

Journal of Organometallic Chemistry, 438 (1992) 297–307
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22795

Fulvenylsubstituierte Cp-Liganden

III *. Komplexe des Anions $[C_5H_4CH=C_9H_6]^-$ mit Molybdän, Mangan und Rhodium

Peter Härter, Joachim Behm und Keum Ja Burkert

*Anorganisch-chemisches Institut, Technische Universität München, Lichtenbergstr. 4,
 W-8046 Garching (Deutschland)*

(Eingegangen den 26. März 1992)

Abstract

When LiC_9H_7 is reacted with 6-*N*-dimethylaminofulvene, the not isolated intermediate $[C_5H_4CH=C_9H_6]^-$ is formed, which was reacted further with $(CO)_3Mo(CH_3CN)_3$, $[CIRh(CO)_2]_2$, and $BrMn(CO)_3Py_2$ to form the new complexes (Benzopentafulven-1-yl)(cyclopentadienyl)-tricarbonyl molybdate(0) (**5**), -dicarbonyl rhodium(I) (**8**) and -tricarbonyl manganese(I) (**9**). The X-ray structure of **8** was determined. The ligand $C_5H_4CH=C_9H_6$ is unsymmetrically coordinated to the $Rh(CO)_2$ fragment showing an "allyl-ene" structure.

Zusammenfassung

Die Reaktion von Indenyllithium mit 6-*N*-Dimethylaminopentafulven liefert das nicht isolierte Anion $[C_5H_4CH=C_9H_6]^-$, welches mit $(CO)_3Mo(CH_3CN)_3$, $[CIRh(CO)_2]_2$ und $BrMn(CO)_3Py_2$ die neuen Komplexe (Benzopentafulven-1-yl)(cyclopentadienyl)-tricarbonyl molybdate(0) (**5**), -dicarbonyl rhodium(I) (**8**) und -tricarbonyl mangan(I) (**9**) bildet. Die Festkörperstruktur von **8** wurde röntgenographisch bestimmt. Der Ligand $C_5H_4CH=C_9H_6$ ist unsymmetrisch an das Rh-Fragment gebunden und zeigt eine "Allyl-en"-Struktur.

Einleitung

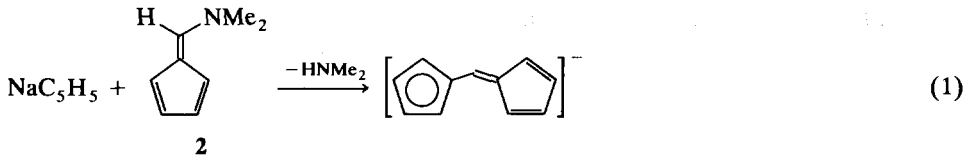
Im Rahmen unserer Untersuchungen zur gezielten Synthese von heterodinuclearen Komplexen mit Bis(cyclopentadienyl)methan Brücken, ausgehend von lithiierten Halbsandwichkomplexen und 6-Dimethylaminopentafulven [1], waren wir an der Herstellung fulvenylsubstituierter Komplexe des Cobalts und Rhodiums, $(C_5H_4CH=C_5R_4)ML_2$, interessiert.

Correspondence to: Dr. P. Härter.

* II. Mitteilung, siehe Lit. 7.

Obwohl geeignete Ausgangsverbindungen vom Typ $(\text{CO})_2\text{MC}_5\text{H}_4\text{Li}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$) von Rausch und Mitarbeitern [2] beschrieben wurden, scheiterte dieser Weg bislang an Schwierigkeiten bei der Synthese der lithiierten Komplexe. Werner und Mitarbeiter haben vor kurzem die teilweise Deprotonierung von $(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{CH}_2$ erfolgreich zur Synthese heterodinuclearer Komplexe der Co-Reihe genutzt [3]. Da jedoch die von uns untersuchte "Fulvenroute" den Aufbau einer unsymmetrischen Brücke erlaubt, haben wir nach weiteren Synthesewegen zu obigen Komplexen gesucht.

Hierzu erschien die von Jutz *et al.* [4] beschriebene Bildung des Anions $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}=\text{C}_5\text{H}_4]^-$ aus Cyclopentadienylnatrium und **2** geeignet.



Allerdings ist diese Reaktion, wie Müller-Westerhoff und Mitarbeiter [5] zeigen konnten, aufgrund der verhältnismäßig geringen Nukleophilie des Cyclopentadienyl-Anions unzureichend reproduzierbar. Verwendet man dagegen das nukleophilere Indenyl-Lithium, so verläuft, wie nachfolgend gezeigt wird, die Reaktion übersichtlich.

Ergebnisse

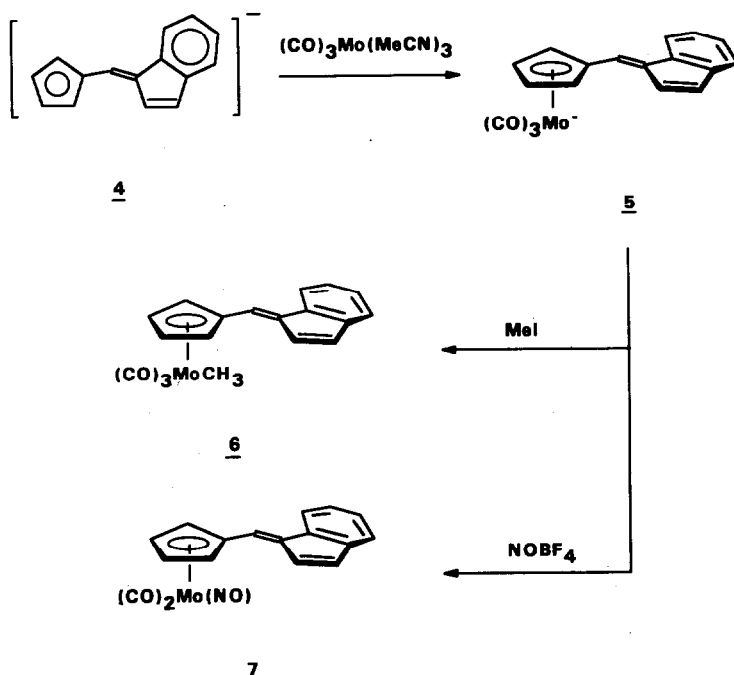
Gibt man zu einer THF-Lösung von **2** eine äquivalente Menge Indenyl-lithium und läßt 5 h bei 50°C rühren, so stellt sich allmählich eine Goldfärbung der Lösung ein, die auf die Bildung von **4** analog Gl. 1 hinweist.

Um den Gehalt an **4** in der Reaktionslösung zu testen, haben wir eine entsprechende Menge des reduktionsstabilen Komplexes $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ zugesetzt. Die Ausbildung von **5** wird durch die nach kurzer Zeit einsetzende Farbänderung nach violettrot angezeigt. Nach Ausfällung mit ${}^n\text{Bu}_4\text{PBr}$ isoliert man den gewünschten Komplex **5** in hoher Ausbeute (Schema 1).

Ein erster Vertreter dieses Komplexstyps, $[(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}=\text{C}_5\text{H}_4)]^-$, wurde von Behrens und Mitarbeitern durch Reaktion des Pentafulven-komplexes $(\text{C}_5\text{H}_4=\text{CHNMe}_2)\text{Cr}(\text{CO})_3$ mit NaC_5H_5 erhalten [6], während von uns über die Festkörperstruktur und Derivate des analogen Mo-Komplexes berichtet wurde [7]. Das Anion **5** läßt sich glatt mit Methyljodid zum Komplex **6** methylieren und in mäßigen Ausbeuten mit NOBF_4 in den neutralen Nitrosylkomplex **7** überführen.

Über eine alternative Synthese eines analogen Chromnitrosylkomplexes wurde erst kürzlich von Rausch und Mitarbeitern berichtet [8]. Nachdem die Anlagerung des Indenylrestes an das Pentafulven **2** offensichtlich ohne Probleme möglich ist, wurde die Reaktionslösung mit einer äquivalenten Menge $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$ bei tiefer Temperatur umgesetzt. Nach Aufwärmen und Säulenchromatographie an Kieselgel isoliert man den neuen Komplex **8** in Form orangeroter Kristalle in guter Ausbeute.

Weitere Umsetzungen von **4** mit $\text{BrMn}(\text{CO})_3\text{Py}_2$ [8] und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ zeigen die Grenzen dieser Route auf. Zwar erhält man den von uns früher beschriebenen Mangankomplex **9** [1], die Ausbeute ist jedoch im Vergleich zu **5** stark reduziert,

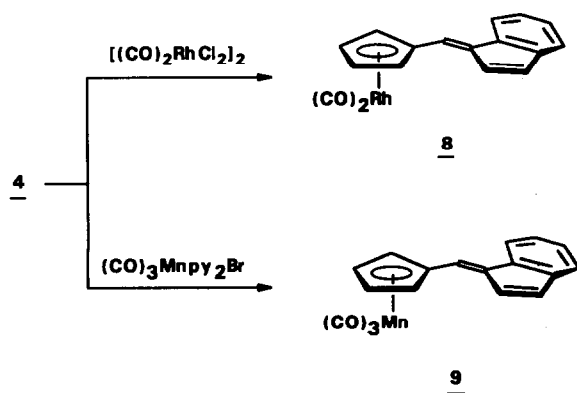


Schema 1.

und im Falle des $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ findet man als einziges metallorganisches Produkt nur noch den dimeren Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$. Offensichtlich spielen in den beiden letzten Fällen Elektronenübertragungsreaktionen die dominierende Rolle.

Spektroskopische Eigenschaften

Die spektroskopischen Daten der Verbindungen 5–8 sind mit den im Reaktionsschema gemachten Strukturvorschlägen in Einklang (vgl. Tabelle 1).



Schema 2.

Tabelle 1

Spektroskopische Daten der Komplexe 5–8

Komplex	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm) ^a	$^{13}\text{C-NMR}$ (δ , ppm) ^a
5	1796vs, 1909s (CH_2Cl_2)	5.13 (t, 2H, C_5H_4); 5.66 (t, 2H, C_5H_4); 6.73 (d, 1H, J 5.5 Hz); 7.02 (m, 2H); 7.16 (d, 1H, J 5.5 Hz); 7.19 (m, 1H); 7.21 (s, 1H); 7.54 (m, 1H) (THF-d_8)	88.7, 92.3, 100.8 (C_5H_4), 119.5 (C4), 121.6 (C7), 124.8 (C5), 126.1 (C6), 127.6 (C2), 129.3 (C3), 129.4 (C10), 131.6 (C1), 139.8 (C8), 142.6 (C9), 234.7 (CO)
6	2016s, 1934vs (CH_2Cl_2)	0.69 (s, 3H); 5.36 (t, 2H, C_5H_4); 5.60 (t, 2H, C_5H_4); 6.79 (d, 1H, J 5.5 Hz); 6.85 (s, 1H); 6.97 (dd, 1H, J 1.22, J 5.5 Hz); 7.20–7.29 (m, 3H); 7.56 (dd, 1H, J 1.22, J 7.32 Hz) (CDCl_3)	– 19.5 (Me), 93.4, 95.2, 110.3 (C_5H_4), 119.8 (C4), 121.3 (C10), 121.8 (C7), 126.0 (C2), 126.1 (C5), 128.4 (C6), 135.5 (C3), 138.4 (C8), 141.2 (C1), 143.0 (C9), 221.8, 240.3 (CO)
7	2019s, 1943s 1672s (NO)	4.71 (t, 2H, C_5H_4); 5.17 (t, 2H, C_5H_4); 6.59 (d, 1H, J 5.13 Hz); 6.61 (s, 1H); 6.69 (d, 1H, J 5.13 Hz); 7.00–7.13 (m, 3H); 7.27 (d, 1H, J 7.2 Hz) (C_6D_6)	93.8, 94.9, 109.8 (C_5H_4), 119.4 (C4), 119.6 (C7), 121.5 (C10), 125.7 (C5, C2), 135.0 (C2), 137.4 (C3), 139.8 (C1, C8), 142.3 (C9) (C_6D_6)
8	1988s, 2050s (CH_2Cl_2)	5.82 (m, 2H, C_5H_4); 6.10 (t, 2H, C_5H_4); 6.98 (dd, 1H, J 1.22, 6.11 Hz); 7.11 (d, 1H, J 6.11 Hz); 7.13–7.19 (m, 2H); 7.28 (s, 1H); 7.29 (dd, 1H, J 1.22, 5.49 Hz); 7.64 (dd, 1H, J 1.22, J 6.11 Hz)	89.1 (d, J 3.81 Hz) 91.1 (d, J 3.81 Hz) 109.4 (d, J 3.81 Hz) (C_5H_4), 119.7 (C4), 121.0 (C10), 121.5 (C7), 125.6 (C5), 126.0 (C2), 127.6 (C6), 133.7 (C3), 138.0 (C1), 138.7 (C8), 142.8 (C9), 191.8 (d, J 83.9 Hz, CO)
9		5.00 (t, 2H, C_5H_4); 5.47 (t, 2H, C_5H_4); 6.97–7.04 (m, 2H); 7.12 (s, 1H); 7.14 (m, 2H); 7.23 (m, 1H); 7.59 (m, 1H)	84.35, 86.68, 98.36 (C_5H_4), 120.04 (C4), 121.8 (C7), 121.9 (C6), 125.9 (C5), 126.0 (C2), 128.3 (C3), 135.3 (C10), 138.2 (C8), 141.1 (C9), 143.0 (C1)

^a Die Spektren wurden, wenn nicht anders vermerkt in THF-d_8 aufgenommen.

Insbesondere die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind diagnostisch wertvoll und sollen im folgenden genauer diskutiert werden. Sie setzen sich aus zwei Bereichen zusammen: den Protonensignalen der an das Metallfragment koordinierten C_5H_4 -Ringe und den Signalen des Fulvenylsubstituenten. Die Signale der C_5H_4 -Einheiten sind erwartungsgemäß durch zwei Pseudotriplets ausgewiesen, wobei in **8** aufgrund einer unsymmetrischen Kopplung der Protonen zum ^{103}Rh -Kern das hochfeldverschobene Signal eine zusätzliche Auspaltung erfährt. Solche unsymmetrische Spin–Spin–Wechselwirkungen sind für Rh-Komplexe mit monosubstituierten Cy-

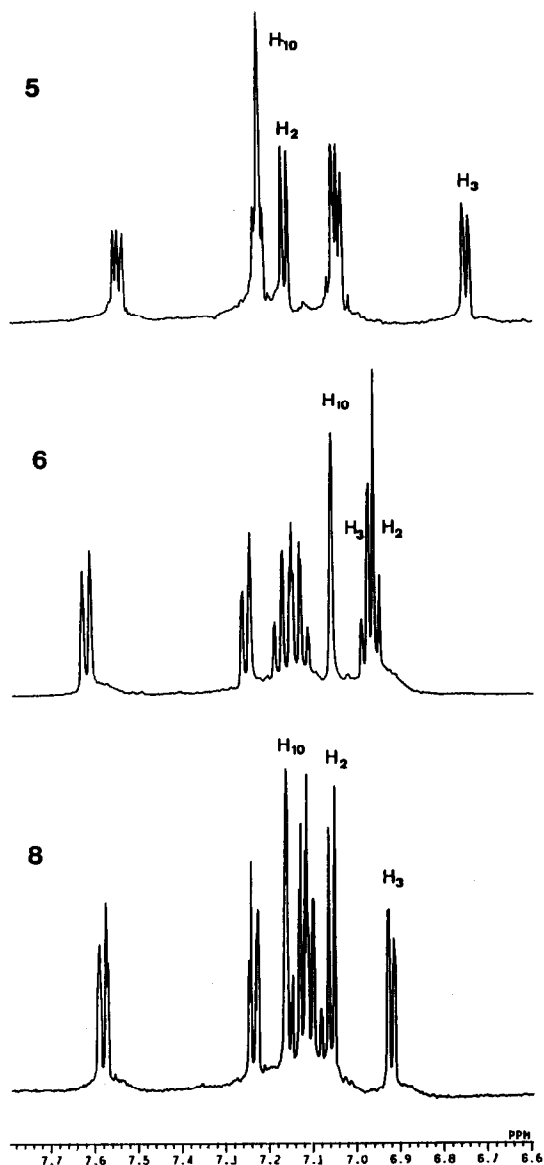


Fig. 1. ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen 5, 6 und 8; Bereich der Benzofulvenyl-Protonen.

clopentadienylliganden charakteristisch [9]. Die Fulvenylbereiche der ¹H-NMR-Spektren von 5, 6 und 8 sind exemplarisch in Fig. 1 dargestellt.

Man erkennt die typischen Kopplungsmuster der benzoiden Protonen H₄–H₇ sowie die variabel erscheinenden Signale für die Protonen H₂, H₃ und H₁₀. Die Identifizierung dieser drei Protonen wird dadurch erleichtert, daß H₁₀ infolge von Kopplungen mit H₂ und H₃ als Pseudosingulett ausgewiesen ist. Die Kopplungskonstante $J(\text{H}_2, \text{H}_{10})$ ist typischerweise [10] klein, so daß H₂ nur als Dublett zu sehen ist. Bei Proton H₃ hingegen liegt die Kopplungskonstante $J(\text{H}_3, \text{H}_{10})$ bei

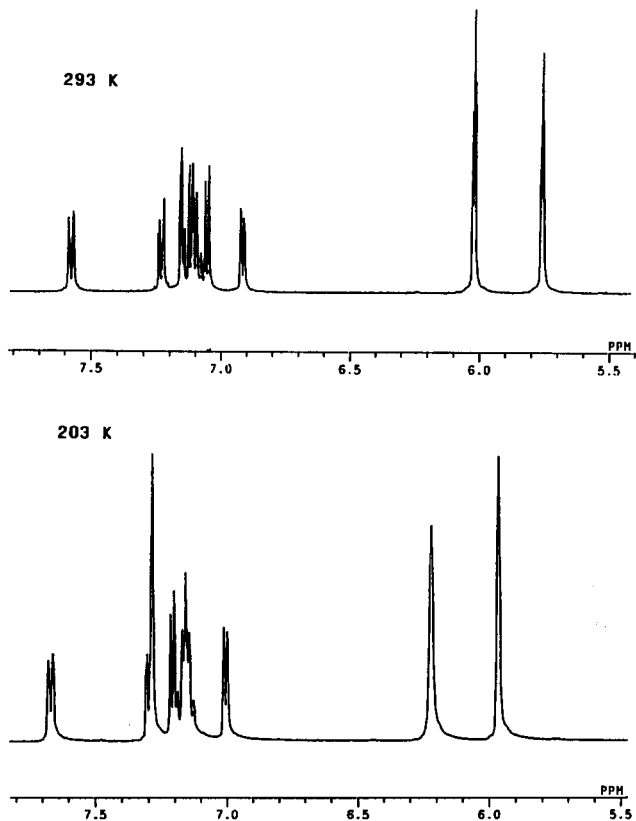


Fig. 2. ^1H -NMR-Spektrum von **8** bei Raumtemperatur und -90°C in $\text{THF-}d_8$.

ca. 1.2 Hz, was zu einem Doppeldublett führt. Vergleicht man die drei Spektren, so fällt auf, daß bei Komplex **5** die Protonen H10 und H2 bei tiefem Feld lokalisiert sind, während die gleichen Signale bei **6** am weitesten Hochfeld verschoben sind. Die Signale des Rhodiumkomplexes **8** liegen zwischen beiden Extremen. Zusätzlich findet man für die Komplexe **6–8** eine Temperaturabhängigkeit der Signale H10, H2 und H3 (Tiefeldverschiebung beim Abkühlen, Fig. 2), während sich die Lage der Signale bei **5** im Bereich zwischen -100 und $+70^\circ\text{C}$ nur unwesentlich ändert. Allerdings wird in diesem Temperaturbereich keine Linienverbreiterung oder Koaleszenz festgestellt, die auf eine Rotation des Benzofulvenrestes hindeuten würde. Es wird daher angenommen, daß die gefundene Temperaturabhängigkeit auf eine Pendelbewegung um eine coplanare Anordnung der beiden Ringe zurückzuführen ist. Dies erklärt auch die fehlende Temperaturabhängigkeit beim Anion **5**, da hier eine Delokalisierung der negativen Ladung in den Fulvenylrest stattfindet und somit eine Drehung der beiden Ringe noch erschwert wird.

Die ^{13}C -Signale konnten durch Heteroshiftkorrelationsmessungen und Vergleich der Spektren zugeordnet werden. Erwartungsgemäß [11] ist das Signal für das quartäre C1-Atom in **5** aufgrund des anionischen Metallfragments und der damit verbundenen Polarisierung des Fulvenylrestes zu hohem Feld verschoben.

Die Lage der Signale von C1 bei den Komplexen 6–9 variiert dagegen kaum und erscheint um *ca.* 8 ppm zu tieferem Feld verschoben, was auf eine geringere Polarisierung des Fulvens hindeutet. Auch die Lage der Signale für C10 folgt dem für Fulvene typischen Trend [11]; bei 5 erscheint das Signal bei tiefem Feld (129.4 ppm), während in den neutralen Komplexen 6–9 die entsprechenden Signale um *ca.* 10 ppm zu hohem Feld verschoben sind.

Strukturdiskussion von 8

Durch Abkühlen einer gesättigten Pentanlösung auf -30°C wurden rote quaderförmige Kristalle von 8 der Raumgruppe $P2_1/c$ erhalten [12*]. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 2, die Atomabstände und Bindungswinkel von 8 sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Wie aus der ORTEP-Darstellung in Fig. 3 hervorgeht, setzt sich das Molekül aus dem benzofulvenylsubstituierten Cyclopentadienyl-liganden, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}=\text{C}_9\text{H}_6$, und dem $\text{Rh}(\text{CO})_2$ -Fragment zusammen.

Die beiden Carbonylgruppen sind linear und nahezu äquivalent an das Rh-Atom gebunden. Sie bilden mit dem Zentralatom eine für Komplexe dieser Art typischen Winkel von *ca.* 90° [17]. In der Aufsicht (Fig. 4) wird die ekliptische Konformation der $\text{Rh}(\text{CO})_2$ -Gruppierung bezüglich des substituierten Cyclopentadienylliganden deutlich. Diese interessante Konformation wurde bislang nur in den Komplexen $\text{C}_5\text{Ph}_5\text{M}(\text{CO})_2$ ($\text{M} = \text{Co}$ [20], Rh [18,19]), $\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}_2\text{Rh}(\text{CO})_2$ [17] und analogen Indenylkomplexen [21] festgestellt. In allen diesen Fällen findet man zudem eine signifikante Verzerrung des Cyclopentadienylliganden zu einer sog. "Allyl-en" Struktur. Dies äußert sich in einer deutlichen Faltung des Fünfrings, wobei die C-Atome C1 und C3 den kürzesten Abstand zum Zentralmetall aufweisen (Fig. 4). Im Gegensatz dazu bilden in 8 jeweils zwei benachbarte Kohlenstoffatome die kürzesten (C13,C14) bzw. längsten (C11,C12)Rh–C-Abstände, so daß sich nur eine unbedeutende Faltung des Cyclopentadienylrings ergibt. Die CC-Abstände im Fünfring sind stark alternierend. So bilden die dem Rh-Zentrum am nächsten gelegenen C-Atome C13,C14 die kürzeste Bindung (138.7 pm) während die längste Bindung (144.7 pm) zwischen den vom Rh-Atom am weitesten entfernten C-Atomen C11 und C12 auftritt. Die starke Alternanz der Bindungen im Ring manifestiert sich weiterhin in einem langen Abstand zwischen C14 und C15 (143.0 pm) und einer Doppelbindung zwischen C15 und C11 (140.2 pm). Somit läßt sich eine modifizierte "Allyl-en"-Struktur konstruieren, bei der die Atome C2,C3,C4 den Allyl-Teil und die C-Atome C14 und C15 die "en-Komponente" bilden.

Ein Vergleich der zuvor schon diskutierten CC-Bindungsabstände zwischen C14,C15 und C11,C15 mit den analogen Bindungen in anderen Komplexen dieser Substanzklasse geben einen Hinweis auf den konjugativen Einfluß des Benzofulvensubstituenten. Aufgrund der ekliptischen Anordnung des $\text{Rh}(\text{CO})_2$ -Fragments sollte die Bindung C14,C15 die längste innerhalb des Fünfrings sein. Bei Komplex 8 ist diese Bindung jedoch um *ca.* 1.5 pm gegenüber C11,C12 verkürzt. Weiterhin fällt der Abstand zwischen C1 und C5 um *ca.* 0.5 pm zu lang aus.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deuten eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Die Bindungsabstände im Benzofulvenrest zeigen ein konjugiertes Doppelbindungssystem an, welches im Vergleich zu den von uns früher strukturell untersuchten Komplexe vom Typ $(\text{CO})_3\text{M}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}=\text{C}_5\text{H}_4)$ [1,7] erwartungsgemäß eine größere Alternanz aufweist. Beachtenswert ist schließlich der Interplanarwinkel zwischen beiden Ringsystemen und damit verbunden der Bindungswinkel C11,C,C21. Dieser Winkel beträgt 130° . In den obengenannten Komplexen beträgt der entsprechende Winkel 128.4 bzw. 130° . Der Interplanarwinkel in diesen Verbindungen beträgt 16 bzw. 10° , während im vorliegenden Fall ein Winkel von 0° gefunden wurde. Diese Daten belegen, daß die Einstellung des Interplanarwinkels im wesentlichen durch elektronische Faktoren zurückzuführen ist.

Arbeitsvorschriften

Bereitung einer Reaktionslösung von 4

132 mg (1.08 mmol) Li-Indenyl und 142 mg (1.17 mmol) 6-*N,N*-Dimethylaminopentafulven werden in 50 ml THF gelöst. Man gibt 0.3 ml TMEDA zu und erhitzt 12 h auf 50°C . Die nach dieser Zeit entstandene goldgelbe Lösung wird nachfolgend für die Darstellung der Komplexe 5, 7 und 8 verwendet.

Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}=\text{C}_9\text{H}_6)]^-(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{P}^+$ (5)

Zu obiger Lösung werden 310 mg (1.02 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ gegeben und bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Während dieser Zeit färbt sich die Lösung violettrot. Das Lösemittel wird abgezogen. Anschließend nimmt man den öligen Rückstand mit ca. 10 ml EtOH auf und versetzt mit einer ethanolischen Lösung von 282 mg (1.1 mmol) ${}^n\text{Bu}_4\text{PBr}$, worauf ein violetter Niederschlag ausfällt. Umkristallisation auf THF/ Et_2O liefert violette Kristalle von 5. Ausbeute: 0.53 g (81%). Fp. 85°C . Gef.: C, 63.08; H, 7.61. $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{PMoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (647.64) ber.: C, 63.05; H, 7.41%.

Tabelle 2

Kristallographische Daten von 8

Kristallparameter

Summenformel $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{ORh}$

Formelgewicht 350.2 a.m.u.

Gitterkonstanten a 832.6(1), b 617.2(1), c 2721.7(1) pm

$\beta = 91.79(1)^\circ$, V 1380×10^6 pm³, $Z = 4$

$F_{000} = 696$, $d_{(\text{calc})} 1.664$ g cm⁻³

Verfeinerung

verfeinerte Parameter 211

$R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o| = 0.036$

$R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma|F_o|^2]^{1/2} = 0.018$

Goodness of fit

$[\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2} = 1.54$ $w = 1/\sigma^2(F_o)$

Restelektronendichte $+0.34$ e/A³ 61 pm neben dem Schweratom C27

-0.34 e/A³ 41 pm neben dem Schweratom Rh

Tabelle 3

Bindungsabstände (pm) und -Winkel (°) von 8

Rh-C11	232.7(2)	C11-C	145.5(3)	C11-C12	144.7(4)
Rh-C12	231.3(3)	C11-C15	140.2(3)	C12-C13	142.0(4)
Rh-C13	225.7(3)	C13-C14	138.7(4)	C14-C15	143.0(4)
Rh-C14	224.2(2)	C-C21	133.6(3)	C21-C22	146.7(3)
Rh-C15	228.8(2)	C22-C23	133.1(3)	C21-C29	148.5(3)
Rh-C1	184.1(4)	Cl-O1	113.8(4)	C2-O2	113.8(3)
Rh-C2	184.4(3)				
C1-Rh-C2	89.6(1)	Rh-C1-O1	177.6(3)		
Rh-C2-O2	179.1(3)	C11-C-C21	130.0(2)		
C12-C11-C15	106.0(2)	C11-C12-C13	108.8(3)		
C12-C13-C14	107.2(3)	C13-C14-C15	109.0(3)		
C11-C15-C14	108.6(3)	C-C21-C29	124.9(2)		
C21-C22-C23	110.0(3)	C-C21-C22	130.5(2)		
<i>Torsionswinkel (°)</i>					
C21-C	C11-C12	0.3(5)	C21-C	C11-C15	-177.9(3)
C11-C	C21-C22	-2.8(5)	C11-C	C21-C29	-179.1(2)

Darstellung von Me(CO)₃Mo(C₅H₄CH=C₉H₆) (6)

3.8 g (5.9 mmol) 5 werden in 50 ml THF gelöst, mit 0.852 g (6 mmol) MeI versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die nun braungelbe Lösung wird nach Zugabe von Kieselgur vom THF befreit. Der Rückstand wird anschließend an Al₂O₃ (Akt. 3-4) mit n-Pentan/Et₂O (95/5) als gelbe Zone eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird aus n-Hexan umkristallisiert wobei das Produkt in Form bernsteinfarbener Nadeln anfällt; Ausbeute 1.5 g (66%). Zers. 123°C. Gef.: C, 59.16; H, 3.76. C₁₉H₁₄MoO₃ (386.23) ber.: C, 59.08; H, 3.65%.

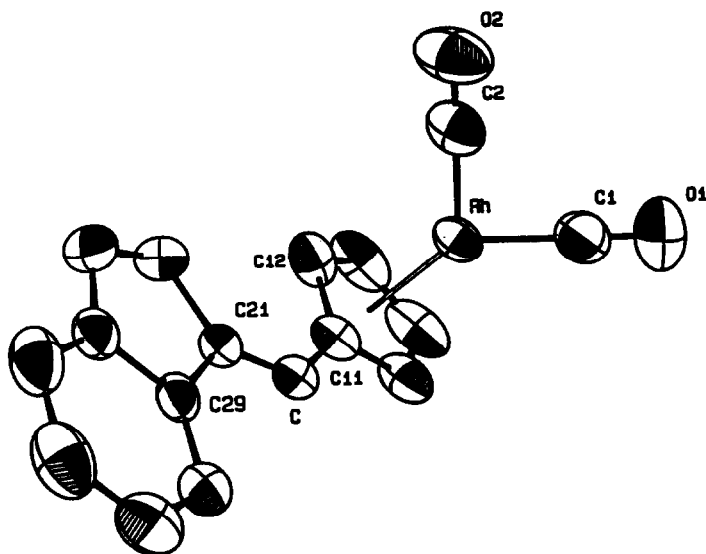


Fig. 3. ORTEP-Darstellung von Komplex 8 (thermische Ellipsoide 50% Wahrscheinlichkeit) und Atomnummerierung.

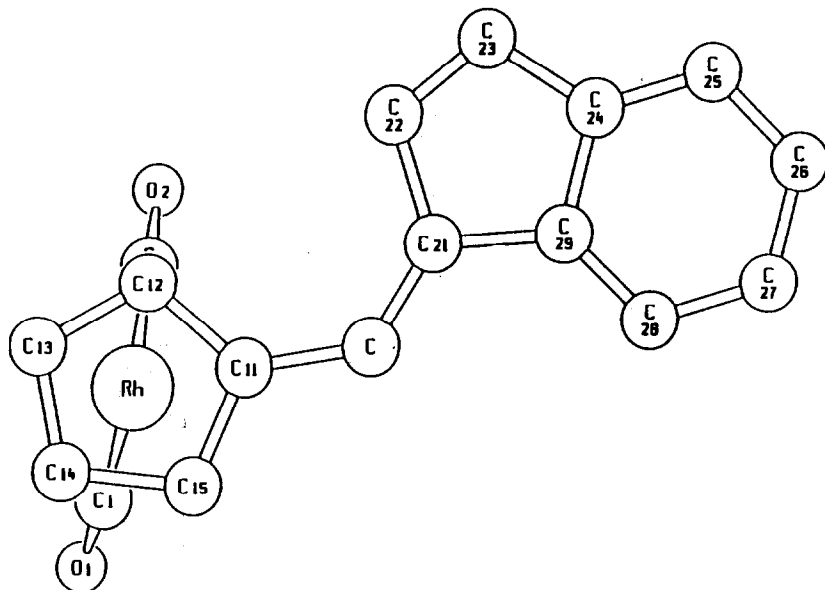


Fig. 4. Struktur von **8**; Ansicht von oben; die Atomnummerierung entspricht der in Tabelle 2.

*Darstellung von $(CO)_2(NO)Mo(C_5H_4CH=C_9H_6)$ (**7**)*

3.8 g **5** werden in 50 ml THF gelöst. Hierzu gibt man bei 0°C 0.71 g $NOBF_4$, worauf starke Gasentwicklung einsetzt. Man läßt noch 30 min bei Raumtemperatur rühren, zieht anschließend das THF ab und chromatographiert an Kieselgel mit n-Pentan/ Et_2O 5%. Die orange Zone wird eingengt und anschließend aus n-Pentan umkristallisiert; Ausbeute 0.84 g (38%). Fp. 121°C. Gef.: C, 55.12; H, 3.10. $C_{17}H_{11}MoNO_3$ (373.186) ber.: C, 54.71; H, 2.97%.

*Darstellung von $(CO)_2Rh(C_5H_4CH=C_9H_6)$ (**8**)*

Zur obigen Reaktionslösung von **4** werden bei -60°C 208 mg (1.07 mmol) $[(CO)_2RhCl]_2$ gegeben. Man läßt langsam aufwärmen und rührt noch eine halbe Stunde bei Raumtemperatur. Anschließend zieht man das THF ab nachdem man zuvor Kieselgur zugegeben hat und chromatographiert an Al_2O_3 (Akt. 4-5) mit n-Pentan. Das Produkt läuft mit n-Pentan/ Et_2O (98/2) als orange Zone. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man **8** als orange Nadeln; Ausbeute: 210 mg (60%). Fp. 92°C. Gef.: C, 58.31; H, 3.26. $C_{17}H_{11}O_2Rh$ (361.24) ber.: C, 58.31; H, 3.17%.

*Darstellung von $(CO)_3Mn(C_5H_4CH=C_9H_6)$ (**9**)*

Zu obiger Lösung von **4** werden bei -60°C 410 mg (1.08 mmol) $BrMn(CO)_3Py_2$ gegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch weitere 3 h. Anschließend wird Kieselgur zugegeben und das THF abgezogen. Den pulverigen Rückstand gibt man auf eine mit Al_2O_3 (Akt. 4-5) gepackte Chromatographiesäule und eluiert mit n-Pentan/Diethylether (9/1). Nach Abziehen des Lösemittels erhält man das Produkt in Form bersteinfarbener Nadeln; Ausbeute 150 mg (42%). Fp. 117°C. Gef.: C, 64.80; H, 3.40. $C_{18}H_{11}MnO_3$ (330.19) ber.: C, 65.47; H, 3.36%.

Dank

Wir danken der Leonhard-Lorenz-Stiftung und der Volkswagenstiftung für die Bereitstellung von Sachmitteln. Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. W.A. Herrmann sind wir für die stets großzügige Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Literatur und Bemerkungen

- 1 P. Härter, G. Boguth, E. Herdtweck und J. Riede, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1058; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1008.
- 2 B.G. Conway und M.D. Rausch, *Organometallics*, 4 (1985) 688.
- 3 D. Schneider und H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 384 (1990) C33.
- 4 C. Jutz und H. Amschler, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 806.
- 5 A. Cassens, P. Eilbracht, A. Nazzal, W. Prössdorf und U.T. Müller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6367.
- 6 F. Edelmann, P. Behrens, S. Behrens und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) 333.
- 7 P. Härter und P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.*, 397 (1990) C1.
- 8 M.D. Rausch und Y. Wang, *Organometallics*, 10 (1991) 1438.
- 9 M. Arthur, S.M. Nelson, und M.G.B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 779.
- 10 R. Hollenstein, W. von Phillipsborn, R. Vögeli und M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta*, 56 (1973) 847; A. Otter, H. Mühle, M. Neuenschwander und H.P. Kellerhals, *Helv. Chim. Acta*, 62 (1979) 1626.
- 11 A. Escher, P. Bönzli, A. Otter und M. Neuenschwander, *Magn. Res. Chem.*, 24 (1986) 350.
- 12 Die Datensammlung erfolgte auf einem CAD4-Einkristalldiffraktometer (Enraf-Nonius) mit $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) bei Raumtemperatur. Die Messung erfolgte im ω -Scan mit einer scan-Breite von $(0.7 + 0.3 \tan \theta) \pm 25\%$ vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung. Die Intensitätsdaten von 2908 Reflexen ($h(0/9)$, $k(0/7)$, $(-32/32)$) wurden im Meßbereich $1^\circ < \theta < 25.0^\circ$ erfaßt. 268 Reflexe waren ausgelöscht. 350 Reflexe mit $I/\sigma(I) < 0.01$ wurden unterdrückt. Von den 2134 unabhängigen Reflexen wurden 2128 zur Verfeinerung benutzt. 6 Reflexe wurden wegen schlechter Übereinstimmung aus dem Datensatz entfernt. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt ($\mu = 12.0 \text{ cm}^{-1}$). Die beobachtete Zersetzung (0.3% in 40.5 h) wurde nicht korrigiert. Die Strukturlösung erfolgte unter Zuhilfenahme der Pattersonmethode mit angeschlossenen Differenz-Fourier-Synthesen. Die Wasserstoffatome wurden in idealer Geometrie berechnet in die Strukturfaktorenberechnung einbezogen, aber nicht verfeinert. Die anormale Dispersion wurde berücksichtigt [13]. Die Atomfaktoren für Neutralatome wurde Lit. 14 entnommen. Alle Rechnungen zur Strukturermittlung erfolgten im Programmsystem STRUX-III [15] mit dem Programm ORTEP [16] zur graphischen Darstellung auf einem Rechner des Typs Microvax 8100. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56606, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 13 D.T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Vol. IV. Tabl 2.3.1, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.
- 14 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Vol. IV, Tab 2.2.B., Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.
- 15 R.E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, E. Herdtweck und P. Kiprof, STRUX-II, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten. Universität Marburg (1980) und Technische Universität München (1987).
- 16 C.K. Johnson, ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, National Laboratories, Oak Ridge/Tennessee (U.S.A.) 1965.
- 17 M.D. Rausch, W.P. Hart, J.L. Atwood und M.J. Zaworotko, *J. Organomet. Chem.*, 197 (1980) 225.
- 18 D.L. Lichtenberger, C.H. Blevins II und R.B. Ortega, *Organometallics*, 3 (1984) 1614.
- 19 U. Behrens und F. Edelmann *Z. Naturforsch.*, Teil B, 41 (1986) 1426.
- 20 J.W. Chambers, A.J. Baskar, S.G. Bott, J.L. Atwood, M.D. Rausch, *Organometallics*, 5 (1986) 1635.
- 21 A.K. Kakkar, N.J. Taylor, J.C. Calabrese, W.A. Nugent, D.C. Roe, E.A.E.A. Connaway und T.B. Marder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 991.