

Übergangsmetall-Fulven-Komplexe

XXXI *. Die Reaktivität des $[\eta^5-(C_5H_4CHO)M(CO)_3]^-$ -Anions (M = Mo, W) gegenüber Carbonsäurechloriden

Susanne Töfke und Ulrich Behrens*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 2. Februar 1987)

Abstract

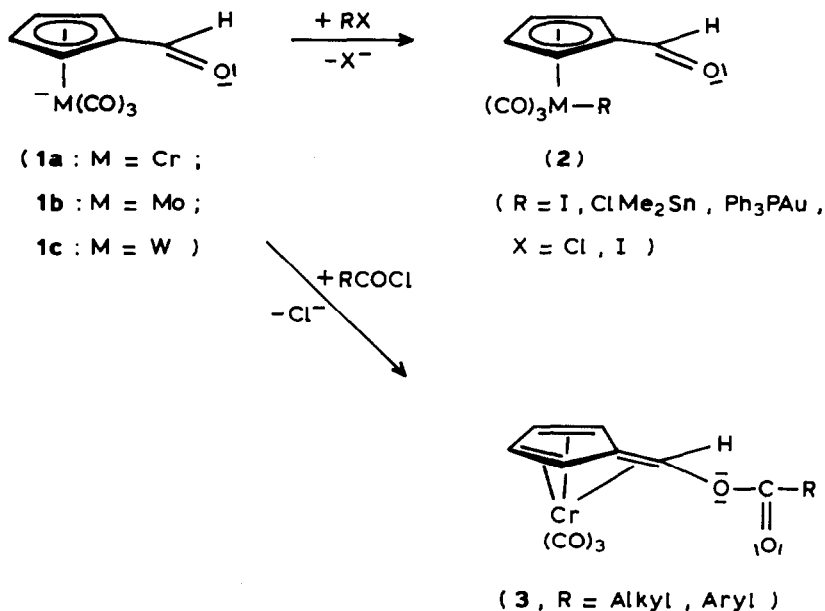
The reactivity of the $(\eta^5\text{-formylcyclopentadienyl})M(CO)_3$ anions (M = Mo, W) towards acyl chlorides has been studied. Acetyl chloride reacts with the anions to give two different types of substituted cyclopentadienyl complexes: $[M(Cl)(\eta^5-C_5H_4CH_2OC(O)CH_3)(CO)_3]$ and $[M(\eta^1-CH_3CO)(\eta^5-C_5H_4CH_2OC(O)CH_3)(CO)_3]$. The reaction of the anions with benzoyl chloride only yields the chloro complexes $[M(Cl)(\eta^5-C_5H_4CH_2OC(O)C_6H_5)(CO)_3]$. The molecular structure of $[W(Cl)(\eta^5-C_5H_4CH_2OC(O)CH_3)(CO)_3]$ has been determined by X-ray diffraction studies.

Zusammenfassung

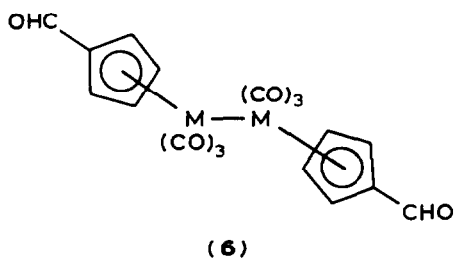
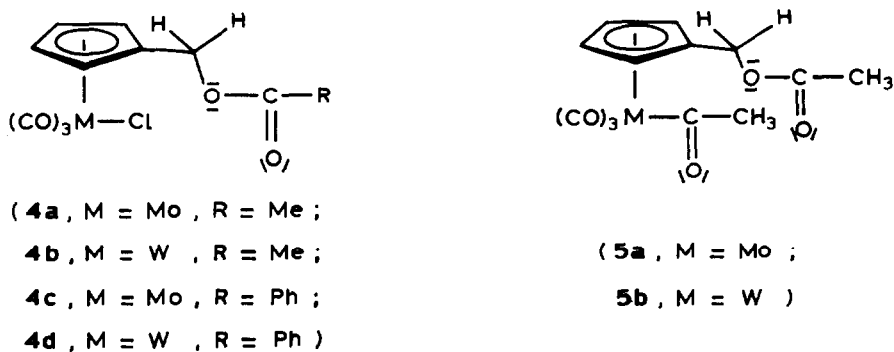
Die Reaktivität der $(\eta^5\text{-Formylcyclopentadienyl})M(CO)_3$ -Anionen (M = Mo, W) gegenüber Säurechloriden wurde untersucht. Acetylchlorid reagiert mit den Anionen zu zwei verschiedenen Typen von substituierten Cyclopentadienyl-Komplexen: $[M(Cl)(\eta^5-C_5H_4CH_2OC(O)CH_3)(CO)_3]$ und $[M(\eta^1-CH_3CO)(\eta^5-C_5H_4CH_2OC(O)CH_3)(CO)_3]$. Die Umsetzung der Anionen mit Benzoylchlorid liefert nur die Chlorokomplexe $[M(Cl)(\eta^5-C_5H_4CH_2OC(O)C_6H_5)(CO)_3]$. Die Molekülstruktur von $[W(Cl)(\eta^5-C_5H_4CH_2OC(O)CH_3)(CO)_3]$ wurde röntgenographisch bestimmt.

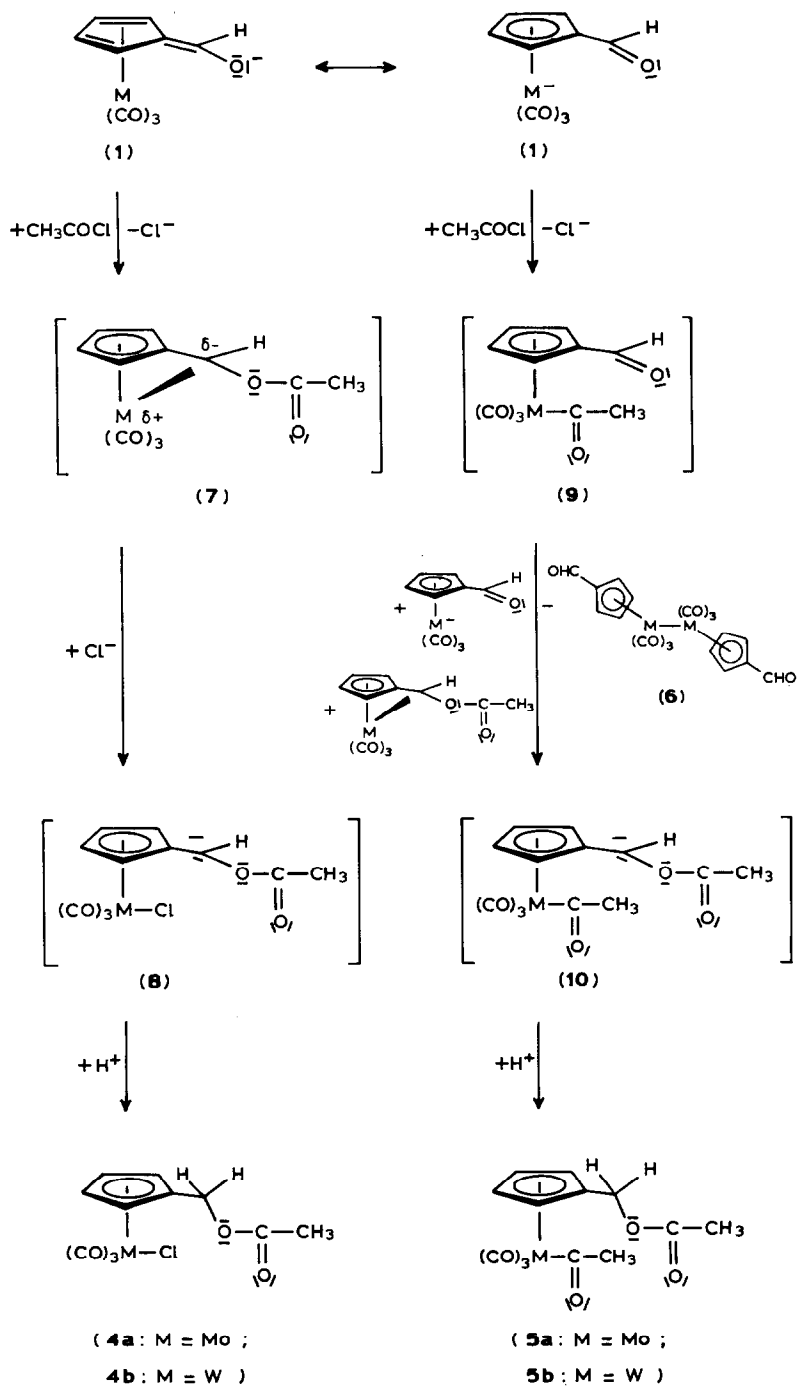
Das Tricarbonyl(formylcyclopentadienyl)chromat-Anion **1a** zeigt gegenüber elektrophilen Reagenzien eine duale Reaktivität. Während Iod, Dimethylzinn-dichlorid und Triphenylphosphangoldchlorid das Metallatom unter Bildung der Komplexe **2** angreifen, addiert sich die Acylgruppe von Carbonsäurechloriden am

* XXX. Mitteilung siehe Ref. 1.



Sauerstoffatom des Formylsubstituenten, wobei die Fulven-Chrom-Komplexe **3** gebildet werden [2]. Die zu **1a** analog gebauten Molybdat- und Wolfram-Anionen **1b** und **1c** weisen gegenüber den Elektrophilen Iod, Dimethylzinndichlorid und





Schema 1

Triphenylphosphangoldchlorid die gleiche Reaktivität wie das Anion **1a** auf, d.h. der Angriff des Reagenzes erfolgt am Metallatom unter Bildung der Komplexe **2b** und **2c** [2].

Dagegen lassen sich durch Umsetzung von **1b** und **1c** mit Acylchloriden keine Fulven-Molybdän- bzw. Fulven-Wolfram-Komplexe gewinnen. Die bei diesen Reaktionen charakterisierten Produkte enthalten als Liganden alle einen substituierten η^5 -koordinierten Cyclopentadienylring. Als Hauptprodukte isoliert man die Komplexe **4** und **5**. Ausserdem kann die Bildung geringer Mengen von dimeren Cyclopentadienylverbindungen **6** nachgewiesen werden. Bei den Reaktionen mit Benzoylchlorid werden nur die Komplexe vom Typ **4** isoliert.

Als Bildungsreaktion für die einkernigen Komplexe **4** und **5** wird folgender Mechanismus angenommen (siehe Schema 1).

Die Entstehung der Verbindungen **4** kann über das nicht isolierte Zwischenprodukt **7** erklärt werden. Bei **7** handelt es sich um einen substituierten Fulvenkomplex, der durch Angriff eines Acyl-Kations auf den Aldehydsauerstoff des Anions **1** entsteht. (Mit Chrom als Zentralatom sind Komplexe des Typs **1** isolierbar [2]). Die für **7** formulierte Polarität im Liganden, mit einer negative Partialladung am exocyclischen C-Atom, findet man auch in dem von Green charakterisierten Benzol(dimethylfulven)molybdän-Komplex **11** [3]. Durch nachfolgende Anlagerung eines Chlorid-Ions entsteht die ebenfalls nicht isolierte carbanionische Zwischenstufe **8**, aus der durch Protoneneinfang die Komplexe **4** gebildet werden. Je nach Versuchsbedingungen entstehen die Cyclopentadienyl-Derivate **4** in bis zu 30%iger Ausbeute.

Die Acylierung des Anions **1** kann auch am Metall erfolgen, wobei die Zwischenstufe **9** entsteht. Durch Reaktion von **9** mit **1** kann ein Acetyl-Anion unter Bildung der dimeren Cyclopentadienylverbindung **6** verdrängt werden. Das Acetyl-Anion lagert sich dann an das Zwischenprodukt **9** an, wobei **10** entsteht. Durch Deprotonierung des Lösungsmittels (THF) oder die Gegenwart anderer Protonendonatoren (z.B. HCl) bilden sich schliesslich die zweifach acetylierten Cyclopentadienyl-Derivate **5**.

Bei der Verwendung sorgfältig getrockneter und gereinigter Reagenzien entstehen bevorzugt die Komplexe **5** (Ausbeute bis 90%) und die Verbindungen **4** nur zu maximal 20%. Bei grösserem Protonenangebot z.B. durch die Verwendung HCl-haltiger Säurechloride bzw. Ethanol-haltiger Na⁺-Salze **1** steigt die Ausbeute der Verbindungen **4** auf bis zu 30%. Der Grund für dieses Phänomen dürfte die offensichtlich grössere Deprotonierungsaktivität der carbanionischen Zwischenstufe **10** gegenüber der von **8** sein.

Der hier vorgestellte Reaktionsmechanismus für die Entstehung der Chlorokomplexe **4** steht im Einklang mit Ergebnissen von Green, der bei der Umsetzung von Benzol(dimethylfulven)molybdän (**11**) mit HCl ebenfalls Cyclopentadienyl-Derivate (**12**) erhalten hat [4].

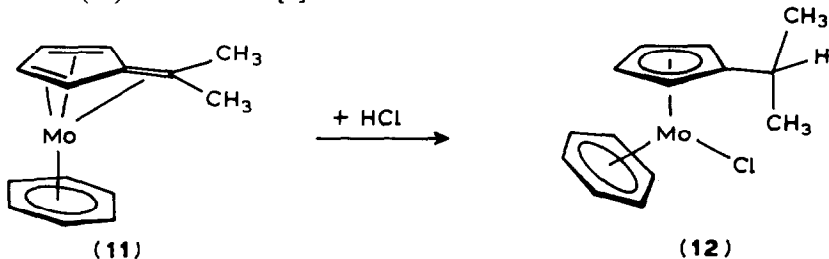


Tabelle 1

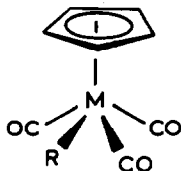
IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe 4 und 5

| IR-Daten (cm^{-1}) | | | | |
|-------------------------------|------------------------------|-------------------|--------------------------|--|
| Komplex | $\nu(\text{CO})$ | $\nu(\text{C=O})$ | Phase | |
| 4a | 2050s, 1983sh, 1973s, 1950s | 1725m | KBr | |
| | 2060s, 1987s | 1743w | CDCl_3 | |
| 4b | 2043s, 1958sh, 1947sh, 1930s | 1743m | KBr | |
| | 2050s, 1958s | 1745w | CDCl_3 | |
| 4c | 2040s, 1950s, 1905sh | 1705m | KBr | |
| 4d | 2024s, 2000s, 1935s | 1710m | KBr | |
| 13a ^a | 2065s, 1990s | – | CHCl_3 | |
| 13b ^a | 2052s, 1968s | – | CHCl_3 | |
| 5b | 2013s, 1940s | 1750m, 1642m | KBr | |
| | 2047s, 1958s | 1736m, 1630m | CD_2Cl_2 | |
| 13c ^b | 2014s, 1932s | – 1640m | KBr | |

| $^1\text{H-NMR}$ -Daten (ppm) | | | | |
|-------------------------------|---------------|-----------------------|---|------------------------|
| Komplex | Fünfring | CH_2 -Gruppe | Sonstige Signale | Lsgm. |
| 4a | 5.75, 5.47(t) | 4.81(s) | 2.11(s, CH_3) | CDCl_3 |
| | 4.90, 4.29(t) | 4.47(s) | 1.64(s, CH_3) | C_6D_6 |
| 4b | 5.81, 5.61(t) | 4.84(s) | 2.12(s, CH_3) | CDCl_3 |
| | 4.91, 4.37(t) | 4.43(s) | 1.63(s, CH_3) | C_6D_6 |
| 13a ^a | 5.72(s) | – | – | CDCl_3 |
| 13b ^a | 5.74(s) | – | – | CDCl_3 |
| 5b | 5.14, 4.53(t) | 4.42(s) | 1.98(s, WCOCH_3), 1.67(s, CH_3) | C_6D_6 |
| 13c ^b | 5.60(s) | – | 2.88(q, CH_2), 0.82(t, CH_3) | CCl_4 |

^a T.E. Sloan und A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1268. ^b J.A. McCleverty und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1963) 4096.

Die Lösungs-IR-Spektren der Komplexe 4 und 5 weisen im CO-Bereich zwei Banden (Rassen $A_1 + E$) auf, in KBr kommt es zur Aufspaltung der Bande der Rasse E. Gegenüber den unsubstituierten Cyclopentadienylkomplexen 13a, b und c werden keine grösseren Verschiebungen der $\nu(\text{CO})$ -Banden beobachtet (siehe Tab. 1). Die $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung der Estergruppierung findet man im üblichen Bereich um 1730 cm^{-1} . In den Spektren der Komplexe 5b und 13c findet man bei sehr tiefer Frequenz (1640 cm^{-1}) eine weitere Bande. Diese ist der $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung der an das Metall koordinierten Acyl-Gruppe zuzuordnen.



(13a, M = Mo; R = Cl;

13b, M = W; R = Cl;

13c, M = W; R = COEt)

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe 4 ist die starke Lösungsmittelab-

hängigkeit einzelner Protonenresonanzen auffällig. Am stärksten wirkt sich der Wechsel von CDCl_3 zu C_6D_6 auf die Signale der Cyclopentadienyl-Protonen aus (Tab. 1). Sie erfahren eine Hochfeldverschiebung von etwa 1 ppm.

Das Singulett für die Methylenprotonen erscheint bei 4.8 (CDCl_3) bzw. 4.4 ppm (C_6D_6). Die Resonanzen der Cyclopentadienyl-Protonen liegen im erwarteten Bereich (zwei Pseudotriplets um 5.8 und 5.5 ppm (CDCl_3) bzw. 5.0 und 4.4 ppm (C_6D_6)). Für die unsubstituierten Cyclopentadienyl-Komplexe **13a** und **b** beobachtet man ein Singulett bei 5.7 ppm (CDCl_3) (Tab. 1). Das Signal der Methylprotonen der Ester-Gruppierung liegt für die Verbindungen **4** bei 2.1 (CDCl_3) bzw. 1.6 ppm (C_6D_6). Für die Komplexe **5** findet man ein weiteres Singulett bei 2.0 ppm (C_6D_6), das der an das Metall koordinierten Acetylgruppe zuzuordnen ist.

^{13}C -NMR-Daten für den Molybdän-Komplex **4a** sind im Exp. Teil aufgeführt. Von der Wolfram-Verbindung **4b** wurde zur Charakterisierung dieses neuen Verbindungstyps eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse von Acetoxymethylcyclopentadienyl(tricarbonyl)(chloro)-wolfram (**4b**) *

Durch Abkühlen einer Lösung der Verbindung in Toluol/Hexan (1/1) auf -35°C wurden für die Strukturbestimmung geeignete Kristalle erhalten.

Kristalldaten. $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ClO}_5\text{W}$; Kristallgröße $0.10 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}^3$; triklin, $P\bar{1}$, a 897.8(4), b 949.0(4), c 1565.9(4) pm, α 86.04(4), β 85.39(4), γ 82.69(4)°, V $1317(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $D(\text{ber.})$ 2.22 g cm^{-3} , lin. Absorptionskoeff. μ 86 cm^{-1} .

Auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer wurden 3929 unabhängige, signifikante Reflexe [$F_0 > 4\sigma(F_0)$; Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan, numerische Absorptionskorrektur] im Bereich $5^\circ < 2\theta < 54^\circ$ gemessen. Die Lösung der Struktur erfolgte durch die Patterson-Methode (Programm SHELXS [5]). Die Positionen der H-Atome wurden berechnet (C–H-Abstand 108 pm) und ihre Beiträge zu den F_c -Werten berücksichtigt [$U_{\text{H-Atome}} = 0.094$]. Die Verfeinerung (Programm SHELX [6] aller anderen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren konvergierte gegen $R = 0.056$ [$R_w = 0.054$; Gewichtung $w = (\sigma_F^2 + 0.0008 \cdot F^2)^{-1}$]. Atomkoordinaten finden sich in Tabelle 2; die Tabelle 3 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Figur 1 zeigt eine ORTEP-Zeichnung des Moleküls [7].

In der Elementarzelle findet man zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, die sich in den Bindungslängen und -winkeln nur geringfügig unterscheiden. Im folgenden werden daher nur Mittelwerte der Abstände und Winkel diskutiert. Die untersuchte Verbindung **4b** unterscheidet sich in ihrem Grundgerüst nur geringfügig vom Grundkörper Tricarbonyl(chloro)(η^5 -cyclopentadienyl)wolfram [8]. Die Wolfram–Chlor-Bindung in **4b** ist mit 250.5(4) pm gegenüber dem Grundkörper (249.0(2) pm) nur unwesentlich verlängert. Auch findet man für das $\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$ -Fragment die für $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3\text{X}$ -Derivate (M = Cr, Mo, W) typische unregelmässige “four-legged piano stool”-Anordnung. Eine Projektion auf die

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52280, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 2

Atomkoordinaten von **4b**

| Atom | <i>x/a</i> | <i>y/b</i> | <i>z/c</i> |
|------------------|------------|-------------|-------------|
| <i>Molekül 1</i> | | | |
| W | 1.12910(6) | 0.22248(5) | 0.09915(3) |
| Cl | 0.8717(4) | 0.2574(4) | 0.0433(3) |
| C(1) | 1.3662(16) | 0.1329(14) | 0.0464(8) |
| C(2) | 1.2708(19) | 0.0995(15) | −0.0147(10) |
| C(3) | 1.2003(18) | 0.2319(17) | −0.0527(10) |
| C(4) | 1.2504(17) | 0.3465(16) | −0.0151(9) |
| C(5) | 1.3597(17) | 0.2856(15) | 0.0468(9) |
| C(6) | 1.4573(17) | 0.3663(15) | 0.0922(10) |
| C(7) | 1.4395(20) | 0.5846(17) | 0.1584(11) |
| C(8) | 1.3452(25) | 0.7287(18) | 0.1643(15) |
| C(9) | 1.0386(18) | 0.0526(19) | 0.1521(12) |
| C(10) | 1.2204(18) | 0.1996(16) | 0.2105(11) |
| C(11) | 1.0368(20) | 0.3995(17) | 0.1548(10) |
| O(1) | 1.3780(13) | 0.5022(11) | 0.1072(7) |
| O(2) | 1.5486(15) | 0.5424(14) | 0.1957(10) |
| O(3) | 0.9909(15) | −0.0484(13) | 0.1830(8) |
| O(4) | 1.2739(14) | 0.1889(16) | 0.2764(8) |
| O(5) | 0.9911(16) | 0.5070(13) | 0.1853(8) |
| <i>Molekül 2</i> | | | |
| W | 0.77768(7) | 0.27727(6) | 0.49239(4) |
| Cl | 0.9650(6) | 0.1861(5) | 0.5991(3) |
| C(1) | 0.7690(19) | 0.4216(14) | 0.3677(9) |
| C(2) | 0.9003(21) | 0.4473(16) | 0.4059(10) |
| C(3) | 1.0011(18) | 0.3168(17) | 0.4068(10) |
| C(4) | 0.9315(18) | 0.2111(15) | 0.3706(9) |
| C(5) | 0.7852(17) | 0.2744(14) | 0.3445(9) |
| C(6) | 0.6811(18) | 0.2089(16) | 0.2931(9) |
| C(7) | 0.6437(19) | −0.0241(18) | 0.2654(10) |
| C(8) | 0.6757(26) | −0.1793(18) | 0.2983(13) |
| C(9) | 0.7213(19) | 0.0785(17) | 0.5246(11) |
| C(10) | 0.5555(22) | 0.3021(16) | 0.4927(11) |
| C(11) | 0.7195(22) | 0.4025(17) | 0.5898(10) |
| O(1) | 0.6956(13) | 0.0597(10) | 0.3205(7) |
| O(2) | 0.5839(15) | 0.0211(12) | 0.2024(8) |
| O(3) | 0.6938(18) | −0.0350(13) | 0.5396(9) |
| O(4) | 0.4267(16) | 0.3175(14) | 0.4945(10) |
| O(5) | 0.6916(20) | 0.4801(15) | 0.6450(9) |

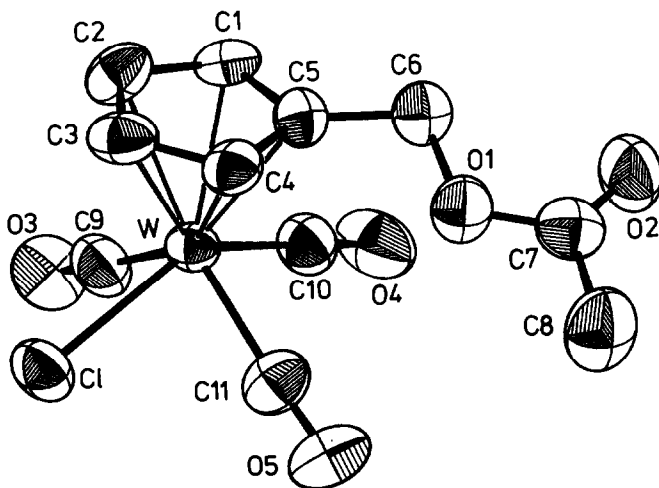
Cyclopentadienyl-Ringebene zeigt, dass die Estergruppierung auf Lücke zu den Carbonylgruppen C(10)–O(4) und C(11)–O(5) steht.

Im Unterschied zu den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse des Grundkörpers deutet sich im Komplex **4b** eine Verkürzung der zum Chlor *trans*-ständigen Metall–Carbonyl-Bindung an (W–C(10) 197.6(14) pm). Für den Abstand der *cis*-ständigen CO-Gruppen findet man dagegen einen Mittelwert von 200.7(10) pm. Damit werden spektroskopische Untersuchungen [9] bestätigt, die auf eine grössere Rückbindung der *trans*-ständigen CO-Gruppe geschlossen hatten. Alle Metall–Carbonyl-Einheiten sind nahezu linear (W–C–O 175.6(16) bis 178.7(17)°).

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -Winkel ($^{\circ}$) von **4b**

| | Molekül 1 | Molekül 2 |
|----------------|-----------|-----------|
| W–Cl | 251.0(4) | 250.0(4) |
| W–C(1) | 230.0(13) | 230.8(14) |
| W–C(2) | 238.8(15) | 235.8(15) |
| W–C(3) | 241.1(15) | 237.7(15) |
| W–C(4) | 234.3(14) | 233.7(15) |
| W–C(5) | 230.0(14) | 231.3(13) |
| W–Ringebene | 200.2(2) | 199.3(2) |
| W–C(9) | 199.7(18) | 203.5(16) |
| W–C(10) | 197.3(17) | 197.8(20) |
| W–C(11) | 200.1(16) | 199.4(15) |
| C(1)–C(2) | 141.1(20) | 141.9(23) |
| C(2)–C(3) | 144.5(21) | 143.8(22) |
| C(3)–C(4) | 141.0(21) | 141.9(20) |
| C(4)–C(5) | 147.2(20) | 145.1(20) |
| C(5)–C(1) | 144.3(19) | 145.4(18) |
| C(5)–C(6) | 148.6(20) | 149.9(20) |
| C(6)–O(1) | 141.6(17) | 144.4(17) |
| O(1)–C(7) | 135.1(20) | 135.8(18) |
| C(7)–C(8) | 151.9(23) | 152.5(23) |
| C(7)–O(2) | 119.3(20) | 118.9(19) |
| C(9)–W–Cl | 77.6(5) | 78.3(5) |
| C(10)–W–Cl | 138.7(5) | 135.4(5) |
| C(11)–W–Cl | 78.5(5) | 76.8(5) |
| C(9)–W–C(10) | 79.5(7) | 76.2(7) |
| C(9)–W–C(11) | 111.0(7) | 110.2(7) |
| C(10)–W–C(11) | 78.2(6) | 78.4(7) |
| C(6)–O(1)–C(7) | 117.1(13) | 114.2(12) |
| O(1)–C(7)–C(8) | 110.5(16) | 108.9(14) |
| O(1)–C(7)–O(2) | 122.4(16) | 123.5(16) |
| C(8)–C(7)–O(2) | 127.0(17) | 127.6(15) |

Fig. 1. ORTEP-Zeichnung von **4b**.

Im Fünfring beobachtet man leicht alternierende Bindungslängen. Mit 141.5(10) pm wird für die Bindungen C(1)–C(2) und C(3)–C(4) ein kürzerer Abstand beobachtet als für die übrigen Bindungen im Fünfring (145.0(9) pm). Der Abstand C(5)–C(6) von 149.3(14) pm deutet auf eine reine Einfachbindung zwischen sp^2 -hybridisierten C-Atomen hin. Wie stets bei Carbonsäureestern ist der -C–CO–O–C-Teil des Acetoxymethylcyclopentadienyl-Systems praktisch planar (Diederwinkel $3(1)^\circ$; Programm PARST 7 [10]), die beiden äusseren C-Atome C(6) und C(8) der Estergruppierung nehmen die *trans*-Stellung zueinander ein. Für die Abstände O(1)–C(7) und O(1)–C(6) werden mit 135.5(14) bzw. 143.0(13) pm ähnliche Werte gefunden wie im (Fulvenylbenzoat)Cr(CO)₃ und anderen Benzoessäureestern [2,11].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt (Schlenkrohrtechnik, Schutzgas N₂). Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und N₂-gesättigt. Als Füllmaterial für chromatographische Trennungen diente Kieselgel 60 (70–230 mesh) der Firma Merck. IR-Spektren: Perkin–Elmer 325, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP-80, Röntgen: Syntex P21. Für die Strukturbestimmung wurde der Kristall in einem Lindemann-Röhrchen eingeschmolzen.

Die Natriumsalze Na[(η^5 -C₅H₄CHO)M(CO)₃] (M = Mo, W) wurden nach [12] synthetisiert.

(a) Reaktionen von Na[(η^5 -C₅H₄CHO)M(CO)₃] (M = Mo, W) mit Acetylchlorid (Synthese der Komplexe **4a**, **4b**, **5a** und **5b**)

Zu einer Lösung von 1.5 mmol Na[(C₅H₄CHO)M(CO)₃] (M = Mo, W) in 40 ml THF tropft man unter Rühren bei 20 °C 1.5 mmol Acetylchlorid. Die Lösung färbt sich schlagartig rot. Man rührt noch 4 h lang, filtriert und engt im Vakuum ein. Die weitere Aufarbeitung erfolgt nach zwei Varianten:

(A) Der Eindampfdruckstand wird direkt aus Toluol/Hexan umkristallisiert.

(B) Man löst den Rückstand in wenig Toluol und chromatographiert an Kieselgel (Säule: l 15 cm, ϕ 2.5 cm) Die Reaktionsprodukte eluieren nacheinander mit Toluol (Komplexe **4**), Dichlormethan (Komplexe **6**) und THF (Komplexe **5**) als jeweils rötliche Zone. Nach dem Einengen der Lösungen und Übersichten mit Hexan kristallisieren die Produkte bei –30 °C aus.

Bei Verwendung von absolutiertem Acetylchlorid (Kochen über BaO mit nachfolgender Destillation) steigt die Ausbeute von Komplex **5** stark an, während die Ausbeute an Komplex **4** zurückgeht.

Acetoxymethylcyclopentadienyl(tricarbonyl)(chloro)molybdän (4a). Dunkelrote Kristalle, gut löslich in Toluol und Dichlormethan. Ausbeute max. 94% (Variante B unabsoluiertes Acetylchlorid). Schmp. 200 °C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 38.24; H, 2.66. C₁₁H₉ClMoO₅ (352.6) ber.: C, 37.47; H, 2.57%. ¹³C-NMR (C₆D₆): 242.8 (CO), 224.3 (2CO); 169.6 (C=O) 115.9 (C(5)); 95.8, 92.3 (C(1)–C(4)); 59.3 (C(6)); 20.1 (CH₃) ppm.

Acetoxymethylcyclopentadienyl(tricarbonyl)(chloro)wolfram (4b). Leuchtend rote Kristalle, gut löslich in Toluol und Dichlormethan. Ausb. max. 31% (Variante A, unabsoluiertes Acetylchlorid). Schmp. 185 °C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 31.08; H, 2.28. C₁₁H₉ClO₅W (440.5) ber.: C, 30.00; H, 2.06%.

Acetoxy(acetoxymethylcyclopentadienyl)(tricarbonyl)molybdän (5a) konnte nicht in reiner Form erhalten werden (Variante B).

Acetoxy(acetoxymethylcyclopentadienyl)(tricarbonyl)wolfram (5b). Dunkelrote Kristalle, gut löslich in Toluol und Dichlormethan. Ausbeute 90% (Variante B). Schmp. ca. 200 °C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 36.21; H, 2.84. C₁₃H₁₂O₆W (448.1) ber.: C, 34.85; H, 2.70%.

(b) *Reaktion von Na[(η⁵-C₅H₄CHO)M(CO)₃] (M = Mo, W) mit Benzoylchlorid (Synthese der Komplexe 4c und 4d)*

Die Darstellung erfolgt analog zu (a).

Die den Komplexen **5** analogen Verbindungen wurden nicht nachgewiesen.

Benzoxymethylcyclopentadienyl(tricarbonyl)(chloro)molybdän (4c). Rotes Kristallpulver, gut löslich in Toluol und Dichlormethan. Ausb. 38% (Variante B). Schmp. 200 °C (Zers.). Analyse: C, 46.91; H, 2.73. C₁₆H₁₁ClMoO₅ (414.7) ber.: C, 46.35; H, 2.67%.

Benzoxymethylcyclopentadienyl(tricarbonyl)(chloro)wolfram (4d) konnte nicht in reiner Form erhalten werden (Variante A).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 S. Töfke und U. Behrens, *Angew. Chem.*, **99** (1987) 134.
- 2 F. Edelmann, S. Töfke und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, **309** (1986) 87.
- 3 M.L.H. Green et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 2037.
- 4 M.L.H. Green et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 538.
- 5 G.M. Sheldrick, *SHELXS: Programs for Crystal Structure Solution*, Göttingen 1984.
- 6 G.M. Sheldrick, *SHELX: Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1975.
- 7 C.K. Johnson, *ORTEP II*, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Lab., Tennessee, 1976.
- 8 C. Bueno und M.R. Churchill, *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 2197.
- 9 D.G. Alway und K.W. Barnett, *Adv. Chem. Ser.*, **168** (1978) 115.
- 10 M. Nardelli, *PARST 7: Programs for Crystallographic Calculations*, Parma 1981.
- 11 G. Bocelli und M.F. Grenier-Loustalot, *Acta Cryst.*, **B38** (1982) 2072, 3135; **C39** (1983) 633, 636.
- 12 F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.*, **117** (1984) 3463.