zu  $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{I}$  (I) umgesetzt werden. Ein Überschuß an Iod sollte bei dieser Reaktion vermieden werden, da  $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{I}$  mit Iod teilweise zu  $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{I})_3$  weiterreagiert [45–47]. Deswegen ist die Reinheit vom Carbonylmetallat für die Gesamtausbeute an I von entschei-

dender Bedeutung. I wird nach Filtration über Kieselgel als rotes Pulver in 80% Ausbeute (bzg.  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ) isoliert und ohne weitere Reinigung für die Darstellung der Isonitril-Komplexe eingesetzt.

I reagiert mit der äquivalenten Menge *t*-BuNC unter Substitution eines CO-Liganden zu einem Gemisch der *cis*/*trans*-Isomeren IIa und IIb:



Bei der Substitutionsreaktion erweist sich  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als das Lösungsmittel der Wahl, da es in einer kurzen Reaktionszeit (30 min) die quantitative Umwandlung von I ins Isomerengemisch ermöglicht. Früher beschriebene Synthesen von IIa und IIb aus I und *t*-BuNC sind dagegen aufgrund der schlechteren Ausbeuten (38% in siedendem THF und 31% in siedendem Benzol) und der längeren Reaktionszeiten (20 h in siedendem THF und 12 h in siedendem Benzol) deutlich unterlegen [33]. Einen anderen Syntheseweg zum Isomerengemisch entwickelte später Coville et al. [34,35] aus I und *t*-BuNC unter der katalytischen Wirkung von 2%  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ . Jedoch liegt auch hierbei die Ausbeute mit 70% niedriger.

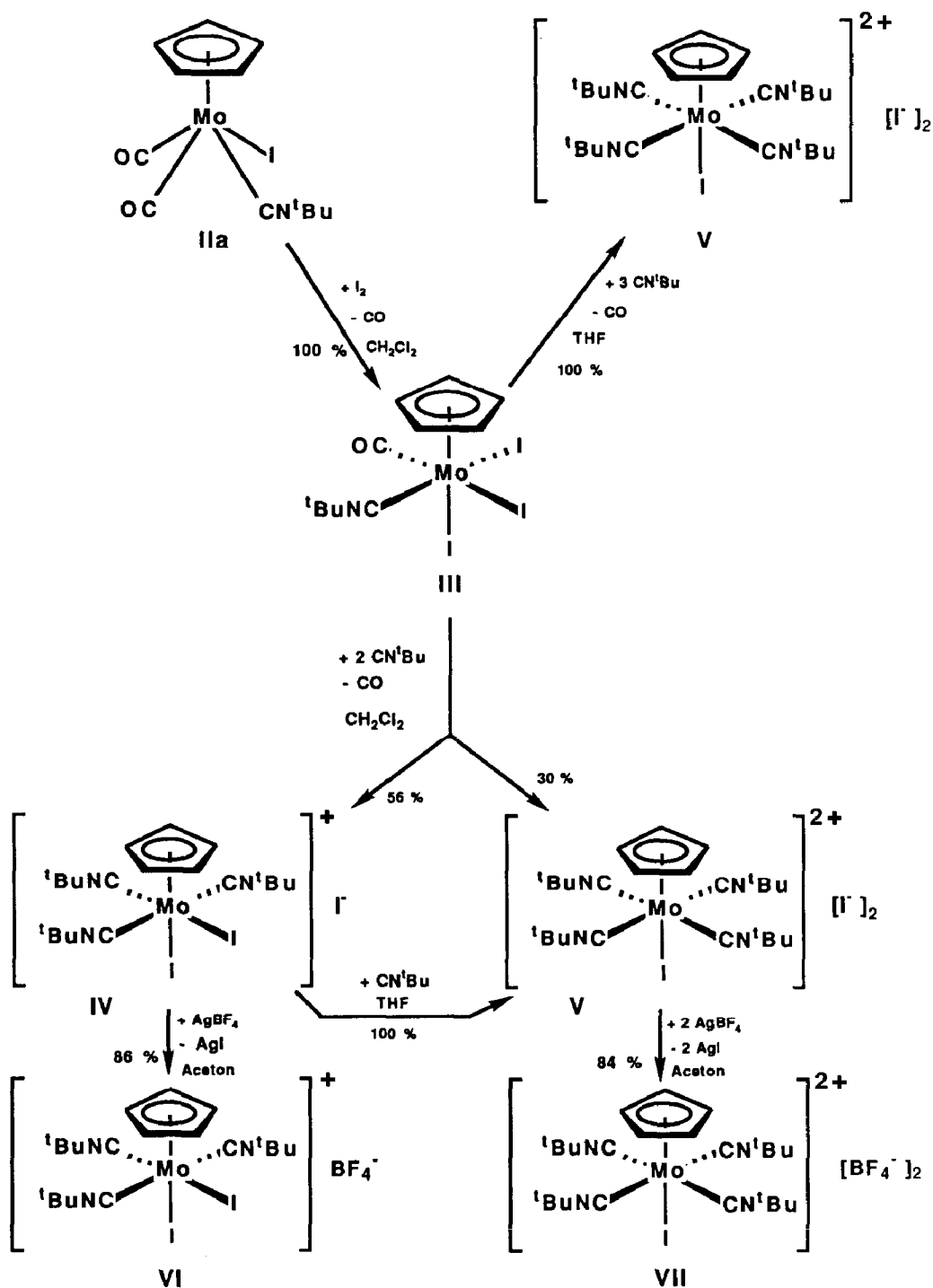
Die Isolierung der isomerenreinen Komplexe IIa und IIb gelang zum ersten Mal durch Säulenchromatographie an Kieselgel bei  $-20^\circ\text{C}$ .

Dies erscheint uns um so wichtiger als frühere Trennungsversuche durch fraktionierte Kristallisation und Chromatographie an Kieselgel erfolglos blieben [33,35]. Die Isomere fallen in Form roter, in Aceton,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF und  $\text{Et}_2\text{O}$  sehr gut, in Pentan dagegen wenig löslicher Kristalle an. In Lösung findet bei R.T. eine schnelle Isomerisierung statt. Deswegen erfolgte die spektroskopische Charakterisierung von IIa und IIb bei tiefer Temperatur.

Die oxidative Decarbonylierung von IIa oder IIb mit der äquivalenten Menge Iod führt zur quantitativen Bildung des  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ -Komplexes III (Schema 1).

III läßt sich als braunes, hydrolyseempfindliches Pulver isolieren, welches in Aceton,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und THF sehr gut, in  $\text{Et}_2\text{O}$  und Pentan dagegen unlöslich ist. Es zersetzt sich in einer unter Argon abgeschmolzenen Kapillare bei  $123^\circ\text{C}$ . Es reagiert mit zwei Äquivalenten *t*-BuNC in siedendem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu einem Gemisch der mono- und dikationischen  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ -Komplexe  $[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_3(\text{I})_2]\text{I}$  (IV) und  $[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_4(\text{I})](\text{I})_2$  (V) (Schema 1).

IV kann aufgrund seiner Löslichkeit in THF vom schwerlöslichen V leicht abgetrennt werden und nach chromatographischer Reinigung in 56% Ausbeute als orangebraunes, mikrokristallines, wenig luft- und hydrolyseempfindliches Pulver erhalten werden. Es zersetzt sich bei  $153^\circ\text{C}$  und ist in Aceton,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF gut, in



Schema 1. Synthese der Mo<sup>IV</sup>-Komplexe.

Et<sub>2</sub>O und Pentan dagegen unlöslich. Seine Reaktion mit einem Äquivalent t-BuNC in siedendem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder THF führt quantitativ zu V (Schema 1).

Die Verbindung V entsteht ebenfalls quantitativ aus der Umsetzung von III mit drei Äquivalenten t-BuNC in siedendem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder THF (Schema 1). Sie wird als

gelbes, wenig empfindliches, in Aceton und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gut, in THF,  $\text{Et}_2\text{O}$  und Pentan dagegen wenig lösliches Pulver isoliert und zersetzt sich bei  $155^\circ\text{C}$ .

Der ionische Charakter von IV und V wird durch ihre Überführung mit einem bzw. zwei Äquivalenten  $\text{AgBF}_4$  in Aceton in die  $\text{BF}_4$ -Salze  $[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_3(\text{I})_2]\text{BF}_4$  (VI) und  $[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_4(\text{I})](\text{BF}_4)_2$  (VII) bewiesen. Die Verbindungen VI und VII fallen in Form hellbrauner bzw. gelber Kristalle an, welche sich bei  $152$  bzw.  $201^\circ\text{C}$  zersetzen. Sie weisen in organischen Lösungsmitteln eine geringfügig bessere Löslichkeit als ihre Iodid-Analoga IV und V auf.

## Spektroskopische Daten

### IR-Spektren

Die infrarotspektroskopische Charakterisierung der isomerenreinen Komplexe IIa und IIb gelang erstmals nach ihrer chromatographischen Trennung. Auffallend ist die tiefer liegende Bande für die  $\nu(\text{C}\equiv\text{N}^1\text{Bu})$ -Streckschwingung im *trans*-Isomer IIb, welche auf die *trans*-Anordnung des als guten  $\pi$ -Donors wirkenden Iodid-Liganden zum Isonitril-Liganden und die damit verbundene stärkere Metall-Isonitril-Rückbindung zurückgeführt werden kann. Aus dem gleichen Grund liegen die Carbonylbanden im *cis*-Isomer IIa bei tieferen Wellenzahlen.

Das Intensitätsverhältnis der bei höheren Wellenzahlen liegenden, symmetrischen und bei tieferen Wellenzahlen liegenden, asymmetrischen CO-Streckschwingung ist von der relativen Lage der CO-Liganden (*cis* oder *trans*) abhängig [48] (Tab. 1), wie frühere Untersuchungen an Verbindungen vom Typ  $\text{CpM}(\text{CO})_2\text{LX}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{L} = 2e$ -Donor;  $\text{X} = \text{Alkyl}, \text{Acyl}, \text{Halogen}$ ) eindrucksvoll demonstrieren [49–51].

Die oxidative Decarbonylierung von IIa oder IIb zum  $\text{Mo}^{\text{V}}$ -Komplex III ruft erwartungsgemäß eine Verschiebung der  $\nu(\text{C}\equiv\text{N}^1\text{Bu})$ - und  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbanden nach höheren Wellenzahlen hervor. Der gleiche Effekt wird beim Übergang von IV zu V (Tab. 1) wegen der Verdrängung eines Iodid-Liganden aus der Koordinationssphäre und der damit verbundenen Erhöhung der positiven Komplexladung in V beobachtet. Die Lage der Isonitril-Banden ändert sich nicht bei der Umwandlung von IV und V in die  $\text{BF}_4$ -Salze VI und VII. Dies spricht für das Vorliegen von einem bzw. zwei koordinativ gebundenen Iodid-Liganden in V bzw. IV. Darüber hinaus geht die Ähnlichkeit der Struktur von IV und VI bzw. V und VII aus dem Vergleich ihrer IR-Spektren in KBr ( $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ) hervor. Sie sind bis auf die intensiven Absorptionsbanden für die  $\nu(\text{B-F})$ -Streckschwingungen der  $\text{BF}_4$ -Anionen ( $1037\text{--}1097\text{ cm}^{-1}$ ) identisch [52].

Tabelle 1

$\nu(\text{C}\equiv\text{N}^1\text{Bu})$ - und  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Streckschwingungsfrequenzen der Komplexe II–VII in  $\text{cm}^{-1}$ ; Lsm:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Komplex	$\nu(\text{C}\equiv\text{N}^1\text{Bu})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$
IIa	2153w	1975s, 1903m
IIb	2138w	1988w, 1916s
III	2189s	2021s
IV	2209sh, 2190s	–
V	2206s	–
VI	2213sh, 2190s	–
VII	2208s	–

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektren*

Faller [53] und King [33] ordneten nach Untersuchungen über Phosphin-Komplexe vom Typ  $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{X}$  (R = Alkyl, Aryl; X = Halogen) und Isonitril-Komplexe vom Typ  $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{CNR})\text{X}$  (R = Alkyl, Aryl; X = Halogen) im *cis/trans*-Isomerengemisch das abgeschirmtere NMR-Signal für die Wasserstoffe des Cyclopentadienyl-Liganden dem *trans*-Isomer zu. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der isomerenreinen Verbindungen IIa und IIb, welche zur Vermeidung einer Isomerisierung [53] bei  $-20^\circ\text{C}$  aufgenommen wurden (Tab. 2) unterstützen diese Zuordnung.

Während man in VI zwei Singulets bei 1.54 und 1.57 ppm der relativen Intensität 1/2 für die zwei chemisch nicht äquivalenten Sorten von Isonitril-Liganden beobachtet, fallen diese Signale in IV zufällig zu einem Singulett bei 1.57 ppm zusammen. In Übereinstimmung mit den <sup>13</sup>C-NMR-Daten kann man in IV und VI einen dynamischen Prozeß, der zum Positionswechsel der Isonitril-Liganden bei R.T. führen würde, ausschließen.

Erwartungsgemäß geben die vier chemisch äquivalenten Isonitril-Liganden in V und VII nur ein Singulett für die Wasserstoffe der t-Butylgruppen (Tab. 2).

*<sup>13</sup>C-NMR-Spektren*

Die zwei CO-Liganden sind im *trans*-Isomer IIb chemisch äquivalent und geben ein Signal bei 228.3 ppm. Im Gegensatz dazu sind die CO-Liganden im *cis*-Isomer IIa chemisch nicht äquivalent und geben zwei Signale bei 237.4 und 248.3 ppm. Nach einer von Wilkinson und Todd durchgeführten <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchung an Carbonyl-Komplexen von Metallen der VI. Nebengruppe [54], führt eine stärkere Metall-Carbonyl-Rückbindung zur Entschirmung des Carbonyl-C-Signals. Sie ermöglicht in IIa die Zuordnung des Signals bei 237.4 ppm dem *trans*-ständig zum Isonitril-Liganden, und des Signals bei 248.3 ppm, dem *trans*-ständig zum I-Liganden angeordneten CO-Liganden. Sie erklärt darüber hinaus die verglichen mit IIa auftretende Hochfeldverschiebung des CO-Signals in IIb.

In Isonitril-Komplexen von Metallen der VI. Nebengruppe beobachtet man eine ähnliche Abhängigkeit der Lage des Isonitril-C-Signals von der Stärke der Metall-Isonitril-Rückbindung [55]. Deswegen beobachtet man in IIb das C-Signal des zum I-Liganden *trans*-ständig angeordneten Isonitril-Liganden bei tieferem Feld

Tabelle 2

<sup>1</sup>H-NMR-Daten der Komplexe II–VII in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; chem. Verschiebungen in ppm rel.  $\text{CDHCl}_2$  ( $\delta = 5.32$  ppm); rel. Intensitäten und Multiplizitäten in Klammern

Komplex	$\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_5\text{H}_5$	$T$ ( $^\circ\text{C}$ )
IIa	1.47 (9, s)	5.45 (5, s)	-20
IIb	1.49 (9, s)	5.30 (5, s)	-20
III	1.55 (9, s)	5.83 (5, s)	20
IV	1.57 (27, s)	5.93 (5, s)	0
V	1.67 (36, s)	6.61 (5, s)	20
VI	1.54 (9, s)	5.75 (5, s)	20
	1.57 (18, s)		
VII	1.59 (36, s)	6.13 (5, s)	20

Tabelle 3

$^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Komplexe II–VII in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; chem. Verschiebungen in ppm rel.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta = 53.8$  ppm)

Komplex	$\text{CNCMe}_3$	$\text{CNCMe}_3$	$\text{C}_5\text{H}_5$	$\text{CNCMe}_3$	CO	$T$ (°C)
IIa	30.3	58.8	93.6	152.5	237.4; 248.3	–20
IIb	30.5	59.8	92.5	162.1	228.3	–20
III	29.5	60.4	96.5	137.2	207.2	20
IV	29.5	60.0; <sup>a</sup> 60.5 <sup>b</sup>	95.7	133.7; <sup>a</sup> 137.7 <sup>b</sup>	–	0
V	29.9	61.5	97.7	130.2	–	20
VI	29.4; <sup>a</sup> 29.6 <sup>b</sup>	60.2; <sup>a</sup> 60.7 <sup>b</sup>	95.8	134.2 <sup>a</sup> 138.2 <sup>b</sup>	–	20
VII	29.3	61.4	97.0	129.9	–	20

<sup>a</sup> Signal für die *trans*-ständig zueinander angeordneten Isonitril-Liganden. <sup>b</sup> Signal für den *trans*-ständig zum Iodid-Liganden angeordneten Isonitril-Liganden.

(162.1 ppm) als das analoge Isonitril-C-Signal in IIa (152.5 ppm) (*trans*-Anordnung des Isonitril-Liganden zu einem CO-Liganden).

Im Komplex III [ $\text{Mo}^{\text{IV}}$ ] führt die verglichen mit IIa oder IIb [ $\text{Mo}^{\text{II}}$ ] geringere Elektronendichte am Molybdän über eine Schwächung der Metall–CO- und Metall–Isonitril-Rückbindung zu einer Abschirmung des Carbonyl-C- und Isonitril-C-Signals (Tab. 3). Die gleiche Ursache liegt der Hochfeldverschiebung des Isonitril-C-Signals beim Übergang von IV (133.7, 137.7 ppm) zu V (130.2 ppm) zugrunde.

In IV und VI basiert die Zuordnung der Signale für die zwei im Verhältnis 1/2 vorliegenden Arten von Isonitril-Liganden auf ihrer relativen Lage und Intensität.

### $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren

Tabelle 4

$^{19}\text{F}$ -NMR-Daten der Komplexe VI und VII in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 20°C; chem. Verschiebungen in ppm rel. ext.  $\text{CF}_3\text{COOH}$

Komplex	$^{19}\text{F}$
VI	–72.3
VII	–71.6

### Massenspektren

Die Verbindungen II–V zeigen bei der Elektronenstoßionisation ein recht einheitliches Fragmentierungsverhalten (Tab. 5). Man beobachtet die Abspaltung der CO-, t-BuNC- und Iodid-Liganden sowie die Fragmentierung der Isonitril-Liganden unter Abspaltung von Isobutylen ( $\text{CMe}_2=\text{CH}_2$ ) und HNC.

### Leitfähigkeitsmessungen

In Tabelle 6 sind die Meßwerte der Äquivalentleitfähigkeit von IV–VII sowie der  $\text{NR}_4^+\text{X}^-$ -Salze ( $\text{R} = \text{n-Bu}, \text{n-Pr}$ ;  $\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{PF}_6$ ) in 1,2-Dichlorethan bei einer bestimmten Konzentration zusammengestellt. Der relative Fehler wurde für  $\Lambda$  mit  $\pm 5\%$ , für  $c$  mit  $\pm 1\%$  abgeschätzt. Die Konzentrationsabhängigkeit von  $\Lambda$  wurde



Tabelle 5

Massenspektren der Komplexe IIa, IIb und III-V ( $m/e$ -Werte bez. auf das  $^{98}\text{Mo}$ -Isotop)

Komplex	Massenzahl	Fragmentierung
IIa, IIb	429	$M^+$ <sup>a</sup>
	401	$[M - \text{CO}]^+$
	373	$[M - 2\text{CO}]^+$
	317	$[M - 2\text{CO} - \text{CMe}_2=\text{CH}_2]^+$ (Basispeak)
	290	$[M - 2\text{CO} - \text{CMe}_2=\text{CH}_2 - \text{HNC}]^+$
	302	$[M - \text{I}]^+$
	274	$[M - \text{I} - \text{CO}]^+$
	246	$[M - \text{I} - 2\text{CO}]^+$
	163	$[M - \text{I} - 2\text{CO} - \text{t-BuNC}]^+$
III	655	$M^+$
	627	$[M - \text{CO}]^+$
	544	$[M - \text{CO} - \text{t-BuNC}]^+$
	500	$[M - \text{CO} - \text{I}]^+$
	417	$[M - \text{CO} - \text{t-BuNC} - \text{I}]^+$ (Basispeak)
	290	$[M - \text{CO} - \text{t-BuNC} - 2\text{I}]^+$
IV	666	$K^+$ <sup>b</sup>
	583	$[K - \text{t-BuNC}]^+$
	456	$[K - \text{t-BuNC} - \text{I}]^+$ (Basispeak)
	400	$[K - \text{t-BuNC} - \text{I} - \text{CMe}_2=\text{CH}_2]^+$
	344	$[K - \text{t-BuNC} - 2\text{CMe}_2=\text{CH}_2]^+$
	317	$[K - \text{t-BuNC} - 2\text{CMe}_2=\text{CH}_2 - \text{HNC}]^+$
	539	$[K - \text{I}]^+$
	412	$[K - 2\text{I}]^+$
V	539	$[K - \text{t-BuNC}]^+$
	456	$[K - 2\text{t-BuNC}]^+$
	495	$[K - \text{I}]^+$ (Basispeak)
	412	$[K - \text{I} - \text{t-BuNC}]^+$
	356	$[K - \text{I} - \text{t-BuNC} - \text{CMe}_2=\text{CH}_2]^+$

<sup>a</sup> Molekülion. <sup>b</sup> Bei den ionischen Verbindungen IV und V der kationische Teil.

bei sämtlichen Verbindungen gemessen.  $\Lambda$  nimmt in allen Fällen mit abnehmender Konzentration zu. Auffallend ist die kleinere Äquivalentleitfähigkeit der 1:2-Elektrolyte V und VII als die der 1:1-Elektrolyte IV und VI. Als Ursache dafür

Tabelle 6

Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  der Komplexe IV-VII in  $\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$  in 1,2-Dichlorethan bei  $19.7^\circ\text{C}$ 

Komplex	$\Lambda$	$c$ (mol/l) ( $\times 10^{-4}$ )
IV	23	4.9
V	8.5	4.2
VI	25	4.1
VII	7.0	4.6
$\text{N}(\text{n-Bu})_4^+ \text{I}^-$	27	6.9
$\text{N}(\text{n-Bu})_4^+ \text{Br}^-$	22	10.5
$\text{N}(\text{n-Bu})_4^+ \text{PF}_6^-$	31	7.2
$\text{N}(\text{n-Pr})_4^+ \text{I}^-$	23	12.6
$\text{N}(\text{n-Pr})_4^+ \text{Br}^-$	26	5.8

schlagen wir die höhere Ladung der Kationen in V und VII und die damit verbundene, stärkere Bildung von Ionenpaaren oder höheren Assoziaten im schwach solvatisierenden Lösungsmittel 1,2-Dichlorethan vor.

### Festkörperstruktur von V

Der dikationische Aufbau von V wird durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Wie aus Fig. 1 ersichtlich befindet sich das Molybdänatom in einer leicht verzerrten Oktaederkoordination, wobei das Zentrum des Cyclopentadienyl-Liganden und ein Iodatome die apicalen und die vier Isonitrileinheiten die äquatorialen Positionen besetzen. Die Isonitrilgruppen sind aufgrund sterischer Wechselwirkung um durchschnittlich  $14^\circ$  vom Cyclopentadienylring weggeneigt.

Die Koordinaten sowie wichtige Abstände und Winkel sind in Tabelle 7 und 8 zusammengestellt. Alle Abstände und Winkel liegen im erwarteten Bereich und weisen somit keinerlei Besonderheiten auf.

Figur 2 gibt eine Projektion von vier Elementarzellen entlang der kristallographischen *b*-Achse wieder. Dabei ist der Komplex V der Übersichtlichkeit halber, wie in Fig. 1 durch dünne Linien angedeutet, nur als Oktaedergerüst abgebildet.

Parallel zur *c*-Achse sind etwa in der Zellmitte bei  $(1/2, 0, 0)$  abwechselnd Molybdän-Dikationen und die zum Ladungsausgleich notwendigen Iodid-Anionen angeordnet. Die so ausgebildeten Schichten sind nach außen hin auf Grund der stark unterschiedlichen Größe und Polarisierbarkeit der beteiligten Ionen nicht

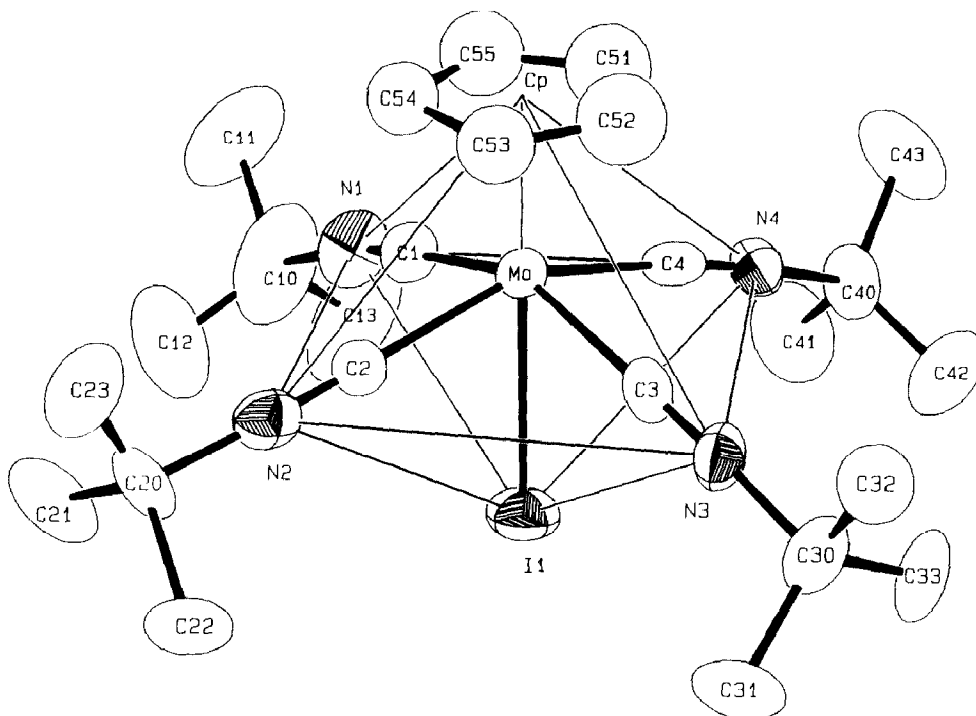


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung des Dikations ohne Wasserstoffe. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 7

Atomparameter für [CpMo(t-BuNC)<sub>4</sub>I] (I)<sub>2</sub> (V). Cp bezeichnet den Schwerpunkt des Ringes

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
I1	0.15275(7)	0.23022(7)	0.32325(4)	4.45(2)
I2	0.39007(8)	0.89564(7)	0.20567(4)	4.68(2)
I3	0.42046(10)	-0.20846(8)	0.45969(4)	6.64(3)
Mo	0.36328(9)	0.14204(8)	0.35054(4)	2.68(2)
Cl1	0.2418(4)	0.9097(5)	0.7236(2)	9.9(2)*
Cl2	0.1775(5)	0.9030(5)	0.6191(2)	10.2(2)*
Cl3	0.0678(6)	0.6279(6)	0.3787(3)	13.4(2)*
Cl4	0.0432(7)	0.7882(8)	0.4386(4)	18.0(3)*
Cl5	0.1567(6)	0.4966(6)	0.5377(3)	13.7(2)*
Cl6	0.0391(7)	0.6308(7)	0.5882(3)	16.3(3)*
N1	0.1953(9)	-0.0331(8)	0.3034(4)	4.9(3)
N2	0.3439(8)	0.2088(7)	0.2364(4)	3.5(3)
N3	0.4007(8)	0.3714(7)	0.3851(3)	3.5(3)
N4	0.2664(8)	0.1232(8)	0.4490(3)	3.5(3)
C	0.1771(13)	0.8397(13)	0.6716(6)	6.8(4)*
C'	0.1227(18)	0.6787(19)	0.4364(9)	11.8(7)*
C''	0.1666(20)	0.5949(22)	0.5802(2)	14.1(8)*
C1	0.2570(9)	0.0257(9)	0.3201(4)	3.3(3)
C2	0.3506(9)	0.1860(9)	0.2765(4)	3.2(3)
C3	0.3919(10)	0.2931(9)	0.3725(4)	3.2(3)
C4	0.3019(9)	0.1251(9)	0.4143(4)	3.3(3)
C10	0.1029(11)	-0.0995(13)	0.2758(7)	8.4(5)
C11	0.1532(14)	-0.2044(12)	0.2797(7)	8.7(6)
C12	0.0740(14)	-0.0644(16)	0.2225(6)	9.0(6)
C13	0.0138(13)	-0.0899(16)	0.3024(7)	11.8(6)
C20	0.3404(12)	0.2370(1)	0.1845(4)	4.9(4)
C21	0.2453(13)	0.1732(12)	0.1522(6)	6.8(5)
C22	0.3096(12)	0.3485(10)	0.1804(5)	5.7(4)
C23	0.4493(11)	0.2154(12)	0.1752(5)	6.1(4)
C30	0.4033(11)	0.4752(10)	0.4009(5)	4.6(4)
C31	0.3495(12)	0.5376(11)	0.3557(5)	5.4(4)
C32	0.5281(11)	0.5015(11)	0.4209(5)	5.2(4)
C33	0.3375(12)	0.4789(11)	0.4415(5)	6.0(4)
C40	0.2115(10)	0.1232(10)	0.4894(4)	4.3(3)
C41	0.0993(11)	0.0864(16)	0.4681(6)	7.7(5)
C42	0.2142(12)	-0.2332(12)	0.5066(6)	6.8(5)
C43	0.2795(15)	0.0552(15)	0.5288(6)	8.3(5)
C51	0.4943(13)	0.0596(13)	0.4083(6)	6.8(4)*
C52	0.5382(13)	0.1436(14)	0.3985(6)	7.2(2)*
C53	0.5424(11)	0.1440(11)	0.3492(5)	5.3(4)*
C54	0.4972(11)	0.0489(11)	0.3281(5)	4.6(3)*
C55	0.4682(13)	0.0004(13)	0.3671(6)	6.6(4)*
Cp	0.5080	0.0793	0.3702	

<sup>a</sup> Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert nach  $B = (4/3)[a^2B(1,1) + \dots + ac(\cos \beta)B(1,3)]$ . Mit \* markierte Atome sind isotrop verfeinert.

elektroneutral. Damit ein geordneter, dreidimensionaler Kristallaufbau erfolgen kann, wird zwischen den Schichten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, welches geeignete Größe und Polarität aufweist, als "Trennmittel" eingebaut. Deswegen konnten geeignete Einkristalle nur aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gezüchtet werden. Entlang der b-Achse und parallel dazu in Position

Tabelle 8

Wichtige Abstände (pm) und Winkel (grad) im Komplex  $[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_4\text{I}](\text{I})_2$  (V). Cp bezeichnet den Schwerpunkt des Ringes.

Mo-I1	286.2( <1)	Cp-Mo-C1	104.3
Mo-C1	212.1(5)	Cp-Mo-C2	103.7
Mo-C2	212.3(5)	Cp-Mo-C3	104.6
Mo-C3	215.1(6)	Cp-Mo-C4	103.1
Mo-C4	212.9(6)	Cp-Mo-I1	178.9
Mo-Cp	198.2		
C1-N1	113.9(5)	Mo-C1-N1	176.2(5)
C2-N2	114.9(5)	Mo-C2-N2	179.4(4)
C3-N3	112.0(5)	Mo-C3-N3	175.3(4)
C4-N4	116.8(5)	Mo-C4-N4	175.0(5)

(0, 0, 1/2) sind im Festkörper zusätzlich Kanäle ausgebildet, in denen sich  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nahezu ungehindert bewegen kann. Daher verwittern die Kristalle schon nach kürzester Zeit bei R.T.. Die Manipulation der Kristalle und ihre Vermessung erfolgte bei  $-60^\circ\text{C}$  in einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -gesättigten Argon-Atmosphäre. Trotzdem war ein geringfügiges Entweichen von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aus dem Kristallverband während der Messung nicht vermeidbar und beeinträchtigte die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse (s. Experimenteller Teil).

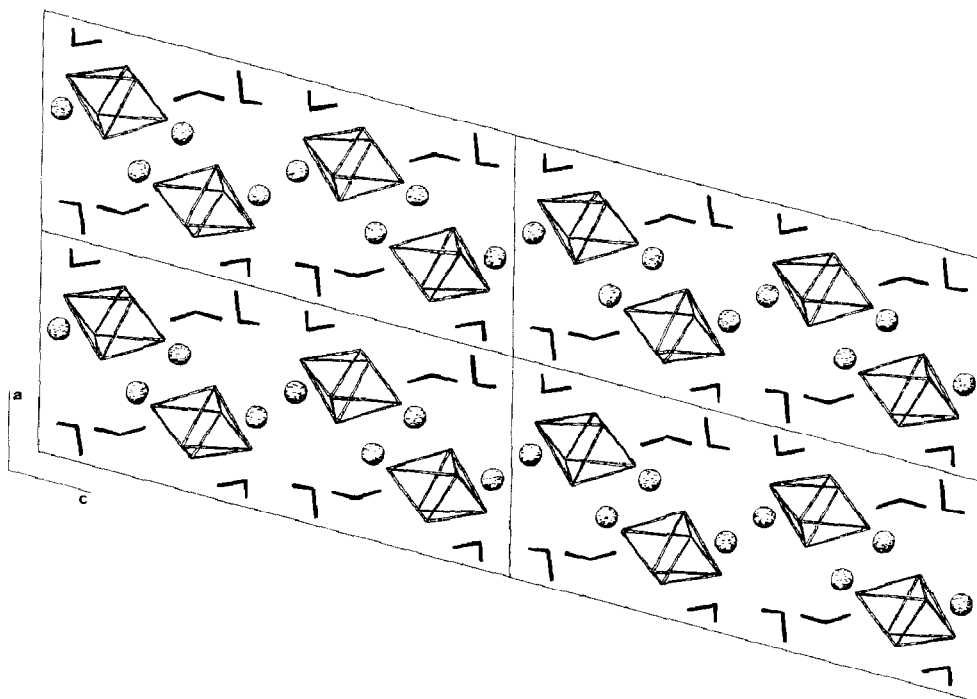


Fig. 2. Projektion der Elementarzelle entlang der  $b$ -Achse. Schematisch sind die Dikationen als Polyeder, die Iodidanionen als Kugeln und das Methylchlorid als Stabmodell abgebildet.

## Diskussion

Die oxidative Decarbonylierung von  $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{t-BuNC})\text{I}$  mit Iod führt zum  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ -Komplex  $\text{CpMo}(\text{CO})(\text{t-BuNC})(\text{I})_3$ , einer reaktiven Verbindung mit substitutionslabilen CO- und Iodid-Liganden, deren Attraktivität sich in ihren Reaktionen mit t-BuNC dokumentiert. Sie führen in hohen Ausbeuten zu ionischen polyisonitril-substituierten  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ -Komplexen, vielversprechenden Ausgangsverbindungen für die Synthese von elektronenreichen, niedervalenten Molybdän-Komplexen mit Isonitril-Liganden. Erste Studien zu ihrem Reaktionsverhalten gegenüber Reduktionsmitteln bestätigen dies [56]. Da nun ausgehend von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  alle Reaktionen über  $\text{Na}^+[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$ ,  $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{I}$ ,  $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{t-BuNC})\text{I}$  und  $\text{CpMo}(\text{CO})(\text{t-BuNC})(\text{I})_3$  nahezu quantitativ ablaufen und darüber hinaus einfach und in großem Maßstab durchzuführen sind, stellt dieser Weg eine überlegene Alternative zu den thermischen CO-Substitutionsreaktionen für die Synthese von niedervalenten, polyisonitril-substituierten Cp-Verbindungen des Molybdäns dar.

Alle spektroskopische Daten der  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ -Komplexe sowie die Röntgenstrukturanalyse von einem repräsentativen Beispiel,  $[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_4\text{I}](\text{I})_2$ , zeigen, daß sich ihre Struktur am besten als ein Oktaeder mit dem Cp- und einem Iodid-Liganden in den apicalen Positionen beschreiben läßt.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: 5-DX Nicolet FT-IR-Spektrometer;  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: JEOL FT NMR-Spektrometer GX 270 und GX 400;  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren: JEOL FT-NMR-Spektrometer FX 90Q; Massenspektren: Varian MAT CH7 Massenspektrometer, Elektronenstoßionenquelle IXB.

Alle Arbeiten wurden unter Anwendung der Schlenkrohrtechnik zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in  $\text{N}_2$ - oder Argon-Atmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet (THF und  $\text{Et}_2\text{O}$  über Na, Pentan über  $\text{CaH}_2$ , Aceton über  $\text{CaCl}_2$  und dynamische Trocknung mit Molekularsieb 3 Å,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  und Na/Pb-Legierung), mit Stickstoff gesättigt und vor Gebrauch frisch destilliert. Soweit eine chromatographische Aufarbeitung der Rohprodukte nötig war, wurde diese an einer thermostatisierbaren Säule (Dimension  $l = 45$ ,  $d = 1.5$  cm) durchgeführt. Als stationäre Phase diente Kieselgel 60, Akt. I, welches vorher im HV getrocknet und mit Stickstoff beladen wurde.

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten mit dem Leitfähigkeitsmeßgerät der Firma WTW, Modell LF 2000 in einem thermostatisierbaren Schlenkrohr unter schwachem Argon-Strom, um eine Verdunstung des Lösungsmittels und eine damit verbundene Konzentrationsänderung während der Messung zu verhindern. Sämtliche Verbindungen wurden unter Argon abgewogen und die Konzentration durch Zugabe definierter Lösungsmittelvolumina eingestellt. Die Zellkonstante der Meßzelle (LTA 01, Firma WTW) wurde mit einer 0.01 m KCl-Eichlösung, deren spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur genau bekannt war, bestimmt. Die Temperatur sowohl der Eichlösung als auch der Meßlösungen wurde mit einem auf die Temperatur des Eiswassers geeichten Lauda Digital-Thermometer R42/2 mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.01^\circ\text{C}$  gemessen. Die Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  wurde aus dem Quotienten der gemessenen spezifischen Leitfähigkeit und der Äquivalentkonzentration berechnet. t-BuNC wurde nach [57] hergestellt.

### 1. $\text{Na}^+ [\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$ und $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{I}$ (I)

1.47 g (16.69 mmol) NaCp und 4.5 g (17.0 mmol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  werden in ca. 60 ml DME 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die anfänglich farblose Suspension nimmt dabei einen intensivgelben Farbton an. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV abgezogen und nicht umgesetztes  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  durch Sublimation im HV bei  $80^\circ\text{C}$  aus dem festen, gelben Rückstand entfernt. Ausbeute: 4.1 g (90% bez. auf  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ).

Das Carbonylmetallat wird in 60 ml THF gelöst und die gelbe Lösung bei  $0^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 3.88 g (15.29 mmol)  $\text{I}_2$  in 50 ml THF tropfenweise versetzt. Man rührt 1 h bei R.T. gibt zur roten Lösung eine kleine Menge Kieselgel, zieht das Lösungsmittel im HV ab, überträgt den Feststoff auf eine Fritte, welche mit einer Suspension von Kieselgel in n-Pentan beladen ist und eluiert I mit  $\text{Et}_2\text{O}$ . Aus dem roten Eluat erhält man nach Entfernung des Lösungsmittels I als rotes Pulver. Ausbeute: 5.12 g (90% bez. auf  $\text{Na}[\text{CpMo}(\text{CO})_3]$ ). Die Charakterisierung der Verbindung erfolgte IR-, und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch.

### 2. *cis,trans*- $\text{CpMo}(\text{CO})_3(\text{t-BuNC})\text{I}$ (IIa, IIb)

Eine Lösung von 2.31 g (6.21 mmol) I in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei  $0^\circ\text{C}$  mit 0.71 ml (6.28 mmol) t-BuNC versetzt. Eine rasche Gasentwicklung tritt ein. Man rührt 30 min bei R.T., zieht die rote Lösung auf Kieselgel auf und chromatographiert bei  $-20^\circ\text{C}$ . Mit Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  5/1 eluiert man eine rote Zone, aus welcher nach Abziehen des Lösungsmittels bei  $-20^\circ\text{C}$  das *cis*-Isomere IIa als rotes, mikrokristallines Pulver zurückbleibt. Ausbeute: 0.82 g (31% bez. auf I). Anschließend eluiert man mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  das *trans*-Isomere IIb als rote Zone. Nach Entfernung des Lösungsmittels aus dem Eluat bleibt IIb als rotes, mikrokristallines Pulver zurück. Ausbeute: 1.82 g (69% bez. auf I). Die Identifizierung von IIa und IIb erfolgte durch ihre IR-,  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und Massenspektren.

### 3. $\text{CpMo}(\text{CO})(\text{t-BuNC})(\text{I})_3$ (III)

Eine Lösung von 1.20 g (2.81 mmol) IIa oder IIb in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei R.T. mit einer Lösung von 713 mg (2.81 mmol)  $\text{I}_2$  in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropfenweise versetzt. Man rührt 14 h bei R.T., wobei sich die Farbe der Reaktionslösung von rot nach dunkelbraun ändert. Man engt anschließend das Lösungsmittel im HV auf einige ml ein und fällt mit einer  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan-Mischung (1/1) III als dunkelbraunes, mikrokristallines Pulver aus. Ausbeute: 1.82 g (99% bez. auf IIa bzw. IIb).

Gef.: C, 20.19; H, 2.43; I, 58.17; Mo, 14.68; N, 2.05; O, 2.53;  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{I}_3\text{MoNO}$  (652.89) ber.: C, 20.24; H, 2.16; I, 58.31; Mo, 14.69; N, 2.15; O, 2.45%.

### 4. $[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_3(\text{I})_2]\text{I}$ (IV) und $[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_4\text{I}](\text{I})_2$ (V) aus III mit zwei Äquivalenten t-BuNC

Eine Lösung von 380 mg (0.58 mmol) III in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit 0.13 ml (1.17 mmol) t-BuNC versetzt und 12 h unter Rückfluß erhitzt. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von dunkelbraun nach dunkelrot. Man zieht anschließend das Lösungsmittel im HV ab, nimmt den Rückstand in THF auf und filtriert vom unlöslichen, gelben Feststoff ab (Komplex V). Der Feststoff wird einmal mit 20 ml THF ausgewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: 150 mg (30% bez. auf III). Die Charakterisierung von V erfolgte IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch (s. 5. wegen Totalanalyse).

Die vereinigten THF-Filtrate werden zur Trockne eingengt und der Rückstand an Kieselgel bei 0 °C chromatographiert. Mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton 3/1 eluiert man IV als rote Zone, engt das Eluat auf einige ml ein und fällt mit Et<sub>2</sub>O/Pentan IV aus. Orangebraunes, mikrokristallines Pulver. Ausbeute: 260 mg (56% bez. auf III).

Gef.: C, 29.90; H, 4.03; I, 47.35; Mo, 12.43; N, 5.13. C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>I<sub>3</sub>MoN<sub>3</sub> (791.15) ber.: C, 30.36; H, 4.08; I, 48.12; Mo, 12.13; N, 5.31%.

#### 5. [CpMo(*t*-BuNC)<sub>4</sub>I](I)<sub>2</sub> (V) aus III mit drei Äquivalenten *t*-BuNC

Eine Lösung von 340 mg (0.52 mmol) III in 50 ml THF wird mit 0.18 ml (1.59 mmol) *t*-BuNC versetzt und 4 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die dunkelbraune Lösung in eine gelbe Suspension umwandelt. Das Lösungsmittel wird im HV abgezogen, der gelbe Rückstand in möglichst wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit einer Et<sub>2</sub>O/Pentan-Mischung (1/1) V als gelbes, mikrokristallines Pulver ausgefällt. Ausbeute: 450 mg (99% bez. auf III).

Gef.: C, 34.12; H, 4.56; I, 43.09; Mo, 11.08; N, 6.12. C<sub>25</sub>H<sub>41</sub>I<sub>3</sub>MoN<sub>4</sub> (874.28) ber.: 34.34; H, 4.73; I, 43.55; Mo, 10.97; N, 6.41%.

#### 6. [CpMo(*t*-BuNC)<sub>4</sub>I](I)<sub>2</sub> (V) aus IV und *t*-BuNC

Eine Lösung von 160 mg (0.20 mmol) IV in 25 ml THF wird mit 24 µl (0.21 mmol) *t*-BuNC versetzt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die dunkelrote Lösung wandelt sich dabei in eine gelbe Suspension um. Man entfernt anschließend das Lösungsmittel im HV, löst den Rückstand in möglichst wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf und fällt V mit einer Et<sub>2</sub>O/Pentan-Mischung als gelbes, mikrokristallines Pulver aus. Ausbeute: 175 mg (quantitative Reaktion). Die Identifizierung von V erfolgte wie unter 4. beschrieben.

#### 7. [CpMo(*t*-BuNC)<sub>3</sub>(I)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (VI)

Zu einer Lösung von 540 mg (0.68 mmol) IV in 25 ml Aceton tropft man unter Lichtausschluß eine Lösung von 135 mg (0.69 mmol) AgBF<sub>4</sub> in 10 ml Aceton zu, rührt 4 h bei R.T., filtriert anschließend von ausgefallenem AgI über Celite ab, wäscht einmal die Celite-Phase mit Aceton aus, engt das Filtrat auf einige ml ein und fällt mit Et<sub>2</sub>O/Pentan VI als hellbraunes, mikrokristallines Pulver aus. Ausbeute: 430 mg (84% bez. auf IV).

Gef.: C, 31.87; H, 4.29; F, 10.89; Mo, 12.80; N, 5.42. C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>BF<sub>4</sub>I<sub>2</sub>MoN<sub>3</sub> (751.05) ber.: C, 31.98; H, 4.29; F, 10.12; Mo, 12.77; N, 5.59%.

#### 8. [CpMo(*t*-BuNC)<sub>4</sub>I](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (VII)

Zu einer Lösung von 150 mg (0.17 mmol) V in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tropft man unter Lichtausschluß eine Lösung von 70 mg (0.36 mmol) AgBF<sub>4</sub> in 5 ml Aceton zu, filtriert anschließend über Celite von ausgefallenem AgI ab, engt das Filtrat auf einige ml ein und fällt VII mit Et<sub>2</sub>O/Pentan als gelbes, mikrokristallines Pulver aus. Ausbeute: 115 mg (84% bez. auf V).

Gef.: C, 37.33; H, 5.12; I, 15.36; N, 6.77. C<sub>25</sub>H<sub>41</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>IMoN<sub>4</sub> (794.08) ber.: C, 37.81; H, 5.20; I, 15.98; N, 7.06%.

#### 9. Kristallographische Ergebnisse von [CpMo(*t*-BuNC)<sub>4</sub>I](I)<sub>2</sub> (V)

Kristallisation aus einer gesättigten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O-Lösung bei -78 °C ergibt gelbe Quader; das Format des vermessenen Einkristalles beträgt 0.36 · 0.55 · 0.31

mm. Summenformel:  $C_{25}H_{41}I_3MoN_4 \cdot 3CH_2Cl_2$ ; rel. Molmasse 1129.1 a. m. u.;  $F_{000}$ : 2184. Die beobachteten systematischen Auslöschungen ( $h0l$ :  $l = 2n + 1$ ,  $0k0$ :  $k = 2n + 1$ ) sind konsistent mit der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Int. Tab. Nr.: 14). Gitterkonstanten wurden einer "least squares"-Verfeinerung [58] von 25 Reflexlagen entnommen,  $a$  1272(1),  $b$  1361(2),  $c$  2798(3) pm und  $\beta$  104.18(3) $^\circ$ ;  $V$  4696  $\cdot 10^6$  pm $^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho$  (ber.) 1.597 g cm $^{-3}$ . Die Datensammlung erfolgte unter Kühlung ( $-60 \pm 3^\circ C$ ) auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit Graphit-Monochromator (Mo  $K_\alpha$ ,  $\lambda = 71.07$  pm) im Meßbereich  $1.0^\circ < \theta < 25.0^\circ$ ;  $h(0/15)$ ,  $k(0/16)$ ,  $l(-33/33)$ . Pro Reflex betrug die Meßzeit max. 60 s im  $\omega$ -scan-Modus mit variabler Scanbreite von  $(0.75 + 0.30 \cdot \text{tg}\theta)^\circ \pm 25\%$  vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung. Kontrollreflexe wurden angefahren, alle 3600 s je 3 Reflexe auf Zersetzung, alle 200 Reflexe je 3 auf Orientierung. Nach LP-Korrektur, numerischer Absorptionskorrektur ( $\mu = 25.9$  cm $^{-1}$ , 7 Flächen), Korrektur einer Zersetzung (124 h,  $-10.1\%$  Intensitätsverlust) und Mittelung verblieben von 7681 gemessenen Reflexen 6175 unabhängige Reflexe mit  $I > 3.0 \cdot \sigma(I)$ , die zur Verfeinerung benutzt wurden; Lösung mit Direkten Methoden [59] und Differenz-Fourier-Technik. 28 Schweratome (anisotrope Temperaturfaktoren) und 14 Schweratome (isotrope Temperaturfaktoren) wurden "full matrix least squares" verfeinert mit Atomformfaktoren für Neutralatome [60] und anomaler Dispersion [61]. Die Positionen der Wasserstoffatome sind nicht berücksichtigt.  $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o| = 0.070$ ;  $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2} = 0.074$ ;  $GOF = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2} = 7.868$ . Der Ausdruck  $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$  wurde mit dem Gewichtungsfaktor  $w = 1/\sigma^2(F_o)$  verfeinert. Im letzten Verfeinerungszyklus konvergierte die Rechnung bei einem shift/error  $< 0.001$ . Eine abschließende Differenzfouriersynthese läßt deutlich Maxima von  $+2.37$  e/ $\text{\AA}^3$  in der Nähe der  $CH_2Cl_2$ -Moleküle erkennen und weist auf deren Fehlordnung hin. Versuche, deren Besetzungsfaktoren oder Fehlordnungsmodelle zu verfeinern erbrachten kaum Erfolg und wurden aus praktischen Gründen aufgegeben. Alle Rechnungen erfolgten im Programm "STRUX-II" [62-64] mit einer VAX 11/730. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53764, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Dank

Wir danken Herrn Prof. W.A. Herrmann für die Bereitstellung von Institutsmitteln, Herrn M. Barth, Frl. U. Graf und Frl. L. Eidel für die Durchführung der Elementaranalysen und Herrn Prof. H.G. Alt sowie Herrn Dipl. Chem. H. Daake für die Hilfestellung bei der Aufnahme der Massenspektren und  $^{19}F$ -NMR-Spektren.

## Literatur

- 1 L. Malatesta und F. Bonati, *Isocyanide Complexes of Metals*, Wiley (Interscience), New York, 1969.
- 2 P.M. Treichel, *Adv. Organomet. Chem.*, 11 (1973) 21.
- 3 F. Bonati und G. Minghetti, *Inorg. Chim. Acta*, 9 (1974) 95.
- 4 S.J. Lippard, *Prog. Inorg. Chem.*, 21 (1976) 91.
- 5 Y. Yamamoto, *Coord. Chem. Rev.*, 32 (1980) 193.
- 6 E. Singleton und H.E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.*, 22 (1983) 209.



- 7 J. Chatt, R.L. Richards, und G.H.D. Royston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1433.
- 8 E.M. Badley, J. Chatt, R.L. Richards und G.A. Sim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1969) 1322.
- 9 J. Chatt, R.L. Richards und G.H.D. Royston, *Inorg. Chim. Acta*, 6 (1972) 669.
- 10 G. Minghetti und F. Bonati, *J. Organomet. Chem.*, 54 (1973) C62.
- 11 G. Banditelli, F. Bonati und G. Minghetti, *Gazz. Chim. Ital.*, 107 (1977) 267.
- 12 W.M. Butler, J.H. Enemark, J. Parks und A.L. Balch, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 451.
- 13 D.J. Doonan und A.L. Balch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4769.
- 14 J. Chatt, A.J.L. Pombeiro, R.L. Richards, G.H.D. Royston, K.W. Muir und R. Walker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 708.
- 15 J. Chatt, A.J.L. Pombeiro und R.L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1585.
- 16 J. Chatt, A.J.L. Pombeiro und R.L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 492.
- 17 J. Chatt, A.J.L. Pombeiro und R.L. Richards, *J. Organomet. Chem.*, 184 (1980) 357.
- 18 A.J.L. Pombeiro, M.F.N.N. Carvalho, P.B. Hitchcock und R.L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 1629.
- 19 P.M. Treichel, J.J. Benedict, R.W. Hess und J.P. Stenson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1970) 1627.
- 20 S. Willis, A.R. Manning und F.S. Stephens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 23.
- 21 S. Willis, A.R. Manning und F.S. Stephens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 186.
- 22 S. Willis und A.R. Manning, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 322.
- 23 C.T. Lam, P.W.R. Corfield und S.J. Lippard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 617.
- 24 P.W.R. Corfield, L.M. Baltusis und S.J. Lippard, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 922.
- 25 C.M. Giandomenico, C.T. Lam und S.J. Lippard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1263.
- 26 R.N. Vrtis, Ch.P. Rao, S. Warner und S.J. Lippard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2669.
- 27 R.N. Vrtis, Ch.P. Rao, S.G. Bott und S.J. Lippard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 110 (1988) 7564.
- 28 A.C. Filippou, E.O. Fischer und R. Paciello, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 127.
- 29 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 141.
- 30 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 149.
- 31 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 32 A.C. Filippou, *Advances in Metal Carbene Chemistry*, im Druck.
- 33 R.B. King und M.S. Saran, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 364.
- 34 N.J. Coville, *J. Organomet. Chem.*, 190 (1980) C84.
- 35 N.J. Coville, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) 337.
- 36 R.D. Adams, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 169.
- 37 R.D. Adams und D.F. Chodosh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6544.
- 38 T.S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104.
- 39 M. Dub, *Organometallic compounds*, Springer Verlag, Berlin, 1 (1966) 96.
- 40 R.B. King und F.G.A. Stone, *Inorg. Syn.*, 7 (1963) 107.
- 41 E.O. Fischer, *Inorg. Syn.*, 7 (1963) 136.
- 42 E.O. Fischer, W. Hafner und H.O. Stahl, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 282 (1955) 47.
- 43 R.B. King, *Organometallic Syntheses*, Academic Press, New York, 1 (1965) 156.
- 44 A.R. Manning und D.J. Thornhill, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 637.
- 45 R.J. Haines, R.S. Nyholm und M.H.B. Stiddard, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1606.
- 46 M.L.H. Green und W.E. Lindsell, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 686.
- 47 B.S. Erler, J.C. Dewan, S.J. Lippard und D.R. Tyler, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2719.
- 48 T.L. Brown und D.J. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 971.
- 49 A.R. Manning, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1984.
- 50 D.L. Beach und K.W. Barnett, *J. Organomet. Chem.*, 97 (1975) C27.
- 51 D.L. Beach, M. Dattilo und K.W. Barnett, *J. Organomet. Chem.*, 140 (1977) 47.
- 52 N.N. Greenwood, *J. Chem. Soc.*, (1959) 3811.
- 53 J.W. Faller und A.S. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5852.
- 54 L.J. Todd und J.R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 1.
- 55 D.L. Cronin, J.R. Wilkinson und L.J. Todd, *J. Magn. Res.*, 17 (1975) 353.
- 56 A.C. Filippou und W. Grünleitner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 57 J. Casanova, N.D. Werner und R.E. Schuster, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 3473.
- 58 XRAY76-System, Programm PARAM, Rechneranpassung von M. Birkhahn und E. Herdtweck, Universität Marburg (1979) und Technische Universität München (1986), B. R. D..
- 59 P. Main, MULTAN 11/82, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data, University of York, York, England (1982).

- 60 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England (1974), Tab. 2.2B.
- 61 D.T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England (1974), Tab. 2.3.1.
- 62 R.E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, P. Kiprof und E. Herdtweck, *STRUX-II*, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Universität Marburg (1980) und Technische Universität München (1985/1987), B. R. D..
- 63 B.A. Frenz: *The Enraf-Nonius CAD4 SDP SYSTEM*, Computing in Crystallography, Delft University Press, Delft, Holland (1978), S. 64-71.
- 64 C.K. Johnson, *ORTEP*, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, National Laboratories, Oak Ridge/Tennessee, USA (1965).