

Darstellung und Charakterisierung von zweikernigen Oxo-Komplexen des Molybdän und Wolfram mit Chalkogenen (O, S, Se, Te) als Brückenliganden

Marc Gorzelli, Harald Bock, Liu Gang, Bernhard Nuber und Manfred L. Ziegler *

Anorg. Chem. Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
 W-6900 Heidelberg (Deutschland)

(Eingegangen den 20. Februar 1991)

Abstract

Synthesis of chalcogen rich organometallic complexes of molybdenum and tungsten succeeded in various ways. All complexes described here possess two terminal oxygen ligands. By reaction of SeOCl_2 with $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Na}$ (**1**) the new compounds *trans*- $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-Se})_2$ (**4**), *cis*- $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-Se})_2$ (**5**) and *trans*- $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-Se})(\mu\text{-O})$ (**6**) were produced. Recrystallisation of **6** from hexan/ CH_2Cl_2 yielded the compound *cis*- $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-Se})_{0.8}(\mu\text{-Cl})_{1.2}$ (**7**). The complexes **4** and **5** were also synthesized by the photolytical and thermal reaction of $\mu_3\text{-AsCp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$ (**8**) with elemental selenium. The reaction of SeOCl_2 with $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{Na}$ (**11**) gives *trans*- $\text{Cp}_2\text{W}_2(\text{O})_2(\mu\text{-Se})_2$ (**15**). The reaction of $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ (**9**) with As_4S_4 produced the new compounds *cis*- $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{O}_3\text{S}$ (**18**) and *trans*- $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{O}_3\text{S}$ (**19a**). The structure of *trans*- $\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{O}_3\text{S}$ (**19b**) was determined by X-ray crystallography. The reaction of $\text{Cp}^*\text{W}_2(\text{CO})_4$ (**20**) with tellurium led to *trans*- $\text{Cp}^*\text{W}_2\text{O}_2(\mu\text{-Te})_2$ (**21**). The compounds were characterized by elemental analysis, their spectroscopic data and X-ray diffraction studies.

Zusammenfassung

Die Synthese von chalkogenidreichen organometallischen Komplexen des Molybdän und Wolfram gelang uns auf verschiedenen Reaktionswegen. Allen hier beschriebenen Komplexen gemeinsam sind je zwei endständige Oxoliganden. Durch die Reaktion von SeOCl_2 mit $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Na}$ (**1**) wurden die neuen Verbindungen *trans*- $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-Se})_2$ (**4**), *cis*- $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-Se})_2$ (**5**) und *trans*- $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-Se})(\mu\text{-O})$ (**6**) hergestellt. Bei der Umkristallisation von **6** aus Hexan/ CH_2Cl_2 entsteht die Verbindung *cis*- $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-Se})_{0.8}(\mu\text{-Cl})_{1.2}$ (**7**). Die Verbindungen **4** und **5** wurden auch durch photolytische und thermische Reaktion von $\mu_3\text{-AsCp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$ (**8**) mit elementarem Selen hergestellt. Die Reaktion von SeOCl_2 mit $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{Na}$ (**11**) führte zu *trans*- $\text{Cp}_2\text{W}_2(\text{O})_2(\mu\text{-Se})_2$ (**15**). Bei der Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ (**9**) mit Realgar entstanden die in der Reihe $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{O}_n\text{S}_{4-n}$ bisher noch fehlenden Verbindungen *cis*- $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{O}_3\text{S}$ (**18**) und *trans*- $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{O}_3\text{S}$ (**19a**). Da von **19a** keine geeigneten Einkristalle isoliert werden konnten, wurde auch die entsprechende methylierte Cyclopentadienylverbindung *trans*- $\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{O}_3\text{S}$ (**19b**) hergestellt und röntgenstrukturanalytisch untersucht. Der neue Komplex *trans*- $\text{Cp}^*\text{W}_2\text{O}_2(\mu\text{-Te})_2$ (**21**) wurde bei der thermischen Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{W}_2(\text{CO})_4$ (**20**) mit elementarem Tellur synthetisiert. Die Verbindungen wurden durch Elementaranalysen und ihre spektroskopischen Daten charakterisiert, ebenso werden von ihnen Röntgenstrukturanalysen mitgeteilt.

Tabelle 1

Analytische und spektroskopische Daten der Verbindungen 4–7, 15, 18, 19a, 19b und 21

Verbindung Summenformel	Analyt. Daten (ber.) (%)	Fp. (°C)	IR-Spektrum KBr (cm ⁻¹)	¹ H-NMR-Spektrum (δ-Werte)	Massenspektrum m/e
<i>trans</i> -Cp ₂ Mo ₂ (O) ₂ (μ-Se) ₂ (4) C ₁₀ H ₁₀ Mo ₂ O ₂ Se ₂	C 23.70 (23.46) H 2.30 (1.97)	276 Zers.	900m (Mo=O) 806s, 802s (CH)	200 MHz, CD ₂ Cl ₂ 23° C, int. TMS δ(Cp): 6.07(s)	512 C ₁₀ H ₁₀ Mo ₂ O ₂ Se ₂
<i>cis</i> -Cp ₂ Mo ₂ (O) ₂ (μ-Se) ₂ (5) C ₁₀ H ₁₀ Mo ₂ O ₂ Se ₂	C 23.85 (23.46) H 2.50 (1.97)	287 Zers.	904s (Mo=O) 856m, 838s, 816s (CH)	200 MHz, CD ₂ Cl ₂ 23° C, int. TMS δ(Cp): 6.09(s)	512 C ₁₀ H ₁₀ Mo ₂ O ₂ Se ₂
Cp ₂ Mo ₂ (O) ₂ (μ-Se)(μ-O) (6) C ₁₀ H ₁₀ Mo ₂ O ₃ Se	C 28.55 (26.75) H 2.54 (2.25)	238 Zers.	910ss (Mo=O) 839m, 808s (CH) 682(Mo–O–Mo)	200 MHz, CD ₂ Cl ₂ 23° C, int. TMS δ(Cp): 6.11(S)	449 C ₁₀ H ₁₀ Mo ₂ O ₃ Se 384 C ₃ H ₃ Mo ₂ O ₃ Se 303 C ₃ H ₃ Mo ₂ O ₃
Cp ₂ Mo ₂ (O) ₂ (μ-Se) _{0.8} (μ-Cl) _{1.2} (7)			914ss (Mo=O) 840m, 811s (CH)	90 MHz, CD ₂ Cl ₂ 23° C, int. TMS δ(Cp): 6.05(s)	
Cp ₂ W ₂ (O) ₂ (μ-Se) ₂ (15) C ₁₀ H ₁₀ O ₂ Se ₂ W ₂	C 17.66 (17.46) H 1.72 (1.46)	264 Zers.	925ss (Mo=O) 845m, 818m, 810s (CH)	200 MHz, CD ₂ Cl ₂ 23° C, int. TMS δ(Cp): 6.14(s)	688 C ₁₀ H ₁₀ O ₂ Se ₂ W ₂ 623 C ₃ H ₃ O ₂ Se ₂ W ₂ 544 C ₃ H ₃ O ₂ W ₂
<i>cis</i> -Cp ₂ Mo ₂ O ₃ S (18) C ₁₀ H ₁₀ Mo ₂ O ₃ S	C 30.05 (29.87) H 2.67 (2.51)	240 Zers.	918ss, 910s (Mo=O) 845 m 815m (CH) 691m (Mo–O–Mo) 450m (Mo–S–Mo)	300 MHz, CD ₂ Cl ₂ 23° C δ(Cp): 6.21(s)	402 C ₁₀ H ₁₀ Mo ₂ O ₃ S 337 C ₃ H ₃ Mo ₂ O ₃ S 272 Mo ₂ O ₃ S
<i>trans</i> -Cp ₂ Mo ₂ O ₃ S (19a) C ₁₀ H ₁₀ Mo ₂ O ₃ S	C 30.32 (29.87) H 2.90 (2.51)	235 Cers.	911ss (Mo=O) 840m, 809s (CH) 686m (Mo–O–Mo) 444m (Mo–S–Mo)	300 MHz, CDCl ₃ 23° C δ(Cp): 6.21(s), 6.16(s)	402 C ₁₀ H ₁₀ Mo ₂ O ₃ S 337 C ₃ H ₃ Mo ₂ O ₃ S 272 Mo ₂ O ₃ S
<i>trans</i> -Cp' ₂ Mo ₂ O ₃ S (19b) C ₁₂ H ₁₄ Mo ₂ O ₃ S	C 33.84 (33.50) H 3.61 (3.25)	235 Zers.	908ss (Mo=O) 844m, 822s (CH) 682m (Mo–O–Mo) 444m (Mo–S–Mo)	300 MHz, CDCl ₃ δ(Cp'): 6.14 bis 6.22(div. Signale) δ(CH ₃): 1.97(s)	430 C ₁₂ H ₁₄ Mo ₂ O ₃ S
Cp [*] ₂ W ₂ O ₂ (μ-Te) ₂ (21) C ₂₀ H ₃₀ O ₂ Te ₂ W ₂	C 25.78 (25.96) H 2.99 (3.27)	263	921s (Mo=O) 801s (CH)	300 MHz, CDCl ₃ 23° C δ(Cp [*]): 2.23(s)	926 C ₂₀ H ₃₀ O ₂ Te ₂ W ₂

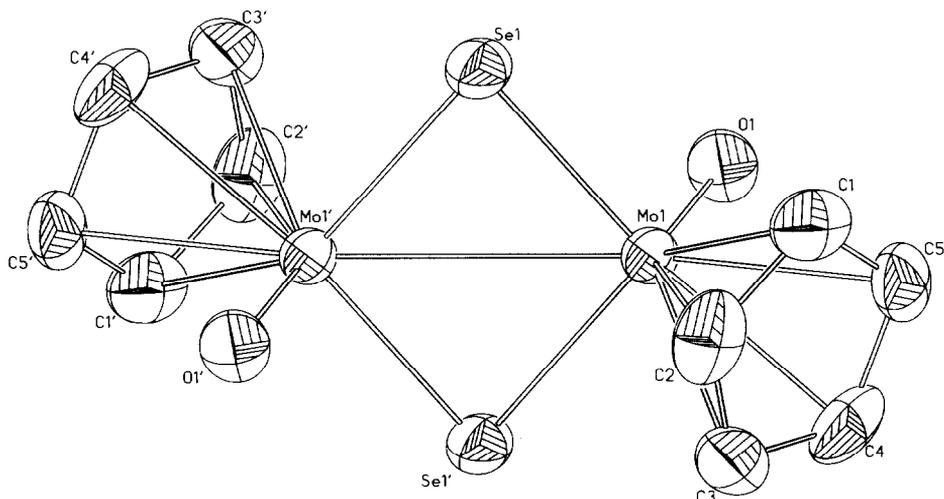


Fig. 1. Molekularstellung von **4**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Erfüllung der 18-Elektronenregel werden die terminal gebundenen Sauerstoffatome als 2-Elektronendonoren, die Brückenatome als 4-Elektronendonoren gerechnet.

Im IR-Spektrum zeigen alle drei Verbindungen bei $900\text{--}910\text{ cm}^{-1}$ eine scharfe Bande, die einer (Mo=O)-Schwingung zugeordnet werden kann. Die Isotopenverteilung in den Massenspektren der Substanzen **4**, **5** und **6** stimmen gut mit den Simulationswerten überein. Durch eine Röntgenstrukturanalyse konnte die *trans*-Konfiguration von **4** gesichert werden.

Tabelle 2 gibt die Atomkoordinaten von **4** wieder, in Tabelle 3 findet man ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel. Der Komplex **4** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 1$, d.h. **4** besitzt ein kristallographisch bedingtes Symmetriezentrum und somit einen ebenen Mo_2Se_2 -Ring. Jedes Molybdänatom ist siebenfach koordiniert. Die 18-Elektronenregel erfordert eine Mo–Mo-Bindung; dies steht im Einklang mit einem Mo–Mo-Abstand von $299.0(1)\text{ pm}$. Zieht man als Maßstab für eine Mo–Mo-Einfachbindung die Verbindung $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ (**2**) heran (Mo–Mo-Abstand $323.5(1)\text{ pm}$) [6], so ist die Mo–Mo-Bindungslänge von **4** deutlich

Tabelle 2

Lageparameter ($\times 10^5$) und thermische Parameter ($\times 10^4$) von **4**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mo(1)	94631(7)	78631(8)	13780(6)	282(2)
Se(1)	5990(10)	8136(10)	20789(8)	372(2)
O(1)	115118(64)	62383(69)	14566(62)	406(16)
C(1)	71848(100)	70158(125)	44332(90)	478(26)
C(2)	60801(99)	83876(118)	31689(109)	515(27)
C(3)	58010(95)	74733(125)	18521(96)	501(26)
C(4)	67710(104)	55251(115)	22524(101)	497(27)
C(5)	75368(101)	51919(109)	39022(93)	468(24)

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) von **4**

Mo(1)–Mo(1')	299.0(1)	Mo(1)–O(1)	170.5(4)	Mo(1)–Se(1')	244.8(1)
Mo(1)–Se(1)	245.2(1)	Mo(1)–C(1–5)	239.2(7)		
Mo(1)–Se(1)–Mo(1')	75.2(0)	Mo(1')–Mo(1)–Se(1)	52.3(0)	C(2)–Mo(1)–C(3)	32.7(3)
Mo(1')–Mo(1)–Se(1')	52.5(0)	O(1)–Mo(1)–Mo(1')	112.0(1)	C(2)–Mo(1)–C(4)	56.1(3)
O(1)–Mo(1)–Se(1)	103.1(2)	O(1)–Mo(1)–Se(1')	103.3(2)	C(2)–Mo(1)–C(5)	56.3(2)
Se(1)–Mo(1)–Se(1')	104.8(0)	O(1)–Mo(1)–C(1)	110.9(2)	C(2)–Mo(1)–Mo(1')	102.3(2)
O(1)–Mo(1)–C(2)	143.5(2)	O(1)–Mo(1)–C(3)	135.9(3)	C(2)–Mo(1)–Se(1)	87.8(2)
O(1)–Mo(1)–C(4)	102.0(2)	O(1)–Mo(1)–C(5)	88.8(2)	C(2)–Mo(1)–Se(1')	107.2(2)
C(3)–Mo(1)–C(4)	34.0(3)	C(3)–Mo(1)–C(5)	56.1(2)	C(5)–Mo(1)–Mo(1')	158.5(2)
C(3)–Mo(1)–Mo(1')	107.0(2)	C(3)–Mo(1)–Se(1')	84.7(2)	C(5)–Mo(1)–Se(1)	119.8(2)
C(3)–Mo(1)–Se(1)	116.8(2)	C(4)–Mo(1)–C(5)	34.3(3)	C(5)–Mo(1)–Se(1')	129.7(2)
C(4)–Mo(1)–Mo(1')	137.1(2)	C(1)–Mo(1)–C(2)	33.8(2)	C(4)–Mo(1)–Se(1)	142.7(2)
C(1)–Mo(1)–C(3)	55.8(2)	C(1)–Mo(1)–C(4)	57.3(3)	C(4)–Mo(1)–Se(1')	95.6(2)
C(1)–Mo(1)–C(5)	34.8(3)	C(1)–Mo(1)–Mo(1')	126.5(2)		
C(1)–Mo(1)–Se(1)	88.0(2)	C(1)–Mo(1)–Se(1')	139.5(2)		

kürzer. Auch in der strukturgleichen Verbindung $\text{trans-Cp}'_2\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-S})_2$ (Mo–Mo-Abstand 288.5(1) pm) tritt eine verkürzte Metall–Metall-Bindung auf [7]. Die Abstände der Molybdänatome zu den terminalen Sauerstoffatomen betragen jeweils 170.5(4) pm und sind somit als Doppelbindungsabstände einzustufen. Der mittlere Abstand Molybdän–C(Ring) beträgt 239.2(1) pm. Die planare Mo_2Se_2 -Einheit bildet mit den besten Cyclopentadienylebenen einen Winkel von 42.4° . Die Bindungslängen Mo(1)–Se(1) und Mo(1)–Se(1') sind mit 245.2(1) pm und 244.8(1) pm innerhalb 2σ identisch. Sie sind deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien mit 257 pm. Zusammen mit den Winkeln Mo(1)–Se(1)–Mo(1') und Mo(1)–Se(1')–Mo(1') von je $75.2(0)^{\circ}$ ergibt sich ein Se(1')–Se(1)-Abstand von 388.2(1) pm. Eine Se–Se-Bindung kommt somit nicht in Frage.

Auch von **5** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Diese zeigt die *cis*-Konfiguration.

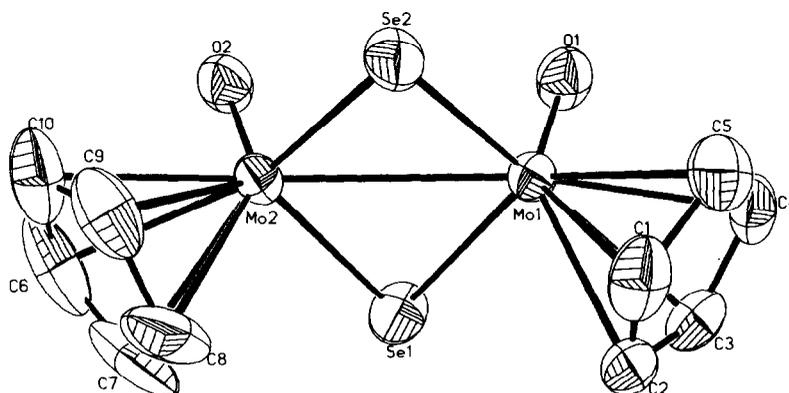


Fig. 2. Molekularstellung von **5**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Tabelle 4

Lageparameter ($\times 10^5$) und thermische Parameter ($\times 10^4$) von 5

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mo(1)	3235(8)	30471(4)	5191(5)	313(2)
Mo(2)	31247(8)	15796(4)	9527(4)	323(2)
Se(1)	34919(11)	32681(6)	14320(8)	521(3)
Se(2)	-718(10)	13257(5)	4570(7)	463(3)
O(1)	-867(75)	33842(37)	-8612(40)	498(21)
O(2)	35991(73)	14770(38)	-2752(37)	508(20)
C(1)	-11839(117)	30170(59)	19554(61)	531(32)
C(2)	830(113)	37047(59)	22944(55)	505(30)
C(3)	-2963(114)	44194(53)	14455(59)	481(29)
C(4)	-18611(103)	41819(55)	5918(62)	468(28)
C(5)	-23966(107)	33017(63)	8746(69)	556(33)
C(6)	58266(130)	7871(89)	19494(93)	850(50)
C(7)	53946(142)	13838(86)	27362(83)	866(46)
C(8)	38737(138)	10148(75)	29006(63)	679(36)
C(9)	33401(116)	2395(63)	21815(68)	602(35)
C(10)	46019(142)	970(66)	16119(81)	701(41)

Tabelle 5

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) von 5

Mo(1)–Mo(2)	295.5(1)	Mo(1)–Se(1)	242.8(1)	Mo(1)–C(1–5)	239.5(9)
Mo(1)–Se(2)	243.6(1)	Mo(1)–O(1)	169.1(5)	Mo(2)–O(2)	167.5(5)
Mo(2)–Se(1)	243.9(1)	Mo(2)–Se(2)	244.2(1)		
Mo(2)–C(6–10)	239.0(9)				
Mo(2)–Mo(1)–Se(1)	52.8(0)	Se(1)–Mo(2)–Se(2)	103.7(0)	Se(2)–Mo(2)–C(10)	108.4(3)
Mo(2)–Mo(1)–Se(2)	52.8(0)	Se(1)–Mo(2)–O(2)	104.9(2)	C(1)–Mo(1)–C(2)	32.5(3)
Mo(2)–Mo(1)–O(1)	105.7(2)	Se(1)–Mo(1)–Se(2)	104.2(0)	C(1)–Mo(1)–C(3)	55.8(3)
Mo(1)–Mo(2)–Se(1)	52.4(0)	Se(1)–Mo(1)–O(1)	105.6(2)	C(1)–Mo(1)–C(4)	56.6(3)
Mo(1)–Mo(2)–Se(2)	52.6(0)	Se(2)–Mo(1)–O(1)	105.4(2)	C(1)–Mo(1)–C(5)	34.6(3)
Mo(1)–Mo(2)–O(2)	105.7(2)	Se(2)–Mo(2)–O(2)	106.1(2)	C(2)–Mo(1)–C(3)	34.1(3)
Mo(1)–Mo(2)–C(6)	157.3(3)	Se(1)–Mo(1)–C(1)	110.2(2)	C(2)–Mo(1)–C(4)	56.3(2)
Mo(1)–Mo(2)–C(7)	123.7(3)	Se(1)–Mo(1)–C(2)	84.4(2)	C(2)–Mo(1)–C(5)	55.9(3)
Mo(1)–Mo(2)–C(8)	110.0(3)	Se(1)–Mo(1)–C(3)	91.0(2)	C(3)–Mo(1)–C(4)	34.0(2)
Mo(1)–Mo(2)–C(9)	124.2(2)	Se(1)–Mo(1)–C(4)	123.9(2)	C(3)–Mo(1)–C(5)	56.4(3)
Mo(1)–Mo(2)–C(10)	157.7(3)	Se(1)–Mo(1)–C(5)	140.3(2)	C(4)–Mo(1)–C(5)	34.0(3)
Mo(2)–Mo(1)–C(1)	112.2(3)	Se(1)–Mo(2)–C(6)	108.1(3)	Mo(1)–Se(1)–Mo(2)	74.8(0)
Mo(2)–Mo(1)–C(2)	111.9(2)	Se(1)–Mo(2)–C(7)	83.8(3)	O(2)–Mo(2)–C(10)	90.2(3)
Mo(2)–Mo(1)–C(3)	137.8(2)	Se(1)–Mo(2)–C(8)	96.2(2)	C(6)–Mo(2)–C(7)	34.3(4)
Mo(2)–Mo(1)–C(4)	167.7(2)	Se(1)–Mo(2)–C(9)	129.4(2)	C(6)–Mo(2)–C(8)	55.8(4)
Mo(2)–Mo(1)–C(5)	138.8(2)	Se(1)–Mo(2)–C(10)	138.9(2)	C(6)–Mo(2)–C(9)	55.5(4)
Se(2)–Mo(1)–C(1)	85.2(2)	O(1)–Mo(1)–C(1)	138.8(3)	C(6)–Mo(2)–C(10)	32.6(4)
Se(2)–Mo(1)–C(2)	111.0(2)	O(1)–Mo(1)–C(2)	138.5(3)	C(7)–Mo(2)–C(8)	33.7(4)
Se(2)–Mo(1)–C(3)	141.1(2)	O(1)–Mo(1)–C(3)	104.6(3)	C(7)–Mo(2)–C(9)	56.1(3)
Se(2)–Mo(1)–C(4)	125.3(2)	O(1)–Mo(1)–C(4)	86.6(3)	C(7)–Mo(2)–C(10)	56.0(4)
Se(2)–Mo(1)–C(5)	92.3(2)	O(1)–Mo(1)–C(5)	104.3(3)	C(8)–Mo(2)–C(9)	33.5(3)
Se(2)–Mo(2)–C(6)	139.1(3)	O(2)–Mo(2)–C(6)	90.0(3)	C(8)–Mo(2)–C(10)	55.9(4)
Se(2)–Mo(2)–C(7)	129.7(3)	O(2)–Mo(2)–C(7)	120.1(3)	C(9)–Mo(2)–C(10)	34.2(4)
Se(2)–Mo(2)–C(8)	96.2(3)	O(2)–Mo(2)–C(8)	144.3(3)	Mo(1)–Se(2)–Mo(2)	74.6(0)
Se(2)–Mo(2)–C(9)	84.4(2)	O(2)–Mo(2)–C(9)	120.8(3)		

Tabelle 4 gibt die Atomkoordinaten von **5** wieder, in Tabelle 5 findet man ausgesuchte Bindungslängen und Bindungswinkel. Das Mo_2Se_2 -Fragment von **5** ist nicht planar gebaut. Der Winkel zwischen den Ebenen $\text{Mo}(1)\text{--Mo}(2)\text{--Se}(1)$ und $\text{Mo}(1)\text{--Mo}(2)\text{--Se}(2)$ beträgt 15.5° . Bei der Verbindung $\text{cis-Cp}^*\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-Se})_2$ beträgt der entsprechende Winkel 20.8° [8]. Der durchschnittliche Bindungsabstand Mo--Se liegt mit $243.6(1)$ pm im Einfachbindungsbereich. Der Abstand $\text{Se}(1)\text{--Se}(2)$ beträgt 383.9 pm; damit besteht keine Bindung zwischen den beiden verbrückenden Selenatomen. Die Mo--Mo -Bindung ist mit $295.5(1)$ pm kürzer als die der homologen *trans*-Verbindung **4** ($299.0(1)$ pm) und entspricht einer Einfachbindung. Die Winkel $\text{Mo}(1)\text{--Se}(1)\text{--Mo}(2)$ ($74.8(0)^\circ$) und $\text{Mo}(1)\text{--Se}(2)\text{--Mo}(2)$ ($74.6(0)^\circ$) sind nahezu identisch und nach Dahl ein weiteres Indiz für eine Mo--Mo -Bindung [9]. Die Abstände Mo--O sind mit im Mittel $168.3(5)$ pm als Doppelbindungsabstände einzustufen. Der mittlere Abstand von den Zentren der Cyclopentadienylringe zu den Molybdänatomen beträgt $239.2(1)$ pm. Bei der entsprechenden Cp^* -Verbindung beträgt der Abstand $209(1)$ pm [8]. Durch die Mitte der Mo--Mo -Bindung und beide Selenatome verläuft eine Spiegelebene; diese ist nicht kristallographisch bedingt. Aufgrund fehlender Se--Se -Wechselwirkung entsteht so eine weitgeöffnete "butterfly-Struktur".

Die letzte neue Verbindung, die bei der Umsetzung von $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Na}$ (**1**) mit SeOCl_2 entsteht, ist *trans*- $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-Se})(\mu\text{-O})$ (**6**). Das Festkörper IR-Spektrum von **6** zeigt bei 682 cm^{-1} eine Bande, die einer (Mo--O--Mo) -Schwingung zugeordnet werden kann. **6** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Fig. 3).

Die Atomkoordinaten von **6** findet man in Tabelle 6, ausgesuchte Bindungslängen und Bindungswinkel in Tabelle 7. Die beiden Molybdänzentren sind durch einen Selenidoliganden und einen Oxoliganden verknüpft. Sie sind noch jeweils durch einen Cyclopentadienylring und durch einen endständigen Oxoliganden koordiniert. Beide Molybdänatome verbindet eine Einfachbindung ($276.0(1)$ pm). Die überbrückenden Chalkogene haben einen Abstand von $338.7(1)$ pm und können somit nicht überlappen. Der Grundbaustein Mo_2OSe ist planar gebaut. Durch die verschiedenen Brückenchalkogene entsteht eine Verzerrung der Mo_2OSe -Einheit. Der Winkel $\text{Mo}(1)\text{--O}(3)\text{--Mo}(2)$ beträgt $90.4(2)^\circ$, der Winkel zwischen $\text{Mo}(1)\text{--Se--}$

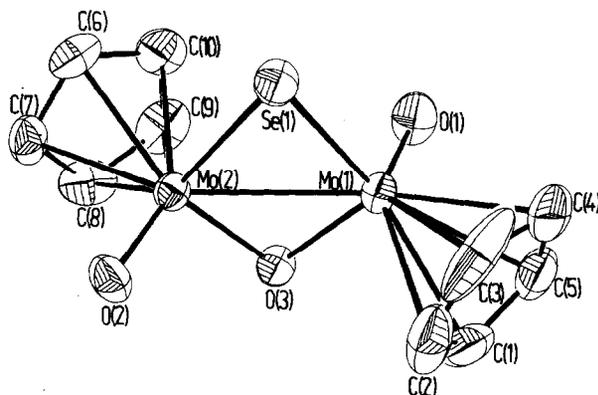


Fig. 3. Molekularstellung von **6**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Tabelle 6

Lageparameter ($\times 10^5$) und thermische Parameter ($\times 10^4$) von **6**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mo(1)	10504(11)	37641(8)	30028(6)	285(2)
Mo(2)	-27270(10)	18985(8)	20020(6)	262(2)
Se(1)	5464(13)	19753(11)	11154(8)	356(3)
O(1)	22401(95)	28501(72)	41762(54)	483(23)
O(2)	-41729(80)	27377(68)	9083(50)	374(20)
O(3)	-18023(76)	35469(62)	33548(47)	317(18)
C(1)	12649(163)	64611(104)	34260(98)	526(39)
C(2)	9083(178)	62064(122)	21107(107)	634(43)
C(3)	25451(261)	57168(126)	17305(103)	870(59)
C(4)	40515(164)	57006(116)	28204(126)	665(46)
C(5)	31786(152)	61785(103)	38358(95)	499(35)
C(6)	-34228(148)	-8668(100)	17953(85)	441(33)
C(7)	-52704(136)	-3819(101)	19413(87)	437(32)
C(8)	-50207(156)	3467(115)	31496(94)	538(39)
C(9)	-30692(173)	1994(114)	37674(86)	542(39)
C(10)	-20637(151)	-5014(103)	29734(93)	477(35)

Tabelle 7

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) von **6**

Mo(1)–Mo(2)	276.0(1)	Mo(2)–Se	245.3(1)	Mo(1)–Se	244.9(1)
Mo(2)–O(2)	169.3(6)	Mo(1)–O(1)	170.2(6)	Mo(2)–O(3)	195.1(5)
Mo(1)–O(3)	193.8(5)	Mo(2)–C(6–10)	239.2(9)	Mo(1)–C(1–5)	237.1(10)
Mo(1)–Mo(2)–Se	55.7(0)	Mo(2)–Mo(1)–Se	55.8(0)	O(3)–Mo(2)–C(9)	83.3(3)
Mo(1)–Mo(2)–O(2)	114.4(2)	Mo(2)–Mo(1)–O(1)	109.6(2)	O(3)–Mo(2)–C(10)	104.8(3)
Mo(1)–Mo(2)–O(3)	44.6(2)	Mo(2)–Mo(1)–O(3)	45.0(1)	C(6)–Mo(2)–C(7)	34.3(3)
Mo(1)–Se–Mo(2)	68.5(0)	Mo(1)–O(3)–Mo(2)	90.4(2)	C(6)–Mo(2)–C(8)	56.9(4)
Mo(1)–Mo(2)–C(6)	125.2(2)	Mo(2)–Mo(1)–C(1)	119.6(3)	C(6)–Mo(2)–C(9)	55.2(3)
Mo(1)–Mo(2)–C(7)	151.5(2)	Mo(2)–Mo(1)–C(2)	103.4(3)	C(6)–Mo(2)–C(10)	34.5(3)
Mo(1)–Mo(2)–C(8)	125.5(2)	Mo(2)–Mo(1)–C(3)	117.0(3)	C(7)–Mo(2)–C(8)	34.7(3)
Mo(1)–Mo(2)–C(9)	96.9(2)	Mo(2)–Mo(1)–C(4)	151.7(3)	C(7)–Mo(2)–C(9)	56.1(3)
Mo(1)–Mo(2)–C(10)	96.1(2)	Mo(2)–Mo(1)–C(5)	152.8(3)	C(7)–Mo(2)–C(10)	56.6(3)
Se–Mo(2)–O(2)	103.2(2)	Se–Mo(1)–O(1)	105.1(2)	C(8)–Mo(2)–C(9)	33.9(4)
Se–Mo(2)–O(3)	100.1(2)	Se–Mo(1)–O(3)	100.6(1)	C(8)–Mo(2)–C(10)	55.5(4)
Se–Mo(2)–C(6)	90.2(2)	Se–Mo(1)–C(1)	136.4(3)	C(9)–Mo(2)–C(10)	31.6(4)
Se–Mo(2)–C(7)	122.7(2)	Se–Mo(1)–C(2)	102.1(3)	O(3)–Mo(1)–C(4)	141.3(3)
Se–Mo(2)–C(8)	141.8(3)	Se–Mo(1)–C(3)	86.1(3)	O(3)–Mo(1)–C(5)	112.6(3)
Se–Mo(2)–C(9)	113.1(3)	Se–Mo(1)–C(4)	105.8(3)	C(1)–Mo(1)–C(2)	34.3(4)
Se–Mo(2)–C(10)	86.5(2)	Se–Mo(1)–C(5)	139.1(3)	C(1)–Mo(1)–C(3)	56.0(4)
O(2)–Mo(2)–O(3)	103.0(3)	O(1)–Mo(1)–O(3)	104.5(3)	C(1)–Mo(1)–C(4)	56.2(4)
O(2)–Mo(2)–C(6)	114.4(3)	O(1)–Mo(1)–C(1)	115.3(3)	C(1)–Mo(1)–C(5)	33.3(4)
O(2)–Mo(2)–C(7)	93.9(3)	O(1)–Mo(1)–C(2)	145.3(3)	C(2)–Mo(1)–C(3)	32.6(5)
O(2)–Mo(2)–C(8)	107.7(3)	O(1)–Mo(1)–C(3)	129.3(4)	C(2)–Mo(1)–C(4)	56.2(4)
O(2)–Mo(2)–C(9)	141.5(3)	O(1)–Mo(1)–C(4)	95.5(4)	C(2)–Mo(1)–C(5)	55.8(3)
O(2)–Mo(2)–C(10)	148.3(3)	O(1)–Mo(1)–C(5)	89.5(3)	C(3)–Mo(1)–C(4)	35.2(5)
O(3)–Mo(2)–C(6)	137.7(3)	O(3)–Mo(1)–C(1)	85.2(3)	C(3)–Mo(1)–C(5)	56.5(4)
O(3)–Mo(2)–C(7)	128.8(3)	O(3)–Mo(1)–C(2)	91.0(3)	C(4)–Mo(1)–C(5)	33.7(4)
O(3)–Mo(2)–C(8)	94.2(3)	O(3)–Mo(1)–C(3)	122.1(4)		

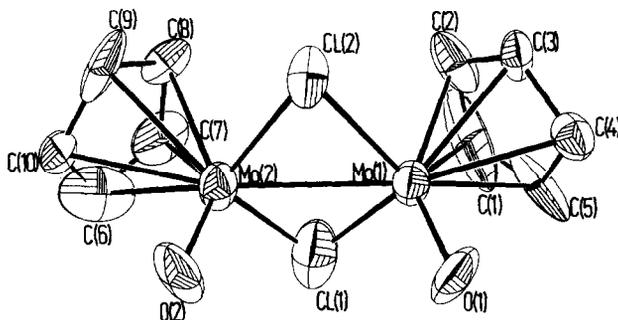


Fig. 4. Moleküldarstellung von 7. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Mo(2) beträgt $68.5(0)^\circ$. Zusammen mit den Winkeln zwischen Se–Mo(1)–O(3) von $100.6(1)^\circ$ und Se–Mo(2)–O(3) von $100.1(1)^\circ$ ergibt sich eine Innenwinkelsumme von $359.6(1)^\circ$. Die Abstände Mo(1)–Se (244.9(1) pm) und Mo(2)–Se (245.3(1) pm) sind innerhalb 2σ identisch; dies gilt auch für die Abstände Mo(1)–O(3) (193.8(5) pm) und Mo(2)–O(3) (195.1(5) pm). Eine im Grundaufbau ähnliche Struktur wie in **6** liegt auch in den dimeren *trans*-Chromkomplexen $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{NO})_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-Y})$ mit (X = NO, Y = NH_2 [10], X = Y = $\text{N}(\text{CH}_3)$ [11], X = Se^nBu , Y = OH [12]) vor. Sie beinhalten einen planaren Cr_2SeO -Ring.

2) Umwandlung von $\text{trans-Cp}_2\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-Se})(\mu\text{-O})$ (**6**) in $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-Se})_{0.8}(\mu\text{-Cl})_{1.2}$ (**7**)

In chlorierten Lösungsmitteln tauscht Verbindung **6** innerhalb weniger Tage die O-Brücke zugunsten einer Cl-Brücke aus. Auch die Se-Brücke wird zum Teil in eine Cl-Brücke umgewandelt. Eine Umwandlung ist auch bei der Verbindung $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-O})_2$ dokumentiert. Diese wandelt sich beim Kontakt mit chlorierten Kohlenwasserstoffen in die Verbindungen $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{O})_4(\mu\text{-O})$ und $\text{CpMo}(\text{O})_2\text{Cl}$ um [13]. **6** geht im Lösungsmittel CH_2Cl_2 langsam in die neue Verbindung $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-Se})_{0.8}(\mu\text{-Cl})_{1.2}$ (**7**) über. **7** wurde aus einem Ether/ CH_2Cl_2 -Gemisch (1 : 6) in Form roter Prismen erhalten, von denen ein Einkristall röntgenstrukturanalytisch untersucht wurde.

Die Röntgenstrukturanalyse von **7** (Fig. 4) zeigt eine statistische Verteilung der Selen- und Chlorverbrückungen von Cl:Se = 0.4 : 0.6 für Verbrückung A und Cl:Se = 0.8 : 0.2 für Verbrückung B (Fig. 5).

Die Atomkoordinaten von **7** findet man in Tabelle 8, ausgesuchte Bindungslängen und Bindungswinkel in Tabelle 9. Die Cyclopentadienylringe und die Oxoliganden haben jeweils zueinander *cis*-Orientierung. Die Ebenen der Cp-Liganden bilden einen Winkel von 97.4° . Die beiden Molybdänatome sind durch eine Einfachbin-

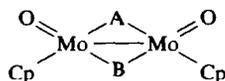


Fig. 5. Schematischer Aufbau von 7.

Tabelle 8

Lageparameter ($\times 10^5$) und thermische Parameter ($\times 10^4$) von 7

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mo(1)	8021(16)	75000(0)	70474(6)	406(4)
Mo(2)	95170(16)	75172(97)	56817(6)	460(4)
Cl(1)	-1689(124)	93676(99)	63919(40)	867(32)
Cl(2)	-802(138)	56604(76)	63553(43)	465(23)
O(1)	33421(124)	76458(502)	70322(48)	770(60)
O(2)	15792(139)	75190(774)	51821(48)	1077(77)
C(1)	-13833(254)	85729(191)	78916(93)	1431(198)
C(2)	-20070(254)	71534(190)	78004(93)	662(134)
C(3)	-46617(254)	62613(190)	80521(93)	506(85)
C(4)	11170(254)	71295(190)	82990(93)	472(69)
C(5)	5475(254)	85582(190)	81998(93)	1082(142)
C(6)	-26279(420)	86216(280)	48689(124)	1017(165)
C(7)	-37491(419)	84970(280)	54955(123)	767(143)
C(8)	-40288(419)	70393(280)	56345(123)	448(83)
C(9)	-30805(419)	62629(280)	50938(123)	892(141)
C(10)	-22146(419)	72409(280)	46207(123)	930(138)

Tabelle 9

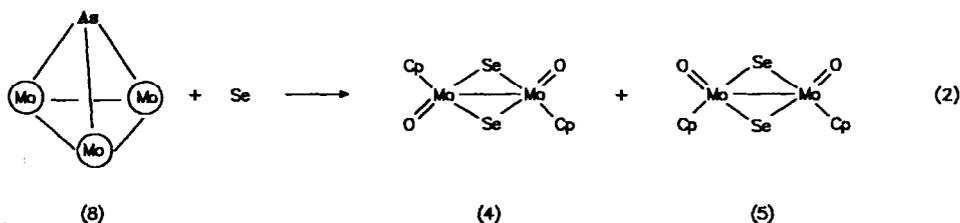
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) von 7

Mo(1)–Cl(1)	226.6(9)	Mo(2)–Mo(1')	275.3(2)	Mo(1)–Cl(2)	241.8(8)
Mo(2)–Cl(1')	223.0(11)	Mo(1)–O(1)	170.5(9)	Mo(2)–Cl(2')	235.4(11)
Mo(1)–Mo(2')	275.3(1)	Mo(2)–O(2')	167.9(9)	Mo(1)–C(1–5)	241.3(18)
Mo(2)–C(6'–10')	238.4(3)				
Mo(1)–Cl(1)–Mo(2')	75.5(3)	Mo(1)–Cl(2)–Mo(2')	70.5(2)	C(1)–Mo(1)–C(5)	34.1(2)
Cl(1)–Mo(1)–Cl(2)	104.6(3)	Mo(1')–Mo(2)–Cl(1')	52.8(2)	C(1)–Mo(1)–Mo(2')	116.5(4)
Cl(1)–Mo(1)–O(1)	102.3(13)	Mo(1')–Mo(2)–Cl(2')	55.9(2)	C(2)–Mo(1)–C(3)	34.4(2)
Cl(1)–Mo(1)–C(1)	82.4(5)	Mo(1')–Mo(2)–O(2')	106.6(6)	C(2)–Mo(1)–C(4)	56.9(4)
Cl(1)–Mo(1)–C(2)	102.5(5)	Mo(1')–Mo(2)–C(6')	144.9(7)	C(2)–Mo(1)–C(5)	56.9(4)
Cl(1)–Mo(1)–C(3)	136.3(5)	Mo(1')–Mo(2)–C(7')	115.3(6)	C(2)–Mo(1)–Mo(2')	109.2(4)
Cl(1)–Mo(1)–C(4)	133.1(5)	Mo(1')–Mo(2)–C(8')	109.9(6)	C(3)–Mo(1)–C(4)	34.1(3)
Cl(1)–Mo(1)–C(5)	99.2(5)	Mo(1')–Mo(2)–C(9')	132.2(6)	C(3)–Mo(1)–C(5)	56.7(4)
Cl(1)–Mo(1)–Mo(2')	51.7(3)	Mo(1')–Mo(2)–C(10')	166.7(7)	C(3)–Mo(1)–Mo(2)	130.7(4)
Cl(2)–Mo(1)–O(1)	125.6(10)	Cl(1')–Mo(2)–Cl(2')	107.9(3)	C(4)–Mo(1)–C(5)	34.0(2)
Cl(2)–Mo(1)–C(1)	124.0(5)	Cl(1')–Mo(2)–O(2')	105.6(21)	C(4)–Mo(1)–Mo(2')	164.6(4)
Cl(2)–Mo(1)–C(2)	91.7(5)	Cl(1')–Mo(2)–C(6')	96.3(7)	C(5)–Mo(1)–Mo(2')	147.0(4)
Cl(2)–Mo(1)–C(3)	87.8(5)	Cl(1')–Mo(2)–C(7')	82.6(7)	O(2')–Mo(2)–C(9')	109.2(15)
Cl(2)–Mo(1)–C(4)	116.5(5)	Cl(1')–Mo(2)–C(8')	105.2(7)	O(2')–Mo(2)–C(10')	85.0(8)
Cl(2)–Mo(1)–C(5)	144.2(5)	Cl(1')–Mo(2)–C(9')	138.4(7)	C(6')–Mo(2)–C(7')	34.7(7)
Cl(2)–Mo(1)–Mo(2')	53.7(3)	Cl(1')–Mo(2)–C(10')	131.3(8)	C(6')–Mo(2)–C(8)	57.5(6)
O(1)–Mo(1)–C(1)	125.6(10)	Cl(2')–Mo(2)–O(2')	102.7(22)	C(6')–Mo(2)–C(9')	57.9(6)
O(1)–Mo(1)–C(2)	143.6(6)	Cl(2')–Mo(2)–C(6')	142.9(7)	C(6')–Mo(2)–C(10')	35.0(4)
O(1)–Mo(1)–C(3)	113.8(9)	Cl(2')–Mo(2)–C(7')	120.4(7)	C(7')–Mo(2)–C(8')	34.3(4)
O(1)–Mo(1)–C(4)	86.7(6)	Cl(2')–Mo(2)–C(8')	88.7(7)	C(7')–Mo(2)–C(9')	57.3(6)
O(1)–Mo(1)–C(5)	93.0(8)	Cl(2')–Mo(2)–C(9')	85.9(7)	C(7')–Mo(2)–C(10')	57.8(6)
O(1)–Mo(1)–Mo(2')	107.1(3)	Cl(2')–Mo(2)–C(10')	115.9(8)	C(8')–Mo(2)–C(9')	34.4(4)
C(1)–Mo(1)–C(2)	34.4(2)	O(2')–Mo(2)–C(6')	97.1(13)	C(8')–Mo(2)–C(10')	57.6(6)
C(1)–Mo(1)–C(3)	57.0(4)	O(2')–Mo(2)–C(7')	131.5(14)	C(9')–Mo(2)–C(10')	34.8(4)
C(1)–Mo(1)–C(4)	56.7(4)	O(2')–Mo(2)–C(8')	141.7(10)		

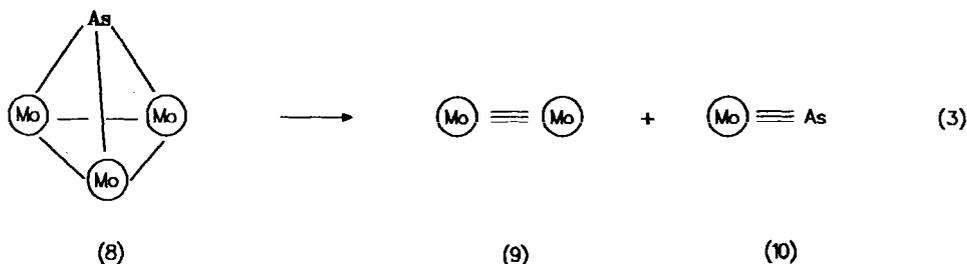
dung (275.3(1) pm) verbunden. Die Abstände Mo–O betragen 167.9(9) pm und 170.5(9) pm. Somit liegt jeweils eine Doppelbindung zwischen Molybdän und Sauerstoff vor.

3) Umsetzung von μ_3 -AsCp₃Mo₃(CO)₆ (**8**) mit grauem Selen

Bei der thermischen und photolytischen Umsetzung des Metalltetrahedrans **8** mit grauem Selen entstehen die oben diskutierten gelb-orange gefärbten Verbindungen *trans*-Cp₂Mo₂(O)₂(μ -Se)₂ (**4**) und *cis*-Cp₂Mo₂(O)₂(μ -Se)₂ (**5**). Ihre Entstehung ist in der nichtstöchiometrischen Reaktionsgleichung 2 aufgezeigt.



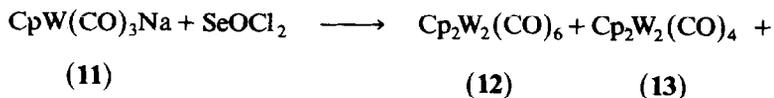
Die entsprechende *cis*-Cp*^{*}-Verbindung wurde erstmals bei der thermischen Umsetzung von Cp^{*}(Co)₂Mo \equiv Mo(Co)₂Cp^{*} mit grauem Selen in Toluol dargestellt [14]. Die Entstehung der Spezies **4** und **5** kann folgendermaßen gedeutet werden: **8** zerfällt bei thermischer und photolytischer Belastung in die Dreifachbindungssysteme Cp₂Mo₂(CO)₄ (**9**) und CpMo(CO)₂As (**10**) (Gl. 3).



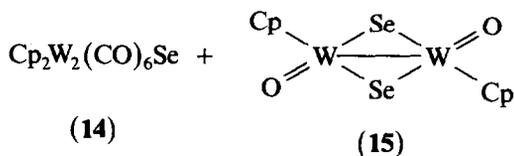
Das Selen reagiert mit der Dreifachbindung in **9**. Unter Oxidation bilden sich die carbonylfreien Oxoselenidokomplexe **4** und **5**.

4) Umsetzung von CpW(CO)₃Na (**11**) mit Selenoxidichlorid

CpW(CO)₃Na (**11**) reagiert mit SeOCl₂ im Temperaturbereich von –20 bis +25 °C, wie in der nichtstöchiometrischen Reaktionsgleichung 4 beschrieben.



(4)



Die Verbindungen **12**, **13** und **14** wurden anhand ihrer Literaturdaten durch IR-, ^1H -NMR- und EI-Massenspektren charakterisiert [4,5,15]. **15** wurde zusätzlich durch Elementaranalyse und eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die spektroskopischen Daten von **15** sind in Tabelle 1 aufgeführt.

15 zeigt im IR-Spektrum eine Bande bei 925 cm^{-1} , die einer (W=O)-Schwingung zugeordnet werden kann. Die *trans*-Konfiguration von **15** ergab sich aus der Röntgenstrukturanalyse.

Tabelle 10 gibt die Atomkoordinaten von **15** wieder; ausgesuchte Bindungslängen und Bindungswinkel findet man in Tabelle 11. **15** kristallisiert in der Raumgruppe $C_{2h}^5-P2_1/c$ mit $Z=2$. Die allgemeinen Punktlagen sind vierzählig; damit mußte das Molekül wie bei **4** ein Symmetrieelement besitzen. Als solches kommt nur ein Symmetriezentrum in Frage. Wie bei **4** benötigt man auch hier nur die Hälfte aller Atompositionen die übrigen lassen sich durch Symmetrieoperation ermitteln. Die

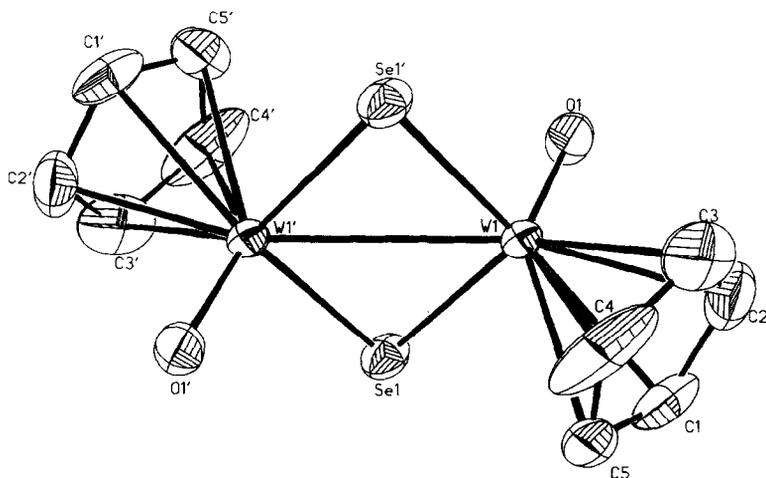


Fig. 6. Moleküldarstellung von **15**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Tabelle 10

Lageparameter ($\times 10^5$) und thermische Parameter ($\times 10^4$) von **15**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
W(1)	5814(9)	51296(5)	67015(7)	228(2)
Se(1)	13112(26)	65343(14)	47161(22)	322(5)
O(1)	-12649(169)	58755(110)	74644(144)	380(40)
C(1)	36895(283)	55723(184)	82653(269)	497(69)
C(2)	24863(300)	50265(225)	91596(226)	549(77)
C(3)	21827(326)	38608(235)	87193(298)	641(89)
C(4)	32653(315)	36251(224)	74976(383)	844(114)
C(5)	42385(259)	47298(231)	72491(238)	553(74)

Molybdänatome sind durch zwei Selenidobrücken verknüpft. Der W_2Se_2 -Ring ist durch das Symmetriezentrum bedingt planar. Die W–W-Bindungslänge (296.2(1) pm) liegt im Einfachbindungsbereich. Dies zeigt auch ein Vergleich mit den Verbindungen $Cp^*_2W_2(CO)_4(\mu-Se)_2$ (306.8(4) pm) [8] und dem Komplexanion $(W_2Cl_8(\mu-Se)(\mu-Se_2))^{2-}$ (286.2(3) pm) [16]. Die Winkel W(1)–Se(1)–W(1') und W(1)–Se(1')–W(1') betragen $74.5(1)^\circ$. Dies ist ein weiteres Indiz für eine Einfachbindung [9]. Die nahezu identischen Ionenradien von Molybdän und Wolfram sowie gleiche Struktur von **4** und **15** bedingen gleiche Selen–Metall-Abstände (W–Se 244.8(2) pm; Mo–Se 245.0(1) pm). Die terminal gebundenen Sauerstoffatome zeigen mit 172.6(13) pm Doppelbindungscharakter. Die Kohlenstoffatome der Cyclopentadienylringe weisen einen mittleren Abstand von 239(2) pm zum Wolfram auf. Die beiden Brückenselenatome sind 389.7(2) pm voneinander entfernt, eine Orbitalüberlappung zwischen beiden Atomen (Kovalenzradius Selen 117 pm) kann ausgeschlossen werden.

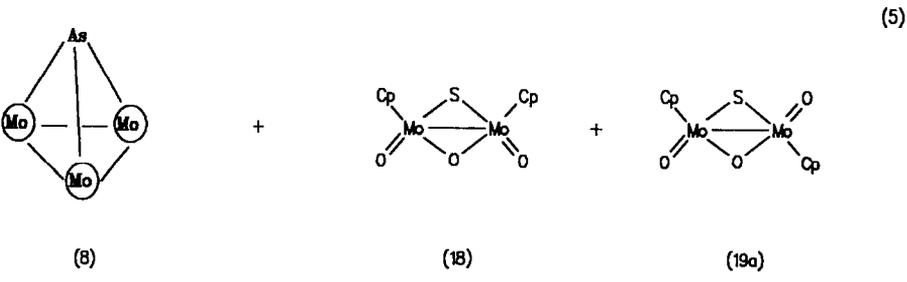
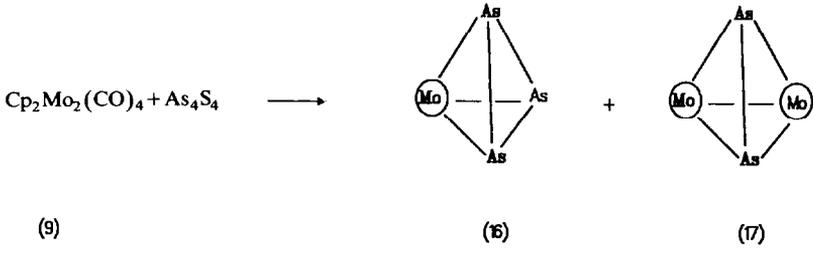
5) Umsetzung von $Cp_2Mo_2(CO)_4$ (**9**) mit Realgar

Die nichtstöchiometrische Reaktionsgleichung 5 beschreibt die Umsetzung von **9** mit As_4S_4 .

Tabelle 11

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) von **15**

W(1)–W(1')	296.2(1)	W(1)–O(1)	172.6(13)	W(1)–S(1)	244.7(2)
W(1)–Se(1')	244.8(2)	W(1)–C(1–5)	239.1(20)		
Se(1)–W(1)–O(1)	103.0(4)	C(1)–W(1)–C(2)	34.1(8)	O(1)–W(1)–C(5)	140.9(6)
Se(1)–W(1)–C(1)	90.6(6)	C(1)–W(1)–C(3)	56.2(8)	O(1)–W(1)–W(1')	110.9(4)
Se(1)–W(1)–C(2)	123.1(6)	C(1)–W(1)–C(4)	55.9(8)	O(1)–W(1)–Se(1')	102.0(4)
Se(1)–W(1)–C(3)	141.8(6)	C(1)–W(1)–C(5)	33.3(8)	W(1')–W(1)–Se(1')	52.8(0)
Se(1)–W(1)–C(4)	113.4(7)	C(1)–W(1)–W(1')	131.2(6)	W(1')–Se(1)–W(1)	74.5(1)
Se(1)–W(1)–C(5)	86.0(5)	C(1)–W(1)–Se(1')	141.8(5)	C(5)–W(1)–W(1')	104.8(5)
Se(1)–W(1)–W(1')	52.8(0)	C(2)–W(1)–C(3)	33.6(9)	C(5)–W(1)–Se(1')	112.2(6)
Se(1)–W(1)–Se(1')	105.5(1)	C(2)–W(1)–C(4)	56.2(9)	C(3)–W(1)–C(5)	56.0(8)
O(1)–W(1)–C(1)	107.9(7)	C(2)–W(1)–C(5)	55.8(7)	C(3)–W(1)–W(1')	134.5(6)
O(1)–W(1)–C(2)	89.0(7)	C(2)–W(1)–W(1')	160.1(6)	C(3)–W(1)–Se(1')	93.6(6)
O(1)–W(1)–C(3)	105.0(8)	C(2)–W(1)–Se(1')	126.2(6)	C(4)–W(1)–C(5)	33.5(8)
O(1)–W(1)–C(4)	139.2(9)	C(3)–W(1)–C(4)	34.2(10)	C(4)–W(1)–W(1')	105.6(8)
C(4)–W(1)–Se(1')	85.9(6)				



$\textcircled{\text{Mo}} = \text{CpMo}(\text{CO})_2$

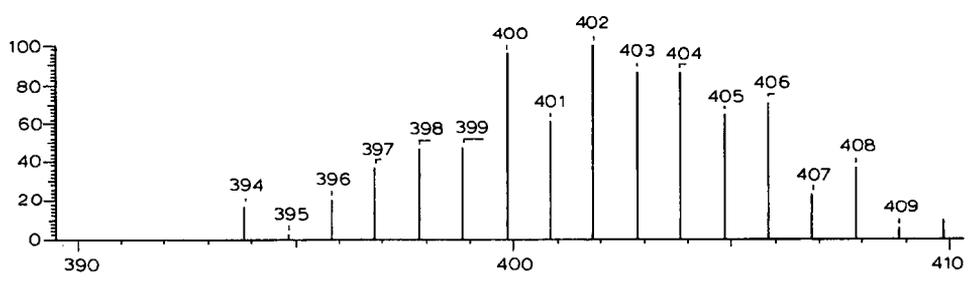
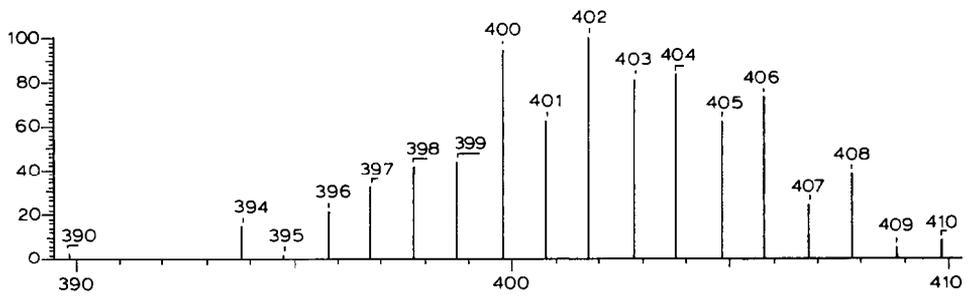


Fig. 7. Isotopenverteilung des Molpeaks von 19a (oben gemessen, unten berechnet).

Über die Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ mit Realgar unter strengem Ausschluß von Feuchtigkeit wurde erstmals 1984 berichtet [17]. Bei der in Gleichung 5 wiedergegebenen Umsetzung konnten wir außer den erwarteten Tetrahedranen **8**, **16** und **17** noch die Verbindungen **18** und **19a** isolieren. **8** und **17** wurden anhand ihrer Literaturdaten (IR) identifiziert [18]. **16** und **18** wurden durch IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und EI-Massenspektren sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. **19a** wurde durch IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und EI-Massenspektren sowie Vergleich mit einem simulierten Massenspektrum (Fig. 7) identifiziert. Die spektroskopischen Daten von **18** und **19a** sind in Tabelle 1 wiedergegeben. **18** und **19a** sind die letzten in der Reihe $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{O}_n\text{S}_{4-n}$ bisher noch fehlenden Verbindungen [2]. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **18** zeigt nur ein Singulett. Sofern die zentrale Einheit nicht eben ist, sollte eine *cis*-Konfiguration vorliegen. Die Atomkoordinaten von **18** sind in Tabelle 12 aufgeführt, ausgesuchte Bindungslängen und Bindungswinkel in Tab. 13.

Die Röntgenstrukturanalyse von **18** (Fig. 8) ergab, daß die zentrale Mo_2OS -Einheit nicht eben ist, und daß beide Brückenpositionen statistisch von Schwefel bzw. Sauerstoff besetzt sind (1 : 1). Der Winkel zwischen der Ebene $\text{Mo}(1)\text{--S}(1)\text{--Mo}(2)$ und $\text{Mo}(1)\text{--S}(1a)\text{--Mo}(2)$ beträgt $15.2(2)^\circ$. Die Abstände $\text{Mo}(1)\text{--S}(1)$ bzw. $\text{Mo}(1)\text{--S}(1a)$ und $\text{Mo}(2)\text{--S}(1)$ bzw. $\text{S}(1a)$ betragen $217.7(4)$ und $215.7(4)$ pm; sie sind innerhalb 3σ identisch. Sie entsprechen ziemlich genau der Summe aus dem arithmetischen Mittel des Sauerstoff- und des Schwefelkovalenzradius und dem Kovalenzradius von Molybdän (215 pm). Bei **19b** beträgt der Abstand Molybdän-Brückenschwefelatom im Mittel $231.9(1)$ pm, der entsprechende Molybdän-Sauerstoffabstand in **19b** im Mittel $193.7(3)$ pm. Der Mo-Mo-Abstand in **18** ergibt sich zu $271.7(2)$ pm, bei **19b** zu $273.2(1)$ pm und bei **6** zu $276.0(1)$ pm. Auch die beiden Cp-Ringe sind statistisch angeordnet. Die Mo(1)- bzw. Mo(2)-Atome haben zu den Mittelpunkten der an sie koordinierten Cp-Ringe einen Abstand von $206.5(8)$ bzw. $204.7(8)$ pm.

Tabelle 12

Lageparameter ($\times 10^4$) und thermische Parameter ($\times 10^3$) von **18**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mo(1)	855(2)	2500	2048(1)	34(1)
Mo(2)	-405(1)	2500	687(1)	37(1)
S(1)	-98(6)	4294(4)	1396(2)	74(1)
O(1)	3393(11)	2500	2037(5)	76(4)
O(2)	1676(12)	2500	181(5)	88(5)
C(1)	-1939(41)	2500	2836(15)	36(6)
C(2)	-702(26)	3777(19)	2990(10)	33(4)
C(3)	1252(27)	3238(19)	3279(9)	35(4)
C(4)	-3897(43)	2500	585(15)	48(7)
C(5)	-3172(33)	1215(25)	239(11)	55(6)
C(6)	-2132(31)	3255(20)	-372(11)	46(5)
C(11)	998(47)	2500	3295(16)	47(8)
C(12)	-1824(31)	3233(20)	2842(11)	48(5)
C(13)	32(31)	3657(25)	3128(11)	52(6)
C(21)	-2332(46)	2500	-377(15)	41(7)
C(22)	-2781(33)	1242(25)	-45(11)	50(6)
C(23)	-3912(24)	1701(16)	608(8)	28(3)

Tabelle 13

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) von **18**

Mo(1)–Mo(2)	271.7(2)	Mo(2)–S(1)	215.7(4)	Mo(1)–S(1)	217.7(4)
Mo(2)–O(2)	169.2(8)	Mo(1)–O(1)	170.0(8)	Mo(2)–S(1A)	215.7(4)
Mo(1)–S(1A)	217.7(4)				
Mo(2)–Mo(1)–S(1)	50.9(1)	S(1)–Mo(1)–C(13A)	140.3(5)	O(1)–Mo(1)–C(2A)	116.5(5)
Mo(2)–Mo(1)–O(1)	107.4(3)	O(1)–Mo(1)–C(13A)	104.0(6)	S(1A)–Mo(1)–C(2A)	85.0(5)
S(1)–Mo(1)–O(1)	106.7(2)	S(1A)–Mo(1)–C(13A)	94.2(5)	Mo(2)–Mo(1)–C(3A)	160.0(4)
Mo(2)–Mo(1)–C(1)	110.5(7)	Mo(1)–Mo(2)–S(1)	51.5(1)	S(1)–Mo(1)–C(3A)	142.2(4)
S(1)–Mo(1)–C(1)	97.2(4)	Mo(1)–Mo(2)–O(2)	106.4(3)	O(1)–Mo(1)–C(3A)	84.4(5)
O(1)–Mo(1)–C(1)	142.1(7)	S(1)–Mo(2)–O(2)	106.0(2)	S(1A)–Mo(1)–C(3A)	110.9(4)
Mo(2)–Mo(1)–C(2)	125.1(4)	Mo(1)–Mo(2)–C(4)	112.8(7)	C(2A)–Mo(1)–C(3A)	36.2(6)
S(1)–Mo(1)–C(2)	85.0(5)	S(1)–Mo(2)–C(4)	98.4(4)	Mo(2)–Mo(1)–C(12A)	111.0(5)
O(1)–Mo(1)–C(2)	116.5(5)	O(2)–Mo(2)–C(4)	140.8(8)	S(1)–Mo(1)–C(12A)	110.5(5)
Mo(2)–Mo(1)–C(3)	160.0(4)	Mo(1)–Mo(2)–C(5)	125.8(5)	O(1)–Mo(1)–C(12A)	138.0(6)
S(1)–Mo(1)–C(3)	110.9(4)	S(1)–Mo(2)–C(5)	133.8(5)	S(1A)–Mo(1)–C(12A)	85.4(5)
O(1)–Mo(1)–C(3)	84.4(5)	O(2)–Mo(2)–C(5)	116.2(6)	Mo(2)–Mo(1)–C(13A)	138.3(5)
Mo(2)–Mo(1)–C(11)	164.2(8)	Mo(1)–Mo(2)–C(6)	159.5(5)	S(1)–Mo(2)–C(22A)	92.5(5)
S(1)–Mo(1)–C(11)	125.4(3)	S(1)–Mo(2)–C(6)	109.7(5)	S(1A)–Mo(2)–C(22A)	142.9(5)
O(1)–Mo(1)–C(11)	88.4(8)	O(2)–Mo(2)–C(6)	85.6(6)	S(1)–Mo(2)–C(23A)	83.9(4)
Mo(2)–Mo(1)–C(12)	111.0(5)	C(5)–Mo(2)–C(6)	58.4(7)	S(1A)–Mo(2)–C(23A)	111.3(4)
S(1)–Mo(1)–C(12)	85.4(5)	Mo(1)–Mo(2)–C(21)	165.5(7)	C(22)–Mo(2)–S(1A)	92.5(5)
O(1)–Mo(1)–C(12)	138.0(6)	S(1)–Mo(2)–C(21)	125.2(3)	C(23)–Mo(2)–S(1A)	83.9(4)
Mo(2)–Mo(1)–C(13)	138.3(5)	O(2)–Mo(2)–C(21)	88.1(8)	Mo(1)–Mo(2)–C(5A)	125.8(5)
S(1)–Mo(1)–C(13)	94.2(5)	Mo(1)–Mo(2)–C(22)	138.6(5)	S(1)–Mo(2)–C(5A)	84.6(6)
O(1)–Mo(1)–C(13)	104.0(6)	S(1)–Mo(2)–C(22)	142.9(5)	O(2)–Mo(2)–C(5A)	116.2(6)
Mo(2)–Mo(1)–S(1A)	50.9(1)	O(2)–Mo(2)–C(22)	102.6(6)	S(1A)–Mo(2)–C(5A)	133.8(5)
S(1)–Mo(1)–S(1A)	100.5(2)	Mo(1)–Mo(2)–C(23)	110.7(4)	Mo(1)–Mo(2)–C(6A)	159.5(5)
O(1)–Mo(1)–S(1A)	106.7(2)	S(1)–Mo(2)–C(23)	111.3(4)	S(1)–Mo(2)–C(6A)	142.0(5)
C(1)–Mo(1)–S(1A)	97.2(4)	O(2)–Mo(2)–C(23)	138.5(5)	O(2)–Mo(2)–C(6A)	85.6(6)
C(2)–Mo(1)–S(1A)	132.9(4)	Mo(1)–Mo(2)–S(1A)	51.5(1)	S(1A)–Mo(2)–C(6A)	109.7(5)
C(3)–Mo(1)–S(1A)	142.2(4)	S(1)–Mo(2)–S(1A)	101.7(2)	C(5A)–Mo(2)–C(6A)	58.4(7)
C(11)–Mo(1)–S(1A)	125.4(3)	O(2)–Mo(2)–S(1A)	106.0(2)	Mo(1)–Mo(2)–C(22A)	138.6(5)
C(12)–Mo(1)–S(1A)	110.5(5)	C(4)–Mo(2)–S(1A)	98.4(4)	O(2)–Mo(2)–C(22A)	102.6(6)
C(13)–Mo(1)–S(1A)	140.3(5)	C(5)–Mo(2)–S(1A)	84.6(6)	O(1)–Mo(2)–C(23A)	110.7(4)
Mo(2)–Mo(1)–C(2A)	125.1(4)	C(6)–Mo(2)–S(1A)	142.0(5)	O(2)–Mo(2)–C(23A)	138.5(5)
S(1)–Mo(1)–C(2A)	132.9(4)	C(21)–Mo(2)–S(1A)	125.2(3)	Mo(1)–S(1)–Mo(2)	77.7(1)

Wie Fig. 7 zeigt, stimmt das EI-Massenspektrum von **19a** exakt mit dem simulierten Spektrum überein. Bei 911 cm^{-1} im IR-Spektrum findet man eine intensive Bande, die der (Mo=O)-Schwingung zugeordnet werden kann. Die (Mo–S–Mo)-Schwingung verursacht bei 444 cm^{-1} eine Bande. Die Bande bei 686 cm^{-1} entspricht einer (Mo–O–Mo)-Schwingung. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man zwei Peaks bei $\delta = 6.21$ und 6.16 . Das Integral ordnet beiden die gleiche Anzahl an Protonen zu. Das Vorhandensein von zwei Peaks läßt auf die *trans*-Konfiguration schließen. Die spektroskopischen Daten von **19a** sind in weiten Bereichen mit denen der *trans*-Verbindung **6** identisch. Da es nicht gelang, von **19a** zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu züchten, wurde die monomethylierte Cyclopentadienylverbindung $\text{Cp}'_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ mit As_4S_4 umgesetzt. Dies führte zur Bildung der zu **19a** analogen Verbindung $\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{O}_3\text{S}$ (**19b**). Von **19b** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Fig. 9).

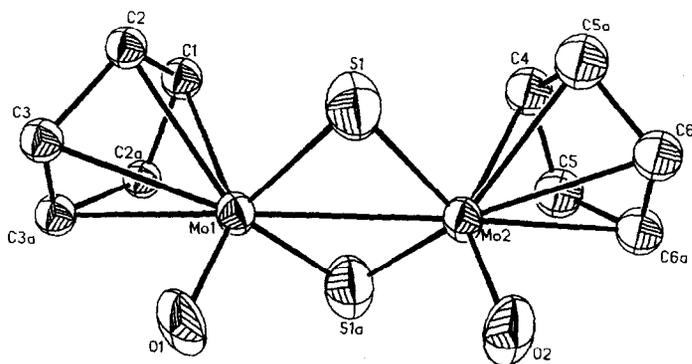


Fig. 8. Molekularstellung von **18**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Die Atomkoordinaten von **19b** findet man in Tabelle 14, ausgesuchte Bindungslängen und Bindungswinkel in Tabelle 15. Die spektroskopischen Daten von **19b** sind in Tabelle 1 enthalten. Die Äquivalenz der Wasserstoffatome jedes Ringes im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **19a** wird durch die Einführung der Methylgruppe aufgehoben. Durch die Röntgenstrukturanalyse konnte die *trans*-Konfiguration von **19b** gesichert werden. Im Gegensatz zu **18** sind die Brückenatome Sauerstoff und Schwefel nicht statistisch verteilt. Jedes Molybdänatom ist siebenfach koordiniert. Zur Erfüllung der 18-Elektronenregel werden die Brückenatome als 4-Elektronendonatoren gerechnet. Der Mo-Mo-Abstand von 273.2(1) pm spricht für eine Mo-Mo-Bindung, wie sie auch von der 18-Elektronenregel gefordert wird. In der Verbindung *trans*- $\text{Cp}'_2\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-S})_2$ beträgt der Mo-Mo-Abstand 288.5(1) pm [7] und ist damit ebenso wie in **19b** gegenüber $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ mit 323.5(1) pm

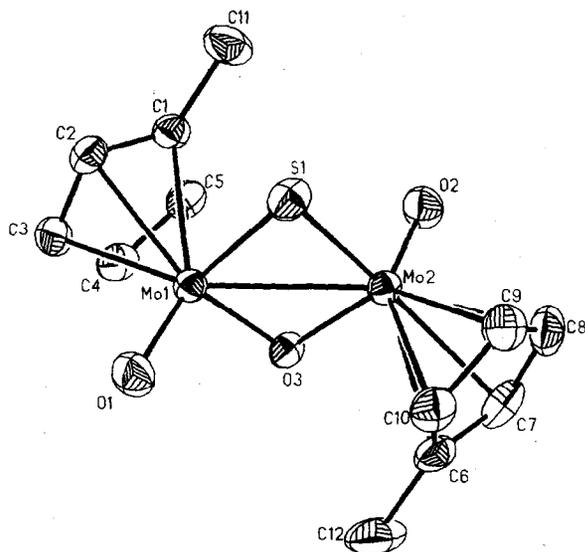


Fig. 9. Molekularstellung von **19b**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Tabelle 14

Lageparameter ($\times 10^5$) und thermische Parameter ($\times 10^4$) von **19b**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mo(1)	7382(4)	30592(3)	30638(3)	308(10)
Mo(2)	29740(4)	14605(3)	20414(3)	299(10)
S(1)	39971(14)	32527(11)	38441(10)	413(33)
O(1)	-6179(44)	23703(33)	42433(30)	519(121)
O(2)	41478(42)	21712(32)	7978(29)	493(116)
O(3)	2419(34)	14437(26)	16763(25)	355(86)
C(1)	22902(55)	52832(40)	21418(41)	402(135)
C(2)	13711(60)	55648(41)	32823(44)	443(145)
C(3)	-6900(60)	48805(45)	29965(49)	505(170)
C(4)	-10399(59)	41002(44)	17201(45)	474(155)
C(5)	8002(61)	43686(42)	11954(40)	433(144)
C(6)	13721(59)	-9736(42)	24018(48)	476(154)
C(7)	24711(72)	-9844(43)	13132(43)	513(169)
C(8)	45034(70)	-3490(50)	17696(49)	548(188)
C(9)	46603(59)	1166(47)	31212(44)	478(159)
C(10)	27221(62)	-3018(44)	35113(41)	448(151)
C(11)	44534(62)	58995(51)	19919(54)	626(206)
C(12)	-8415(67)	-15839(55)	23575(67)	863(279)

verkürzt [6]. Bei der zu **19b** analogen Selenverbindung *trans*-Cp₂Mo₂(O)₂(μ -Se)(μ -O) (**6**) beträgt der Mo–Mo–Abstand 276.0(1) pm. Die Abstände der Molybdänatome zu den terminalen Sauerstoffatomen betragen 170.6(3) bzw. 170.9(3) pm und sind

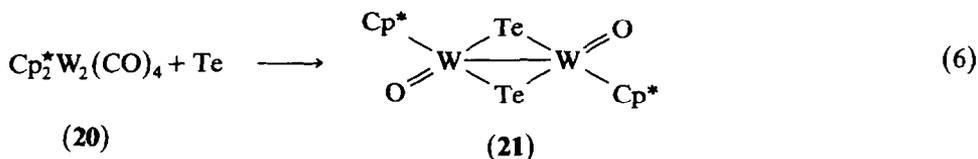
Tabelle 15

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) von **19b**

Mo(1)–Mo(2)	273.2(1)	Mo(1)–S(1)	232.5(1)	Mo(1)–O(1)	170.6(3)
Mo(1)–O(3)	194.0(3)	Mo(2)–S(1)	231.4(1)	Mo(2)–O(2)	170.9(3)
Mo(2)–O(3)	193.4(3)	Mo(1)–C(1–5)	240.4(5)	Mo(2)–C(6–10)	239.7(5)
Mo(2)–Mo(1)–S(1)	53.7(0)	Mo(2)–Mo(1)–O(1)	114.4(1)	S(1)–Mo(1)–C(8)	120.7(1)
Mo(2)–Mo(1)–O(3)	45.1(1)	Mo(2)–Mo(1)–C(1)	98.1(1)	S(1)–Mo(2)–C(10)	89.4(1)
Mo(2)–Mo(1)–C(2)	128.5(1)	Mo(2)–Mo(1)–C(3)	151.1(1)	O(2)–Mo(2)–C(6)	133.9(2)
Mo(2)–Mo(1)–C(4)	121.2(1)	Mo(2)–Mo(1)–C(5)	94.3(1)	O(2)–Mo(2)–C(8)	89.3(2)
S(1)–Mo(1)–O(1)	104.1(1)	S(1)–Mo(1)–O(3)	98.7(1)	O(2)–Mo(2)–C(10)	145.5(2)
S(1)–Mo(1)–C(1)	84.8(1)	S(1)–Mo(1)–C(2)	93.6(1)	O(3)–Mo(2)–C(7)	97.7(1)
S(1)–Mo(1)–C(3)	127.8(1)	S(1)–Mo(1)–C(4)	140.4(1)	O(3)–Mo(2)–C(9)	136.4(1)
S(1)–Mo(1)–C(5)	108.5(1)	O(1)–Mo(1)–O(3)	108.1(1)	Mo(1)–S(1)–Mo(2)	72.1(0)
O(1)–Mo(1)–C(1)	145.2(2)	O(1)–Mo(1)–C(2)	111.4(2)	Mo(1)–C(1)–C(11)	126.6(3)
O(1)–Mo(1)–C(3)	93.7(2)	O(1)–Mo(1)–C(4)	111.3(2)	S(1)–Mo(2)–C(9)	89.5(1)
O(1)–Mo(1)–C(5)	145.4(2)	O(3)–Mo(1)–C(1)	108.1(1)	O(2)–Mo(2)–O(3)	105.2(1)
O(3)–Mo(1)–C(2)	138.5(1)	O(3)–Mo(1)–C(3)	124.3(1)	O(2)–Mo(2)–C(7)	100.1(2)
O(3)–Mo(1)–C(4)	89.9(1)	O(3)–Mo(1)–C(5)	82.7(1)	O(2)–Mo(2)–C(9)	113.4(2)
Mo(1)–Mo(2)–S(1)	54.1(0)	Mo(1)–Mo(2)–O(2)	111.0(1)	O(3)–Mo(2)–C(6)	82.5(1)
Mo(1)–Mo(2)–O(3)	45.3(1)	Mo(1)–Mo(2)–C(6)	106.2(1)	O(3)–Mo(2)–C(8)	132.3(1)
Mo(1)–Mo(2)–C(7)	136.0(1)	Mo(1)–Mo(2)–C(8)	159.7(1)	O(3)–Mo(2)–C(10)	102.8(1)
Mo(1)–Mo(2)–C(9)	128.5(1)	Mo(1)–Mo(2)–C(10)	102.9(1)	Mo(1)–O(3)–O(2)	89.7(1)
S(1)–Mo(2)–O(2)	105.4(1)	S(1)–Mo(2)–O(3)	99.2(1)	Mo(2)–C(6)–C(12)	122.6(3)
S(1)–Mo(2)–C(6)	118.4(1)	S(1)–Mo(2)–C(7)	144.3(1)		

somit Doppelbindungsabstände. Der Abstand von O(3) zu S(1) beträgt 324.6 pm. Eine O–S-Bindung ist daher ausgeschlossen.

6) Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{W}_2(\text{CO})_4$ (**20**) mit elementarem Tellur



Beim Erhitzen von **20** mit einem Überschuß Tellur-Pulver in THF unter Rückfluß entsteht der neue Komplex **21**. Die Reaktionsdauer beträgt sechs Stunden, die Ölbadtemperatur soll 90°C nicht unterschreiten. Bei tieferer Temperatur entsteht der schon bekannte Komplex $\text{Cp}^*\text{W}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Te})_2$ [8]. **21** wurde durch IR-, ^1H -NMR- und EI-Massenspektren, Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die spektroskopischen Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß nur ein Signal für alle Protonen bei $\delta = 2.23$. Eine Bande im IR-Spektrum bei 920 cm^{-1} weist auf terminalen Sauerstoff am Wolfram hin. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß **21** in *trans*-Konfiguration vorliegt (Fig. 10).

Die Atomkoordinaten von **21** sind in Tabelle 16 aufgeführt, ausgesuchte Bindungslängen und Bindungswinkel in Tabelle 17. Das W_2Te_2 -Fragment von **21** ist aus denselben Gründen wie **4** planar. Auch die Atome O(1), W(1), W(1') und O(1')-Einheit liegen in einer Ebene. Der Winkel zwischen beiden Ebenen beträgt $20.5(2)^\circ$. Die Cp^* -Ringe stehen parallel zueinander. Der W–W-Abstand liegt mit $307.5(1)\text{ pm}$ im Einfachbindungsbereich und ist um 14.7 pm kürzer als bei der W–W-Einfach-

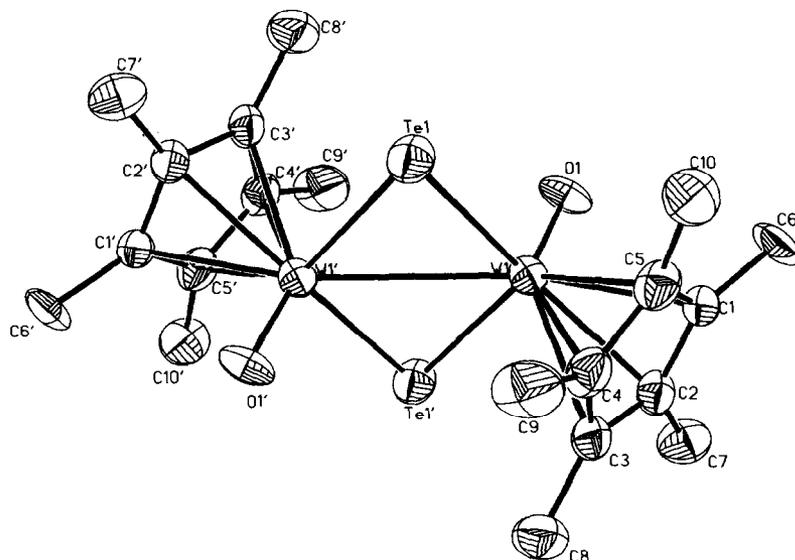


Fig. 10. Molekularstruktur von **21**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Tabelle 16

Lageparameter ($\times 10^5$) und thermische Parameter ($\times 10^4$) von **21**

Atom	x	y	z	U_{eq}
W(1)	20443(6)	14207(6)	6829(6)	284(2)
Te(1)	94417(10)	21874(10)	98545(10)	411(4)
O(1)	31182(104)	16436(108)	-7239(093)	407(42)
C(1)	48404(135)	37601(147)	24283(127)	308(50)
C(2)	43479(134)	21199(145)	27527(134)	327(52)
C(3)	28216(136)	17773(164)	34131(137)	369(56)
C(4)	23018(143)	31034(172)	33607(139)	389(59)
C(5)	35126(147)	43223(163)	27162(144)	388(58)
C(6)	64471(153)	47271(178)	18543(164)	469(65)
C(7)	54624(171)	11054(185)	27599(165)	492(70)
C(8)	20262(173)	3571(194)	41108(158)	512(73)
C(9)	84814(186)	33558(233)	39605(174)	620(91)
C(10)	35589(184)	60704(168)	26699(172)	540(71)

bindung der Verbindung $\text{Cp}^*_2\text{W}_2(\text{CO})_6$ mit 322.2(1) pm [19]. Der erste Komplex, der eine W_2Te_2 -Struktureinheit enthält, wurde erst 1988 veröffentlicht [8]. Es gelang dabei nicht, von der Verbindung $\text{Cp}^*_2\text{W}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Te})_2$ für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten. Erst von der, durch Umsetzung mit HBF_4 erhaltenen Verbindung $(\text{Cp}^*_2\text{W}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Te}_2))^{2+}(\text{BF}_4)^{2-}$ (**22**) konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Der Te-Te-Abstand in **21** beträgt 440.5(1) pm und läßt keine bindenden Wechselwirkungen zwischen den Telluratomen zu. Die Summe der Kovalenzradien des Tellurs (137 pm) beträgt 274 pm [20]. In Verbindung **22** beträgt der Abstand Te-Te 270.2(2) pm. Hier muß eine Te-Te-Einfachbindung angenommen werden. Die Bindungslänge W-Te ist in **21** mit

Tabelle 17

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) von **21**

W(1)-Te(1)	264.6(1)	W(1)-O(1)	170.9(9)	W(1)-W(1')	307.5(1)
W(1)-Te(1')	264.4(1)	W(1)-C(1-5)	240.7(11)		
Te(1)-W(1)-O(1)	101.1(4)	Te(1)-W(1)-C(1)	120.7(4)	C(5)-W(1)-Te(1')	141.1(4)
Te(1)-W(1)-C(2)	143.2(3)	Te(1)-W(1)-C(3)	115.5(3)	W(1)-C(1)-C(2)	72.1(5)
Te(1)-W(1)-C(4)	87.4(4)	Te(1)-W(1)-C(5)	88.2(4)	W(1)-C(1)-C(6)	119.5(8)
Te(1)-W(1)-W(1')	54.4(0)	Te(1)-W(1)-Te(1')	108.9(0)	W(1)-C(2)-C(3)	78.8(7)
O(1)-W(1)-C(1)	87.7(4)	O(1)-W(1)-C(2)	103.6(4)	W(1)-C(3)-C(2)	66.5(7)
O(1)-W(1)-C(3)	138.3(4)	O(1)-W(1)-C(4)	142.2(3)	W(1)-C(3)-C(8)	128.3(7)
O(1)-W(1)-C(5)	108.4(4)	O(1)-W(1)-W(1')	110.5(2)	W(1)-C(4)-C(5)	68.0(7)
O(1)-W(1)-Te(1')	102.3(3)	C(1)-W(1)-C(2)	35.1(4)	W(1)-C(5)-C(1)	71.7(6)
C(1)-W(1)-C(3)	57.2(4)	C(1)-W(1)-C(4)	57.2(4)	W(1)-C(5)-C(10)	125.9(9)
C(1)-W(1)-C(5)	35.2(5)	C(1)-W(1)-W(1')	161.5(3)	W(1)-Te(1)-W(1')	71.1(0)
C(1)-W(1)-Te(1')	126.3(3)	C(2)-W(1)-C(3)	34.7(4)	W(1)-C(1)-C(5)	73.1(5)
C(2)-W(1)-C(4)	56.6(5)	C(1)-W(1)-C(5)	58.2(5)	W(1)-C(2)-C(1)	72.8(7)
C(2)-W(1)-W(1')	136.0(3)	C(2)-W(1)-Te(1')	92.0(3)	W(1)-C(2)-C(7)	125.1(7)
C(3)-W(1)-C(4)	32.4(5)	C(3)-W(1)-C(5)	56.4(5)	W(1)-C(3)-C(4)	73.4(8)
C(3)-W(1)-W(1')	107.0(2)	C(3)-W(1)-Te(1')	84.8(3)	W(1)-C(4)-C(3)	74.2(7)
C(4)-W(1)-C(5)	34.4(4)	C(4)-W(1)-W(1')	104.4(2)	W(1)-C(4)-C(9)	126.8(8)
C(4)-W(1)-Te(1')	109.6(3)	C(5)-W(1)-W(1')	129.9(3)	W(1)-C(5)-C(4)	77.6(6)

264.6(1) pm deutlich kürzer als die in **22** mit 275.1(2) pm und liegt im Bereich einer Einfachbindung.

Experimenteller Teil

1) Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Arbeiten wurden, soweit nicht anders erwähnt, unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Schutzgas wurde Argon 4.8 der Firma Messer–Griesheim verwendet. Zur vollständigen Entfernung von Sauerstoff und Trocknung wurde das Argon über einen Kupferkatalysator (BASF R3-11) und durch ein mit Calciumchlorid und Sicapent gefülltes Trockenrohr geleitet. Zur Vermeidung eines Eindringens von Luft und zum Abbau entstehender Überdrücke wurden alle Apparaturen mit Quecksilberrückschlagventilen versehen. Es wurde die Schlenkrohrtechnik angewandt [21,22]. Die Photolysereaktion wurde in einer "falling-film" Tauchlampenapparatur mit Innenkühlung und Außenkühlmantel durchgeführt [23]. Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgte säulenchromatographisch. Dabei wurde eine Mitteldrucksäule der Firma Büchi (460/32 mm) und eine Normaldrucksäule (400/100 mm) verwendet. Als stationäre Phase wurde Kieselgel 60 (0.04–0.063 mm) der Firma Merck, Art. Nr. 9385 verwendet. Die Schmelz- beziehungsweise Zersetzungspunkte wurden auf einem Schmelztisch mit Monoskop VS der Firma Hans Bock ermittelt und sind korrigiert. Die verwendeten Lösungsmittel wurden durch mehrtägiges Kochen in Umlaufapparaturen absolutiert und mit Argon gesättigt. Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät Perkin–Elmer 983 aufgenommen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden in CDCl_3 aufgenommen und die Proben unter Argon abgefüllt; das Lösungsmittel diente als Bezug. Zur Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden folgende Geräte verwendet: Bruker WH 300 (300 MHz), Bruker AC 200 (200 MHz) und Varian EM 390 (90 MHz). Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte an dem Gerät Finnigan MAT 8200. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Chemischen Instituts Heidelberg ausgeführt. Die Daten der Elementaranalysen sowie die Festpunkte sind in Tabelle 1 enthalten.

2) Thermische Umsetzung von SeOCl_2 mit $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Na}$ (**1**): Darstellung von *trans*- $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-Se})_2$ (**4**), *cis*- $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-Se})_2$ (**5**), *trans*- $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-Se})(\mu\text{-O})$ (**6**) und *cis*- $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-Se})_{0.8}(\mu\text{-Cl})_{1.2}$ (**7**)

In einem 100 ml Dreihalskolben werden unter Argonatmosphäre 1.8 g (6.7 mmol) $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Na}$ (**1**) in 50 ml Hexan/THF 10 : 1 gelöst und auf $+5^\circ\text{C}$ gekühlt. Dazu tropft man innerhalb von 10 Minuten 0.56 g (3.4 mmol) SeOCl_2 , in 15 ml THF gelöst. Die Reaktionslösung wird über Nacht nachgerührt und der entstandene Niederschlag durch Filtration über eine G3-Umkehrfritte abgetrennt. Das verbleibende Filtrat wird auf 10 ml eingengt und auf einer Normaldrucksäule chromatographiert. Mit Hexan/Toluol 3 : 1 kann rotes $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ (**2**) eluiert werden. Danach erhält man mit Hexan/Toluol 1 : 1 graugrünes **3**. Als dritte Fraktion wird mit Toluol/ CH_2Cl_2 4 : 1 hellgelbes *trans*- $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-Se})_2$ (**4**) eluiert. Mit Toluol/ CH_2Cl_2 1 : 1 wird das gelbe *cis*-Produkte *cis*- $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-Se})_2$ (**5**) eluiert. Als fünfte Fraktion erhält man mit CH_2Cl_2 /Aceton 1 : 5 rotes *trans*- $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-Se})(\mu\text{-O})$ (**6**). Auf der Säule verbleibt ein brauner Rückstand mit verschiedenen Zersetzungsprodukten. Bei der anschließenden Kristallisation aus

Ether/CH₂Cl₂ 1:3 geht **6** teilweise in Cp₂Mo₂(O)₂(μ-Se)_{0.8}(μ-Cl)_{1.2} (**7**) über. **4** ergibt gelbe Kristalle, die sich in chlorierten Kohlenwasserstoffen gut lösen. Ausbeute: 200 mg (12% bez. **1**), **5** ergibt gelbe Kristalle, die sich in chlorierten Kohlenwasserstoffen gut lösen. Ausbeute: 250 mg (15% bez. **1**), **6** ergibt rote Kristalle und ist in Aceton gut löslich. Ausbeute: 100 mg (7% bez. **1**). **7** ist ebenfalls in Aceton gut löslich.

3) *Thermische Umsetzung von μ₃-AsCp₃Mo₃(CO)₆ (**8**) mit grauem Selen; Darstellung von trans-Cp₂Mo₂(O)₂(μ-Se)₂ (**4**) und cis-Cp₂Mo₂(O)₂(μ-Se)₂ (**5**)*

0.5 g (0.69 mmol) μ₃-AsCp₃Mo₃(CO)₆ (**8**) und 1 g (13 mmol) Selen werden in 100 ml Toluol 48 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Der feste Rückstand wurde in 10 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und bei Raumtemperatur chromatographiert (MPLC-Säule). Mit Hexan/CH₂Cl₂ 1:1 konnte eine orange Fraktion von μ,η²-As₂Cp₂Mo₂(CO)₄ (**17**) und dann eine grüne Fraktion von **8** eluiert werden. Beide Verbindungen wurden IR-spektroskopisch identifiziert. Die mit CH₂Cl₂ als Laufmittel eluierte dritte Fraktion konnte als trans-Cp₂Mo₂(O)₂(μ-Se)₂ (**4**) identifiziert werden. Ebenfalls mit CH₂Cl₂ lief als vierte Fraktion cis-Cp₂Mo₂(O)₂(μ-Se)₂ (**5**). Ausbeute **4**: 130 mg (25% bez. **8**); Ausbeute **5**: 115 mg (22% bez. **8**).

4) *Photolytische Umsetzung von μ₃-AsCp₃Mo₃(CO)₆ (**8**) mit grauem Selen; Darstellung von trans-Cp₂Mo₂(O)₂(μ-Se)₂ (**4**) und cis-Cp₂Mo₂(O)₂(μ-Se)₂ (**5**)*

0.5 g (0.69 mmol) μ₃-AsCp₃Mo₃(CO)₆ (**8**) und 1 g (13 mmol) Selen in 250 ml THF werden in einer Photolyseapparatur ("falling-film-Prinzip") bestrahlt. Nach 15 Minuten war kein Edukt mehr vorhanden. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde der Rückstand in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und über eine MPLC-Säule getrennt. Mit CH₂Cl₂ konnte zuerst eine gelbe Fraktion von trans-Cp₂Mo₂(O)₂(μ-Se)₂ (**4**), dann eine ebenfalls gelbe Fraktion von cis-Cp₂Mo₂(O)₂(μ-Se)₂ (**5**) eluiert werden. Ausbeute **4**: 135 mg (26% bez. **8**); Ausbeute **5**: 110 mg (21% bez. **8**).

5) *Thermische Umsetzung von CpW(CO)₃Na (**11**) mit SeOCl₂; Darstellung von trans-Cp₂W₂(O)₂(μ-Se)₂ (**15**)*

In einem 100 ml Dreihalskolben werden 2.38 g (6.7 mmol) CpW(CO)₃Na (**11**) in 50 ml Hexan/THF 10:1 gelöst und auf +5°C gekühlt. Dazu tropft man innerhalb von 10 Minuten 0.56 g (3.4 mmol) Selenoxidichlorid in 15 ml THF. Danach wird das Lösungsmittel bis zur Trockne abrotiert. Der Rückstand wird mit Toluol/CH₂Cl₂ 1:1 extrahiert, dann bis auf 7 ml eingeeengt und über eine Normaldrucksäule chromatographiert. Zunächst eluiert man mit Hexan/Toluol 3:1 Cp₂W₂(CO)₆ (**12**). Mit Hexan/Toluol/CH₂Cl₂ 1:3:1 erhält man als zweite Fraktion die braune Spezies Cp₂W₂(CO)₄ (**13**), als dritte Zone die grüne Verbindung Cp₂W₂(CO)₆(μ-Se) (**14**) und als letzte Fraktion den gelben Komplex trans-Cp₂W₂(O)₂(μ-Se)₂ (**15**). **15** kristallisiert aus Ether/CH₂Cl₂ in Form gelber Rhomben aus und ist in CH₂Cl₂ gut löslich. Ausbeute; 440 mg (19% bez. **11**).

6) *Thermische Umsetzung von Cp₂Mo₂(CO)₄ (**9**) mit As₄S₄; Darstellung von cis-Cp₂Mo₂O₃S (**18**) und trans-Cp₂Mo₂O₃S (**19a**)*

2 g (4.61 mmol) Cp₂Mo₂(CO)₄ (**9**) werden mit 3 g (7.01 mmol) As₄S₄ in 100 ml Toluol unter Rückfluß gekocht. Nach 17 Stunden wird die Reaktion abgebrochen

und das Lösungsmittel abgezogen. Das Reaktionsgemisch wird über eine Normaldrucksäule getrennt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nicht absolutiert. Mit Hexan/Toluol 4:1 wird gelbes μ_3 -As₃CpMo(CO)₂ (**16**) eluiert. Danach erhält man oranges μ, η^2 -As₂Cp₂Mo₂(CO)₄ (**17**). Dann wird mit Toluol grünes μ_3 -AsCp₃Mo₃(CO)₆ (**8**) eluiert. Mit THF erhält man eine braune Fraktion, die auf einer MPLC-Säule nachgetrennt wird. Die Nachtrennung der THF-Fraktion ergibt mit CH₂Cl₂ als Laufmittel zuerst eine orange Fraktion und dann wenig braunes Zersetzungsprodukt. Die orange Spezies wurde zwar spektroskopisch untersucht, eine Strukturlösung gelang jedoch noch nicht. Ihre Diskussion soll daher an dieser Stelle nicht erfolgen. Mit CH₂Cl₂/THF 2:1 erhält man zuerst gelboranges **18**, dann oranges **19a**. Ausbeute **18**: 40 mg (2% bez. **9**); Ausbeute **19a**: 60 mg (3% bez. **9**).

7) *Thermische Umsetzung von Cp'₂Mo₂(CO)₄ mit As₄S₄; Darstellung von Cp'₂Mo₂O₃S (**19b**)*

Die Darstellung und Aufarbeitung von **19b** erfolgt analog **19a**. Ausbeute **19b**: 110 mg (5.9% bez. Cp'₂Mo₂(CO)₄).

8) *Thermische Umsetzung von Cp*₂W₂(CO)₄ (**20**) mit Tellur; Darstellung von Cp*₂W₂O₂(μ-Te)₂ (**21**)*

In 30 ml THF werden 200 mg (0.267 mmol) **20** und 210 mg (1.64 mmol) Tellur-Pulver sechs Stunden lang unter Rückfluß erhitzt (Ölbadtemperatur 90 °C). Dann wird die Reaktionslösung über ein Umkehrfritte filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird in 15 ml Toluol aufgenommen und über eine Kieselsäule (2.5/20 cm) chromatographiert. Mit Toluol wird braunes **20** eluiert. Mit Ether/Toluol folgt braunes **21**. Nach der Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Pentan erhält man rotbraune Kristalle von **21**. Ausbeute **21**: 70 mg (28% bez. **20**).

9) *Röntgenstrukturanalysen*

(a) *Röntgenstrukturanalyse von trans-Cp₂Mo₂(O)₂(μ-Se)₂ (**4**)*. Weinroter tafeliger Kristall (0.11 × 0.33 × 0.52 mm³); triklin, Raumgruppe C_i¹—P1̄ (Nr. 2), M = 511.99, a = 677.1(4), b = 680.6(5), c = 746.8(5) pm, α = 70.81(6), β = 76.90(5), γ = 85.56(6)° (22 diffraktometrisch zentrierte Reflexe, 6 < 2θ < 27°), V = 316.57 × 10⁶ pm³, Z = 1, empirische Absorptionskorrektur (ψ-scans, 9 Reflexe, 9 < 2θ < 47°), μ = 76.11 cm⁻¹, F(000) = 238, d_r = 2.68 g/cm³, Siemens-STOE AED 2, Mo-K_α-Strahlung (71.073 pm), Graphitmonochromator, ω-scans (h -12/12, k 0/12, l -14/14), Meßbereich 3 < 2θ < 80°, 4000 Reflexe, davon 2540 mit I > 2σ(I), 2471 unabhängige (I > 2.5 σ(I)). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. R = 5.4, R_w = 4.7 ((Σw(|F_o|-|F_c|)²/ΣwF_o²)^{1/2}), Restelektronendichte 1.6/-2.1 e/Å³, shift/esd(mean/max) = 0.001/0.003, GOOF = 3.43((Σw(|F_o|-|F_c|)²/(NO-NV))^{1/2}). Die Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL [24], die Atomformfaktoren wurden der Literatur entnommen [25].

(b) *Röntgenstrukturanalyse von cis-Cp₂Mo₂(O)₂(μ-Se)₂ (**5**)*. Roter säuliger Kristall (0.1 × 0.15 × 0.6 mm³), monoklin, Raumgruppe C_{2h}⁵—P2₁/c (Nr. 14), a = 794.5(3), b = 1404.6(4), c = 1229.8(4) pm, β = 108.56(3)° (32 diffraktometrisch zentrierte Reflexe, 6.1 < 2θ < 32.9°), V = 1301.02 × 10⁶ pm³, Z = 4, empirische Absorptionskorrektur (ψ-scans, 6 Reflexe, 3.5 < θ < 21.5°), μ = 74.1 cm⁻¹, F(000) = 952, d_r = 2.61 g/cm³, Siemens-STOE AED 2, Graphitmonochromator, ω-scans

(h 0/11, k 0/20, l -17/17), Meßbereich $2.5 < 2\theta < 60^\circ$, 4398 Reflexe, davon 2935 unabhängige ($I > 2.5 \sigma(I)$). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome mit dem SHELXTL-Unterprogramm HFIX [24]. $R_{\text{merge}} = 9.0$, $R = 4.2$, $R_w = 3.9$, Restelektronendichte $1.7/-1.3 \text{ e}/\text{\AA}^3$, shift/esd(mean/max) = $0.003/0.012$, GOOF = 3.17. Die Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL [24], die Atomformfaktoren wurden der Literatur entnommen [25].

(c) Röntgenstrukturanalyse von trans- $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-Se})(\mu\text{-O})$ (6). Dunkelroter nadeliger Kristall ($0.1 \times 0.17 \times 0.43 \text{ mm}^3$), triklin, Raumgruppe $C_1^1 - P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 658.5(5)$, $b = 874.0(5)$, $c = 1068.5(7) \text{ pm}$, $\alpha = 92.32(5)$, $\beta = 97.28(5)$, $\gamma = 101.08(5)^\circ$ (13 diffraktometrisch zentrierte Reflexe $4 < 2\theta < 26^\circ$), $V = 597.29 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, empirische Absorptionskorrektur (ψ -scans, 6 Reflexe, $6 < 2\theta < 38^\circ$), $\mu = 20.58 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 424$, $d_r = 2.5 \text{ g/cm}^3$, Siemens-STOE AED 2, Graphitmonochromator, ω -scans (h 0/10, k -13/13, l -16/16), Meßbereich $3 < 2\theta < 64^\circ$, 4200 Reflexe, davon 2568 mit $I > 2\sigma(I)$, 2458 unabhängige ($I > 2.5\sigma(I)$). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome mit dem SHELXTL-Unterprogramm HFIX [24]. $R_{\text{merge}} = 4.7$, $R = 4.6$, $R_w = 4.2$, Restelektronendichte $1.05/-1.16 \text{ e}/\text{\AA}^3$, shift/esd(mean/max) $0.001/0.003$, GOOF = 1.88. Die Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL [24], die Atomformfaktoren wurden der Literatur entnommen [25].

(d) Röntgenstrukturanalyse von $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-Se})_{0.8}(\mu\text{-Cl})_{1.2}$ (7). Orangeroter nadelförmiger Kristall ($0.11 \times 0.17 \times 0.3 \text{ mm}^3$), rhombisch, Raumgruppe $C_{2v}^9 - P\bar{c}2_1n$ (Nr. 33), $a = 668.9(1)$, $b = 948.2(2)$, $c = 1915.1(4) \text{ pm}$, 25 Reflexe $6 < 2\theta < 20.5^\circ$, $V = 1214.65 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, empirische Absorptionskorrektur (ψ -scans, 5 Reflexe, $6 < 2\theta < 33^\circ$), $\mu = 26.12 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 867$, $d_r = 2.47 \text{ g/cm}^3$, Syntex R3 (Data General NOVA 3), Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -scans (h 0/8, k 0/12, l 0/23), Meßbereich $3 < 2\theta < 50^\circ$, 2100 Reflexe, davon 814 mit $I > 2\sigma(I)$, 790 unabhängige ($I > 2.5 \sigma(I)$). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome mit dem SHELXTL-Unterprogramm HFIX [24]. $R = 4.3$, $R_w = 3.5$, Restelektronendichte $0.69/-1.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$, shift/esd(mean/max) $0.6/3.2$, GOOF = 1.78. Die Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL [24], die Atomformfaktoren wurden der Literatur entnommen [25].

(e) Röntgenstrukturanalyse von trans- $\text{Cp}_2\text{W}_2(\text{O})_2(\mu\text{-Se})_2$ (15). Gelber Kristall ($0.19 \times 0.23 \times 0.31 \text{ mm}^3$), monoklin, Raumgruppe $C_{2h}^5 - P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 675.6(3)$, $b = 1104.5(3)$, $c = 877.2(3) \text{ pm}$, $\beta = 100.27(3)^\circ$ (29 Reflexe $6 < 2\theta < 24.6^\circ$), $V = 644.08 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, empirische Absorptionskorrektur (ψ -scans, 7 Reflexe, $6 < 2\theta < 27^\circ$), $\mu = 238.2 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 604$, $d_r = 3.55 \text{ g/cm}^3$, Siemens-STOE AED 2, Graphitmonochromator, ω -scans (h 0/10, k 0/17, l -13/13), Meßbereich $3 < 2\theta < 65^\circ$, 2500 Reflexe, davon 1846 mit $I > 2\sigma(I)$, 1695 unabhängige ($I > 2.5\sigma(I)$). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome mit dem SHELXTL-Unterprogramm HFIX [24]. $R_{\text{merge}} = 3.5$, $R = 5.1$, $R_w = 4.7$, Restelektronendichte $3/-3.9 \text{ e}/\text{\AA}^3$, shift/esd (mean/max) $0.002/-3.9$, GOOF = 3.03. Die Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL [24], die Atomformfaktoren wurden der Literatur entnommen [25].

(f) Röntgenstrukturanalyse von cis- $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{O}_3\text{S}$ (18). Rotoranger nadeliger Kristall ($0.15 \times 0.23 \times 0.85 \text{ mm}^3$), rhombisch, Raumgruppe $D_{2h}^{16} - P\bar{c}m\bar{n}$ (Nr. 62), $a = 669.9(5)$, $b = 932.8(6)$, $c = 1897.0(1) \text{ pm}$, 25 Reflexe $8 < 2\theta < 27^\circ$, $V = 1185.4 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, empirische Absorptionskorrektur (ψ -scans, 6 Reflexe, $6.4 < 2\theta < 40.5^\circ$), $\mu = 22.2 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 776$, $d_r = 2.25 \text{ g/cm}^3$, Siemens-STOE AED 2,

Graphitmonochromator, θ/ω -scans (h 0/9, k 0/13, l 0/27), Meßbereich $3 < 2\theta < 60^\circ$, 2027 Reflexe, davon 1297 mit $I > 2\sigma(I)$, 1200 unabhängige ($I > 2.5\sigma(I)$). $R = 5.1$, $R_w = 4.5$, Restelektronendichte $1.24/-1.32 \text{ e}/\text{\AA}^3$, shift/esd(max) 0.1, GOOF = 3.51. Die Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL [24], die Atomformfaktoren wurden der Literatur entnommen [25].

(g) Röntgenstrukturanalyse von $\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{O}_3\text{S}$ (19b). Rote irreguläre Täfelchen ($0.05 \times 0.4 \times 0.5 \text{ mm}^3$), triklin, Raumgruppe $C_i^1 - P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 707.6(3)$, $b = 996.2(4)$, $c = 1036.5(4) \text{ pm}$, $\alpha = 97.52(3)$, $\beta = 94.63(3)$, $\gamma = 106.97(3)^\circ$ (25 Reflexe $8 < 2\theta < 30^\circ$), $V = 687.35 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, empirische Absorptionskorrektur (ψ -scans, 7 Reflexe, $6 < 2\theta < 42^\circ$), $\mu = 19.2 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 420$, $d_r = 2.08 \text{ g}/\text{cm}^3$, Syntex R3 (Data General NOVA 3, Graphitmonochromator, ω -scans (h 0/10, k -15/15, l -15/15), Meßbereich $3 < 2\theta < 60^\circ$, 3721 Reflexe, davon 3405 mit $I > 2\sigma(I)$, 3292 unabhängige ($I > 2.5\sigma(I)$). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome mit dem SHELXTL-Unterprogramm HFIX [24]. $R = 3.1$, $R_w = 3.0$, Restelektronendichte $0.58/-0.53 \text{ e}/\text{\AA}^3$, shift/esd(max) 0.004, GOOF = 2.55. Die Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL [24], die Atomformfaktoren wurden der Literatur entnommen [25].

(h) Röntgenstrukturanalyse von $\text{Cp}^*_2\text{W}_2\text{O}_2(\mu\text{-Te})_2$ (21). Roter tafeliger Kristall ($0.15 \times 0.15 \times 0.02 \text{ mm}^3$), triklin, Raumgruppe $C_i^1 - P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 844.3(3)$, $b = 855.4(2)$, $c = 950.4(4) \text{ pm}$, $\alpha = 92.32(5)$, $\beta = 96.75(3)$, $\gamma = 101.08(5)^\circ$ (25 Reflexe $4.6 < 2\theta < 21^\circ$), $V = 572.62 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 1$, empirische Absorptionskorrektur (ψ -scans, 6 Reflexe, $2.8 < 2\theta < 18.2^\circ$), $\mu = 127.7 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 418$, $d_r = 2.68 \text{ g}/\text{cm}^3$, Syntex R3 (Data General NOVA 3), ω -scans (h -11/11, k -11/0, l -12/12), Meßbereich $3 < 2\theta < 50^\circ$, 2200 Reflexe, davon 1771 mit $I > 2\sigma(I)$, 1622 unabhängige ($I > 2.5\sigma(I)$). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome mit dem SHELXTL-Unterprogramm HFIX [24]. $R_{\text{merge}} = 2.5$, $R = 3.5$, $R_w = 3.3$, Restelektronendichte $1.2/-0.8 \text{ e}/\text{\AA}^3$, shift/esd(mean/max) 0.03/0.34, GOOF = 1.76. Die Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL [24], die Atomformfaktoren wurden der Literatur entnommen [25].

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln.

Literatur

- (a) H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 365; (b) A. Müller, W. Jaegermann und J.H. Enemark, *Coord. Chem. Rev.*, 46 (1982) 245; (c) M. Draganjac und T.B. Rauchfuss, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 745; (d) J. Wachter, *J. Coord. Chem.*, 15 (1987) 219.
- J. Wachter, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1645.
- H. Brunner, H. Kauermann, J. Pflaansch, J. Wachter, J.H. Enemark und C.G. Young, *J. Organomet. Chem.*, 331 (1987) 45.
- D.S. Ginley, C.R. Bock und M.S. Wrighton, *Inorg. Chim. Acta*, 23 (1977) 85.
- R.A. Fischer und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) 377.
- R.D. Adams, D.M. Collins und F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1086.
- L.D. Tanner, R.C. Haltiwanger und M. Rakowski Du Bois, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 1741.
- K. Endrich, E. Guggolz, O. Serhadle, M.L. Ziegler und R.P. Korswagen, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) 323.
- L.F. Dahl, E.R. de Gil und R.D. Feltham, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1653.

- 10 L. Chan und F. Einstein, *Acta Crystallogr. Sect. A*, 25 (1969) S160.
- 11 M.A. Bush und G.A. Sein, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 611.
- 12 J. Rott, E. Guggolz, A. Rettenmeier und M.L. Ziegler, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 13.
- 13 M. Cousins und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1567.
- 14 H. Brunner, J. Wachter und H. Wintergerst, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 77.
- 15 M.A. Jennings und A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 231.
- 16 M.G.B. Drew, G.W.A. Fowes, E.M. Page und D.A. Rice, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5827.
- 17 I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 428.
- 18 M.L. Ziegler, K. Blechschmitt, B. Nuber und T. Zahn, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 159.
- 19 R.D. Adams, D.M. Collins und F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1086.
- 20 A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Auflage, Clarendon Press, Oxford, 1975, S.236.
- 21 M.M. Mickiewicz, C.L. Raston, A.H. White und S.B. Wild, *Aust. J. Chem.*, 30 (1977) 1685.
- 22 D.F. Shriver, *The manipulation of air sensitive compounds*, McGraw-Hill, New York, 1969.
- 23 Eine Abbildung der Apparatur befindet sich in: G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981, S.1807.
- 24 W. Sheldrick, *SHELXTL-Programm*, Universität Göttingen, BRD, 1983.
- 25 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. 4, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.