

JOM 23810

Das Reaktionsverhalten von Cp_2MoCl_2 gegenüber WF_6 und NOBF_4 – Struktur von $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2][\text{BF}_4]$

Thomas M. Klapötke und Axel Schulz

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Sekr. C 2, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin (Deutschland)

T. Stanley Cameron und P.K. Bakshi

Department of Chemistry, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia, B3H 4J3 (Canada)

(Eingegangen den 14. April 1993)

Abstract

The oxidation of CpMoCl_2 (**1**) with WF_6 or NOBF_4 to yield cationic molybdenum(V) species was estimated on the basis of a simple Born–Haber cycle to be thermodynamically feasible. The reaction of Cp_2MoCl_2 (**1**) with WF_6 carried out under rigorously anhydrous conditions in liquid SO_2 in a Kel-F vessel produced pure, paramagnetic $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2][\text{WF}_6]$ (**2**), which was characterized on the basis of material balances, elemental analysis, infrared and mass spectral data. The tetrafluoroborate salt, $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2][\text{BF}_4]$ (**3**), was formed by reaction of **1** with NOBF_4 in SO_2 solution, and was identified by elemental analysis and infrared data. Compound **3** crystallizes in the orthorhombic system: space group, $Pmn2_1$ (No. 31); $a = 9.330(2)$, $b = 6.882(1)$, $c = 9.9585(9)$ Å; $Z = 2$; $R(F) = 0.0286$.

Zusammenfassung

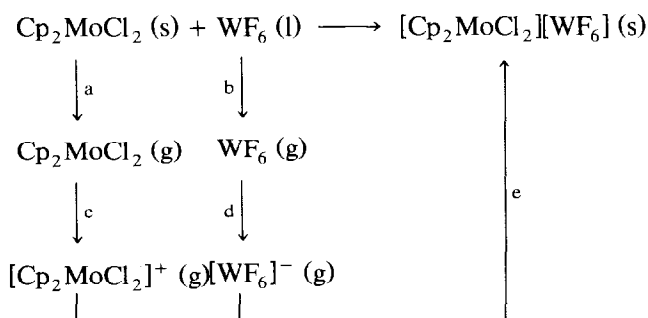
Auf der Basis einfacher Born–Haber-Cyclen konnte die Oxidation von Cp_2MoCl_2 (**1**) mit WF_6 bzw. NOBF_4 zu Molybdänoxon(V)-Kationen als thermodynamisch erlaubt abgeschätzt werden. Unter absolut wasserfreien Bedingungen führt die Reaktion von Cp_2MoCl_2 (**1**) mit WF_6 in flüssigem SO_2 in einem Kel-F-Reaktionsgefäß zur Synthese von reinem, paramagnetischen $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2][\text{WF}_6]$ (**2**), das durch Massenbilanz, Elementaranalyse, Infrarot- und Massenspektroskopie charakterisiert werden konnte. Das Tetrafluoroborat-Salz $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2][\text{BF}_4]$ (**3**) kann durch die Umsetzung von **1** mit NOBF_4 in SO_2 -Lösung dargestellt werden; die Identifizierung erfolgte mittels Elementaranalyse und Infrarotspektroskopie. Verbindung **3** kristallisiert im orthorhombischen System: Raumgruppe, $Pmn2_1$ (Nr. 31); $a = 9.330(2)$, $b = 6.882(1)$, $c = 9.9585(9)$ Å; $Z = 2$; $R(F) = 0.0286$.

1. Einleitung

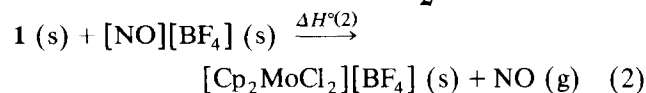
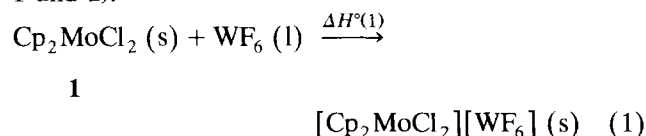
Seit einiger Zeit interessieren wir uns für die präparative Synthese hochoxidierter Metallocendichlorid-Komplexe des Typs $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]_n^+[\text{LF}]_n^-$ (L = Lewis-Säure, z.B.: BF_3 , AsF_5 , SbF_5) [1]. Im Rahmen unserer bisherigen Arbeiten gelang die Darstellung und strukturelle Charakterisierung der folgenden Komplexsalze: $n = 1$: M = V, Nb; L = AsF_5 , SbF_5 ; $n = 2$: M = Mo, W; L = AsF_5 , SbF_5 [1–4].

Da mit Hilfe von Photoelektronenspektren und MO-Berechnungen gezeigt werden konnte, daß das HOMO (a_1) in Cp_2MoCl_2 (**1**) in seiner energetischen Lage etwa dem SOMO (a_1) von Cp_2VCl_2 entspricht [5,6], sollten bereits relativ milde Oxidationsmittel wie NOBF_4 ($\text{NO}^+ + e^- \rightarrow \text{NO}$) bzw. WF_6 ($\text{WF}_6 + e^- \rightarrow \text{WF}_6^-$) in der Lage sein, Molybdänoxidchlorid in das Monokation (d^1) zu überführen. Tatsächlich konnten M.L.H. Green *et al.* bereits vor längerer Zeit die Existenz des $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^+$ -Kations im Tetrafluoroborat-Salz eindeutig nachweisen [7,8], allerdings ist diese Spezies strukturell nur unzureichend charakterisiert worden (vergl. Ref. 6 in Lit. 9).

Correspondence to: Priv.-Doz. Dr. T.M. Klapötke or Dr. T.S. Cameron.



$\Delta H^\circ(2) = -11 \text{ kcal mol}^{-1}$ abgeschätzt werden (Schema 1 und 2).



Schema 1. Born-Haber-Kreisprozeß zur Abschätzung der Reaktionsenthalpie einer gemäß Gl. (1) geführten Reaktion. (a) $\Delta H_{\text{Sub}}(\text{1})$ wurde gleichgesetzt mit $\Delta H_{\text{Sub}}(\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2) = 23 \text{ kcal mol}^{-1}$ [1]. (b) $\Delta H_{\text{Verd.}}(\text{WF}_6) = 6 \text{ kcal mol}^{-1}$ [11]. (c) $I_{\text{P}}(\text{1})$ abgeschätzt zu: $I_{\text{P}}(\text{1}) \approx I_{\text{P}}(\text{Mo}) - 1 \text{ eV} = 6,099 \text{ eV} = 141 \text{ kcal mol}^{-1}$ [5]. (d) $-E_{\text{A}}(\text{WF}_6) = -85 \text{ kcal mol}^{-1}$ [12]. (e) $U_{\text{L}}(\text{2})$ abgeschätzt unter Anwendung der linearen Beziehung: $U_{\text{L}} (\text{kcal mol}^{-1}) = 556,3V_{\text{M}} (\text{\AA}^3)^{-0,33} + 26,3$ [13]; mit $V_{\text{M}}(\text{WF}_6) = 109 \text{ \AA}^3$ [1] und $V_{\text{M}}([\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^+) = 339 \text{ \AA}^3$ [9]; daraus ergibt sich: $V_{\text{M}}(\text{1}) = 339 \text{ \AA}^3$ und $U_{\text{L}}(\text{2}) = 106 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Nachdem uns kürzlich die Darstellung eines $[\text{Cp}_2\text{WCl}_2]^+$ -Kations im Salz $[\text{Cp}_2\text{WCl}_2]_2[\text{W}_4\text{F}_{18}]$ und dessen Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung gelungen ist [10], war es Ziel der vorliegenden Arbeit, ein $[\text{WF}_6]^-$ -Salz des Molybdäno(V)dichlorids zu synthetisieren. Da aufgrund partieller Hydrolyse von $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2][\text{WF}_6]$ (2) in Glasgefäßen $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2][\text{BF}_4]$ (3) gebildet wird, veranlaßte uns dieser Befund zu einer erneuten Untersuchung der Synthese und Struktureigenschaften der Verbindung 3.

2. Ergebnisse und Diskussion

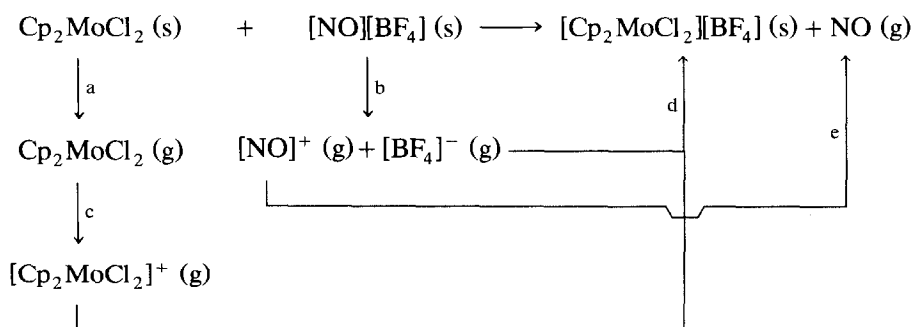
2.1. Thermodynamische Aspekte

Auf der Basis einfacher Born-Haber-Cyclen konnten die Reaktionen gemäß Gl. (1) und (2) als thermodynamisch erlaubt mit $\Delta H^\circ(1) = -21 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw.

2.2. Chemische Aspekte

In Einklang mit den thermodynamischen Abschätzungen reagiert Molybdäno(V)dichlorid (1) in SO_2 -Lösung bei Raumtemperatur mit jeweils einem Äquivalent WF_6 bzw. $[\text{NO}][\text{BF}_4]$ glatt unter Ausbildung der kationischen Komplexe 2 und 3 (Gln. (1) und (2)). Für beide Verbindungen konnte qualitativ eindeutig das Vorliegen paramagnetischer Spezies nachgewiesen werden. Die chemische Identifizierung erfolgte mittels Massenbilanz (isolierte Ausbeute vor Umkristallisation), Elementaranalyse und Infrarot- sowie im Fall von 2 zusätzlich durch Massenspektroskopie (Tabelle 1, Exp. Teil). Während für 3 beide IR-aktiven Absorptionen des Anions beobachtet werden konnten, zeigt 2 im Anionen-Teil des IR-Spektrums nur eine sehr intensive Bande, da die zweite IR-aktive Schwingung ($\nu_4\text{-WF}_6$) unterhalb von 250 cm^{-1} zu erwarten ist [16]. Das gemäß Gleichung 2 gebildete Stickstoffmonoxid konnte durch Gas-IR-Spektroskopie ebenfalls nachgewiesen werden.

Da das zweite Ionisierungspotential von 1 erwartungsgemäß wesentlich höher als das erste ist [10], und die Oxidation von 1 mittels Nitrosyltetrafluoroborat zu 3 (Gl. (2)) lediglich grob zu mit *ca.* 11 kcal mol^{-1} begünstigt abgeschätzt werden konnte, ist es nicht überraschend, daß die Umsetzung von 1 auch mit



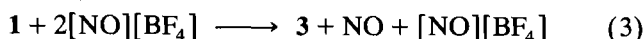
Schema 2. Born-Haber-Kreisprozeß zur Abschätzung der Reaktionsenthalpie einer gemäß Gl. (2) geführten Reaktion. (a) $\Delta H_{\text{Sub}}(\text{1}) = 23 \text{ kcal mol}^{-1}$ (s. Schema 1). (b) $U_{\text{L}}([\text{NO}][\text{BF}_4]) = 151 \text{ kcal mol}^{-1}$ [1]. (c) $I_{\text{P}}(\text{1}) = 141 \text{ kcal mol}^{-1}$ (s. Schema 1). (d) $U_{\text{L}}(\text{3}) = 109 \text{ kcal mol}^{-1}$; abgeschätzt mit $V_{\text{M}}([\text{BF}_4]^-) = 73 \text{ \AA}^3$ [14] (s. Schema 1). (e) $I_{\text{P}}(\text{NO}) = 215 \text{ kcal mol}^{-1}$ [15].

TABELLE 1. Analytische Daten der Komplexe 2 und 3

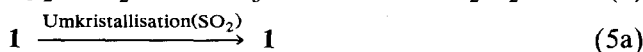
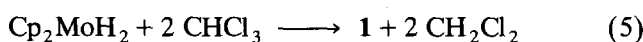
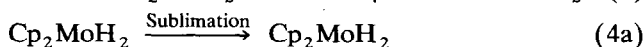
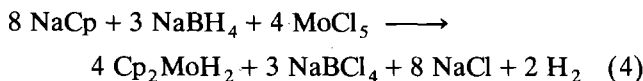
	2	3
Farbe	Rotbraun	Rotbraun
Isolierte Ausbeute, g (%)	0.594 (96)	0.380 (98)
$M_{\text{ber.}}$ (g mol ⁻¹)	594.88	383.84
C, gef. (ber.)	20.07 (20.17)	30.88 (31.20)
H, gef. (ber.)	1.79 (1.68)	2.43 (2.62)
IR (KBr-Preßling, 20°C, cm ⁻¹)		
ν -CH, Cp	3118 m	3118 s
ω -CC, Cp	1438 s, 1429 m	1442 s, 1430 s
δ -CH, Cp	1030 m, 1003 m, 990 m	- ^a
γ -CH, Cp	865 m	860 vs
ν -Mo-Cl	290 s	285 s
ν_3 -WF ₆	595 s, br	
ν_3 -BF ₄		1150–950 vs, br
ν_4 -BF ₄		519 m

^a Verdeckt durch ν_3 -BF₄.

einem großen Überschuß an [NO][BF₄] nicht zur Ausbildung des d⁰-konfigurierten Dikations führt (Gl. (3)). Wie wir früher gezeigt haben, müssen zur Synthese von [Cp₂MoCl₂]²⁺-Salzen stärkere Oxidationsmittel wie z.B. AsF₅ eingesetzt werden [1].



Da 2 im Gegensatz zu 1 bei relative rascher (12–36 h) Umkristallisation aus SO₂ nicht in Form wohl ausgebildeter Kristalle anfällt, haben wir eine bei Raumtemperatur nahezu gesättigte Lösung von 2 in SO₂ durch langsame Abdampfen des Lösungsmittels über einen Zeitraum von 1–2 Wochen eingeengt. Hierbei fiel 2 zu über 90% wieder in Form einer stark verwachsenen Kristallmasse an. Auffällig war jedoch, daß darüber hinaus in relativ geringer Ausbeute (≤ 10%) zusätzlich rotbraune, Obelisk-förmige Kristalle isoliert werden konnten, die überraschenderweise elementaranalytisch und IR-spektroskopisch eindeutig als das Tetrafluoroborat 3 identifiziert werden konnten. Um zu klären, ob die B-haltige Verunreinigung aus dem verwendeten Glas (Duran® 8330; 12–13% B₂O₃, > 80% SiO₂) oder aber aus Verunreinigungen im eingesetzten Edukt 1, welches gemäß den Gl. (4) und (5) dargestellt wurde, stammt, wurden zunächst das Cp₂MoH₂ als Synthesestufe von 1 durch doppelte Sublimation (Gl. (4a)) und dann das daraus erhaltene 1 durch Umkristallisation aus SO₂ gereinigt (Gl. (5a)).



Bei der Verwendung dieses somit erhaltenen elementaranalytisch und IR-spektroskopisch reinen 1 zur Synthese von 2 konnte nach ca. 10-tägiger Umkristallisation von 2 aus SO₂ in einer Duran®-Glas-Apparatur ebenfalls wieder die Verbindung 3 mit einem Anteil von ca. 5% nachgewiesen werden.

Im darauffolgenden Experiment synthetisierten wir 2 gemäß Gl. (1) in einer Kel-F®-Apparatur ([CF₂-CFCI]_n-Kunststoff) und ließen die Verbindung ebenfalls aus SO₂ über einen Zeitraum von zwei Wochen auskristallisieren. In der hierbei erhaltenen rotbraunen Kristallmasse, die als reines 2 identifiziert wurde, konnte weder durch Elementaranalyse noch durch IR-Spektroskopie die Anwesenheit von Verbindung 3 nachgewiesen werden. Dieser Befund weist deutlich darauf hin, daß das bei der langsamen Umkristallisation von 2 aus SO₂ in einer Duran®-Glas-Apparatur zu bis zu 5% gebildete 3 durch teilweise Hydrolyse (bedingt durch eindiffundierte Feuchtigkeit) des Hexafluorowolframat unter HF-Bildung, die zum Angriff des Borosilikatglases führte, gebildet wurde.

Die hohe Kristallisationstendenz von Verbindung 3 veranlaßte uns allerdings, diesen Komplex gemäß Gl. (2) quantitativ-darzustellen. Die Umkristallisation aus SO₂ führte bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage zur Ausbildung gutgewachsener, kleiner, Obelisk-förmiger Einkristalle, die zu einer röntgenstrukturanalytischen Charakterisierung geeignet waren.

2.3. Strukturelle Aspekte

Die Struktur der Verbindung 3 ist gelöst und erfolgreich verfeinert worden. Abbildung 1 zeigt die PLUTO-Darstellung einer [Cp₂MoCl₂][BF₄]-Einheit in 3. Die Ionen im Kristall formen eine orthorhombische Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 9.330(2)$, $b = 6.882(1)$ und $c = 9.5985(9)$ Å sowie $Z = 2$ Formeleinheiten. Da die Raumgruppe $Pmn2_1$ (Nr. 31) zentrosymmetrisch ist, sind die Kristalle entweder racemisch oder die Moleküle enthalten kein asym-

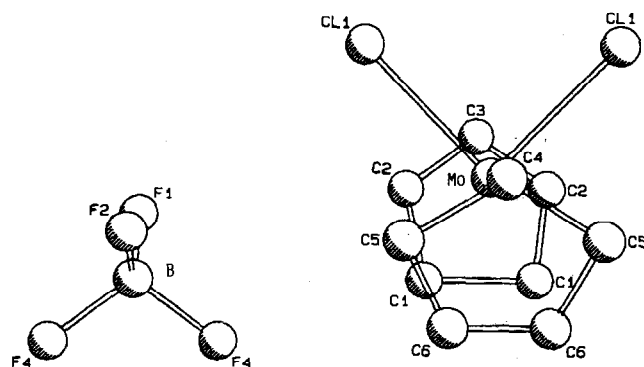


Abb. 1. PLUTO-Darstellung einer [Cp₂MoCl₂][BF₄]-Einheit in 3.

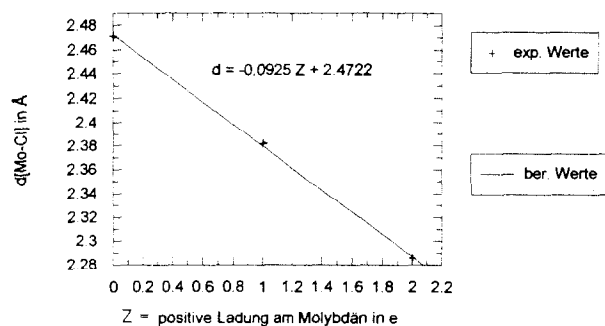
TABELLE 2. Atomparameter für $[Cp_2MoCl_2][BF_4]$ (3) mit Standardabweichungen

Atom	x	y	z
Mo1	0.0000(0)	0.3169(1)	0.4244(0)
Cl1	0.1772(1)	0.5697(1)	0.4244(6)
F1	0.5000(0)	0.2278(15)	0.5385(13)
F2	0.5000(0)	0.2268(17)	0.3025(12)
F3	0.3823(3)	-0.0026(6)	0.4295(12)
C1	0.0845(11)	0.0845(11)	0.5790(10)
C2	0.1196(9)	0.2650(10)	0.6307(9)
C3	0.0000(0)	0.3725(13)	0.6653(13)
C4	0.0000(0)	0.3391(12)	0.1840(12)
C5	0.1216(6)	0.2278(8)	0.2168(9)
C6	0.0704(10)	0.0616(7)	0.2767(8)
B1	0.5000(0)	0.1201(11)	0.4231(19)

metrisches Zentrum. Die Atomparameter sind in Tabelle 2, die Bindungsabstände und Bindungswinkel in Tabelle 3 zusammengestellt.

TABELLE 3. Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 3

Abstände			
Mo(1)–Cl(1)	2.400(3)	Mo(1)–C(6)'	2.352(8)
Mo(1)–Cl(1)'	2.400(3)	F(1)–B(1)	1.333(11)
Mo(1)–C(1)	2.320(10)	F(2)–B(1)	1.371(12)
Mo(1)–C(1)'	2.320(10)	F(3)–B(1)	1.386(11)
Mo(1)–C(2)	2.301(8)	C(1)–C(1)'	1.577(14)
Mo(1)–C(2)'	2.301(8)	C(1)–C(2)	1.377(13)
Mo(1)–C(3)	2.344(7)	C(2)–C(3)	1.379(11)
Mo(1)–C(4)	2.312(7)	C(4)–C(5)	1.404(9)
Mo(1)–C(5)	2.374(7)	C(4)–C(5)'	1.404(9)
Mo(1)–C(5)'	2.374(7)	C(5)–C(6)	1.367(10)
Mo(1)–C(6)	2.352(8)	C(6)–C(6)'	1.314(11)
Winkel			
Cl(1)–Mo(1)–Cl(1)'	87.07(10)	C(3)–Mo(1)–C(5)	150.5(2)
Cl(1)–Mo(1)–C(1)	105.4(2)	C(3)–Mo(1)–C(6)	135.8(3)
Cl(1)–Mo(1)–C(1)'	137.2(2)	C(4)–Mo(1)–C(6)	56.5(2)
Cl(1)–Mo(1)–C(2)	77.2(2)	C(5)–Mo(1)–C(5)'	57.1(2)
Cl(1)–Mo(1)–C(2)'	116.5(2)	C(5)–Mo(1)–C(6)'	55.5(2)
Cl(1)–Mo(1)–C(3)	83.2(2)	Mo(1)–C(1)–C(1)'	70.1(5)
Cl(1)–Mo(1)–C(4)	87.3(2)	Mo(1)–C(1)–C(2)	71.9(5)
Cl(1)–Mo(1)–C(5)	81.8(2)	C(1)–C(1)–C(2)	103.7(8)
Cl(1)–Mo(1)–C(5)'	121.1(2)	Mo(1)–C(2)–C(1)	73.4(5)
Cl(1)–Mo(1)–C(6)	110.4(2)	Mo(1)–C(2)–C(3)	74.4(5)
Cl(1)–Mo(1)–C(6)'	137.2(2)	C(1)–C(2)–C(3)	112.2(8)
C(1)–Mo(1)–C(2)'	60.5(3)	Mo(1)–C(3)–C(2)	71.0(5)
C(1)–Mo(1)–C(3)	58.8(3)	C(2)–C(3)–C(2)'	108.0(7)
C(1)–Mo(1)–C(4)	133.1(3)	Mo(1)–C(4)–C(5)	75.0(4)
C(1)–Mo(1)–C(5)	101.3(3)	C(5)–C(4)–C(5)'	107.7(6)
C(1)–Mo(1)–C(5)'	121.4(3)	Mo(1)–C(5)–C(4)	70.2(4)
C(1)–Mo(1)–C(6)	77.0(3)	Mo(1)–C(5)–C(6)	72.3(4)
C(1)–Mo(1)–C(6)'	88.0(3)	C(4)–C(5)–C(6)	105.6(6)
C(2)–Mo(1)–C(2)'	58.0(3)	Mo(1)–C(6)–C(5)	74.1(4)
C(2)–Mo(1)–C(4)	150.4(3)	Mo(1)–C(6)–C(6)'	73.8(5)
C(2)–Mo(1)–C(5)	116.8(3)	C(5)–C(6)–C(6)'	110.5(7)
C(2)–Mo(1)–C(5)'	15.61(3)	F(1)–B(1)–F(2)	113.8(8)
C(2)–Mo(1)–C(6)	105.5(3)	F(1)–B(1)–F(3)	107.6(7)
C(2)–Mo(1)–C(6)'	122.6(3)	F(2)–B(1)–F(3)	111.3(7)
C(3)–Mo(1)–C(4)	166.8(2)	F(3)–B(1)–F(3)''	104.7(7)

Abb. 2. Ladungs-Bindungsabstands-Korrelation für $[Cp_2MoCl_2]^n+$ -Spezies ($0 \leq n \leq 2$).

In 3 treten keine signifikanten Kationen-Anionen-Wechselwirkungen auf. Das Mo-Atom ist von den beiden Cp-Ringen und den beiden Cl-Atomen verzerrt tetraedrisch umgeben, während das B-Atom durch die vier F-Atome nahezu tetraedrisch koordiniert ist. Die vier B–F-Abstände sind annähernd gleich, die Abweichungen liegen im Rahmen der Standardabweichungen. Die beiden Mo–Cl-Abstände sind mit 2.400(3) Å identisch, der Cl–Mo–Cl-Winkel beträgt 87.07(10)°. Die Ladung am Molybdänzentralatom lässt sich nicht unmittelbar aus der Struktur ableiten, jedoch kann man einen linearen Zusammenhang (Korrelationskoeffizient, $R = 0.998$) zwischen dem Mo–Cl-Abstand und der Ladung am Mo-Atom herstellen (Abb. 2). Sowohl der Cl–Mo–Cl-Winkel als auch der Mo–Cl-Abstand von drei passen sich in die Ladungs-Strukturparameterkorrelation gut ein; am Mo-Zentralatom kann somit eine positive Ladung geschrieben werden (Tabelle 4).

3. Experimenteller Teil

Eine ausführliche Beschreibung der angewandten Arbeitstechnik findet sich in der Literatur [17].

3.1. Darstellung von $[Cp_2MoCl_2][WF_6]$ (2)

In einem 20 ml-Kel-F-Reaktionsgefäß mit Edelstahl-Absperrventil werden auf eine gefrorene Lösung von 0.310 g (1.04 mmol) 1 in 10 ml SO_2 bei $-196^\circ C$ 0.343 g (1.15 mmol; entspricht 1.1 Äquivalente) WF_6

TABELLE 4. Mo–Cl-Bindungsabstände und Cl–Mo–Cl-Bindungswinkel für $[Cp_2MoCl_2]^n+$ -Spezies ($0 \leq n \leq 2$)

n	$d_{exp.}(Mo-Cl)$ (Å)	$d_{ber.}(Mo-Cl)$ (Å)	Winkel (Cl–Mo–Cl) _{exp.} (°)
0	2.47 [9]	2.47	82.0
1	2.38 [Diese Arbeit]	2.38	87.9
2	2.29 [3]	2.29	100.9

TABELLE 5. Kristalldaten

Empirische Formel	$C_{10}H_{10}BF_4Cl_2Mo$
Molekulargewicht ($g\ mol^{-1}$)	383.84
Kristallfarbe, Struktur	Tief-rotbraun, Nadel
Kristallgröße	$0.15 \times 0.25 \times 0.45$
Kristallsystem	Orthorhombisch
Zahl der Reflexionen zur Best. d. Elementarzelle (2θ -Modus)	14 (54.2 – 58.6°)
ω -Scan-Peakbreite bei halber Höhe	0.22
Zell-Parameter (Å)	$a = 0.9330(2)$, $b = 6.882(1)$, $c = 9.5985(9)$
	$V = 616.3(3)\ \text{Å}^3$
Raumgruppe	$Pmn2_1$ (Nr. 31)
Z	2
$D_{\text{ber.}}$ ($g\ cm^{-3}$)	2.068
F_{000}	347
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ (cm^{-1})	15.01

(Air Products) aufkondensiert. Die Reaktionsmischung wird dann auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abpumpen aller flüchtigen Komponenten und Trocknung i. Vak. werden 0.594 g **2** (96%) als Rohprodukt isoliert. Die Umkristallisation aus 10 ml SO_2 durch langsames Abkondensieren des Lösungsmittels bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 10 Tagen liefert analysenreines Produkt **2** in ca. 79%-iger Ausbeute (0.490 g).

Elementaranalyse, IR-Daten: s. Tabelle 1. MS (EI, 70 eV, $350^\circ C$) m/z ($I_{\text{rel.}}$): 298 (40) $Cp_2MoCl_2^+$, 263 (48) Cp_2MoCl^+ , 260 (28) WF_4^+ , 257 (100) WF_2Cl^+ , 233 (44) $CpMoCl_2^+$, 222 (12) WF_2^+ , 198 (44) $CpMoCl^+$, 171 (12) MoF_2Cl^+ ; 65 (32) Cp.

3.2. Darstellung von $[Cp_2MoCl_2][BF_4]$ (**3**)

Zu einer Lösung von 0.300 g (1.01 mmol) **1** in 10 ml SO_2 wird in einem Zwei-Kugel-Kolben bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.120 g (1.02 mmol) $[NO][BF_4]$ in 5 ml SO_2 gegeben. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur werden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Komponenten abgepumpt und der verblei-

TABELLE 6. Intensitätsmessungen

Diffraktometer	Rigaku AFC5R
Strahlung	Mo-K α ($\lambda = 0.71069\ \text{Å}$); 2.4 kW
Temperatur	$18 \pm 1^\circ C$
Scan-Modus	ω - 2θ
Scan-Rate	$8.0^\circ/\text{min}$ (in ω)
$2\theta_{\text{max}}$	59.9°
Zahl der gemessenen Reflexionen	1078
Korrekturen	Lorentz-Polarisation, Absorption (Trans.-Faktoren: 0.87–1.23)

TABELLE 7. Strukturlösung und Strukturverfeinerung

Strukturlösung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares
Minimierte Funktion	$w(F_o - F_c)^2$
w -Funktion (Gewichtung der kleinsten Quadrate)	$w = 0.6230 / [\sigma^2(F) + 0.000801F^2]$
Anomale Dispersion	alle Nicht-Wasserstoff-Atome
Reflexe mit $I > 3.00\sigma(I)$	874
Zahl der Variablen	96
R ; R_w	0.0286; 0.0327

bende rotbraune Feststoff i. Vak. getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 0.380 g (98%) **3**. Zur Umkristallisation wird die Verbindung nochmals in 10 ml SO_2 gelöst, filtriert und innerhalb von 1–2 Tagen bei Raumtemperatur zur Trockene eingengt. Die Verbindung **3** fällt jetzt als tief-rotbraune, relativ luftbeständige, kristalline Substanz in ca. 65%-iger Ausbeute (0.250 g) an.

Elementaranalyse, IR-Daten: s. Tabelle 1.

3.3. Röntgenstrukturanalyse

Eine tief-rotbraune Kristallnadel der Verbindung **3** wurde in eine Glas-Kapillare eingeschmolzen. Eine Zusammenstellung der Kristall-Daten findet sich in Tabelle 5, eine solche der Intensitätsmessungen in Tabelle 6. Die Daten für die Strukturlösung und die Verfeinerung finden sich in Tabelle 7 [18–22].

Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim FIZ, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57216, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (KL 636/1-2), dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesminister für Bildung und Wissenschaft (Graduiertenkolleg "Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen", Stipendium [A.S.]) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 P. Gowik und T.M. Klapötke, *J. Organomet. Chem.*, 398 (1990) 1.
- 2 P. Gowik, T. Klapötke und J. Pickardt, *Organometallics*, 8 (1989) 2953.
- 3 P. Gowik, T. Klapötke und P. White, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1649.
- 4 F.H. Görlitz, P.K. Gowik, T.M. Klapötke, D. Wang, R. Meier und J. v. Welzen, *J. Organomet. Chem.*, 408 (1991) 343.
- 5 J. Petersen, D.L. Lichtenberger, R.F. Fenske und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6433.

- 6 P.M. Druce, B.M. Kingston, M.F. Lappert, T.R. Spalding und R.C. Srivastava, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2106.
- 7 R.L. Cooper und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1155.
- 8 R.L. Cooper und M.L.H. Green, *Z. Naturforsch.*, 19b (1964) 652.
- 9 J.C. Green, M.L.H. Green und C.K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 421.
- 10 T.S. Cameron, T.M. Klapötke, A. Schulz und J. Valkonen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993) 659.
- 11 J.C. Bailar, H.J. Emeleus, R. Nyholm und A.F. Trotman-Dickenson (Hrsg.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1973.
- 12 J.E. Huheey, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1988.
- 13 T.J. Richardson, F.L. Tarzella und N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 4937; T.E. Mallouk, G.L. Rosenthal, G. Müller, R. Brusasco und N. Bartlett, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 3167.
- 14 A.P. Caron und J.L. Ragle, *Acta Crystallogr.*, B27 (1971) 1102; H. Bode und H. Clausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 265 (1951) 229; *The Merck Index*, Merck & Co Inc., Rahway, NJ, 9 Aufl., 1976.
- 15 D.A. Johnson, *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, 2. Aufl., Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1982.
- 16 Y.M. Bosworth, R.J.H. Clark und D.M. Rippon, *J. Mol. Spectrosc.*, 46 (1973) 240; H.H. Claassen, G.L. Goodman, J.H. Holloway und H. Selig, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 341.
- 17 P. Gowik und T. Klapötke, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 35.
- 18 DIFABS: Walker und Stuart, *Acta Crystallogr.*, A39 (1983) 158.
- 19 G.M. Sheldrick, SHELXS86, in G.M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard (Hrsg.), *Crystallographic Computing*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1985; G.M. Sheldrick, SHELX76 Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, Cambridge, 1976.
- 20 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- 21 J.A. Ibers und W.C. Hamilton, *Acta Crystallogr.*, 17 (1964) 781.
- 22 S. Motherwell und W. Clegg, *PLUTO: Program for Plotting Molecular and Crystal Structures*, University of Cambridge, Cambridge, 1978.