

## METALLORGANISCHE LEWIS-SÄUREN; METALLKOMPLEXE MIT SCHWACH KOORDINIERTEN LIGANDEN

### XI \*. ACETYLVERBRÜCKTE KATIONISCHE KOMPLEXE VON MOLYBDÄN, EISEN UND MANGAN; STRUKTUR VON $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CH}_3\text{CO})\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]^+ \text{BF}_4^-$

KARLHEINZ SÜNKEL, KLAUS SCHLOTER, WOLFGANG BECK\*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, 8000 München 2 (B.R.D)*

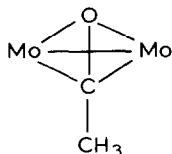
KLAUS ACKERMANN und ULRICH SCHUBERT\*

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

(Eingegangen den 20. Juli 1982)

### Summary

The highly reactive complexes  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoX}$  ( $X = \text{FBF}_3, \text{FSbF}_5$ ) react with  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoCH}_3$ ,  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeCH}_3$  or  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeCOCH}_3$  and *cis-*, *trans-*- $\text{Ph}_3\text{P}(\text{CO})_4\text{MnCH}_3$  to give  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CH}_3\text{CO})\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]^+ \text{BF}_4^-$  (I),  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}-\text{Mo}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]^+ \text{SbF}_6^-$  (II) and  $[(\text{Ph}_3\text{P})(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}-\text{Mo}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]^+ \text{BF}_4^-$  (II), respectively. The X-ray structure of I has been determined. It shows a symmetrical acetyl bridge of the type

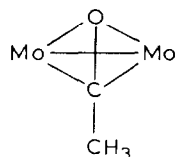


### Zusammenfassung

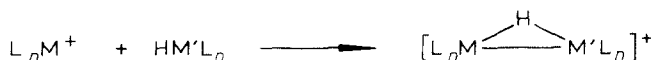
Die Tetrafluoroborato- und Hexafluoroantimonato-Komplexe  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoX}$  ( $X = \text{FBF}_3, \text{FSbF}_5$ ) setzen sich mit  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoCH}_3$ ,  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeCH}_3$  oder  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeCOCH}_3$  und *cis-*, *trans-*- $\text{Ph}_3\text{P}(\text{CO})_4\text{MnCH}_3$

\* X. Mitteilung siehe Ref. 1.

MnCOCH<sub>3</sub> zu  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-COCH}_3)\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]^+ \text{BF}_4^-$  (I),  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe} - \text{C}(\text{CH}_3)\text{O} - \text{Mo}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]^+ \text{SbF}_6^-$  (II) und  $[(\text{Ph}_3\text{P})(\text{CO})_4\text{Mn} - \text{C}(\text{CH}_3)\text{O} - \text{Mo}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]^+ \text{BF}_4^-$  (III) um. Die Röntgenstrukturanalyse von I zeigt eine symmetrische Acetylbrücke des Typs



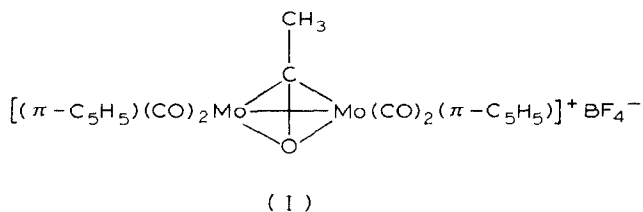
Durch Umsetzung der hochreaktiven Tetrafluoroboratkomplexe  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{-MFBF}_3$  (M = Mo, W) mit Hydrido-Komplexen lassen sich gezielt hydridverbrückte Verbindungen darstellen [2,3]. Allgemein sind solche Komplexe aus Metallhydriden und Metall-Komplexen mit schwach koordinierten anionischen (z.B.  $\text{BF}_4^-$  [2,3],  $\text{PF}_6^-$  [3]) oder Neutral-Liganden [4] zugänglich. Diese Reaktionen lassen sich als Lewis-Säure-Base-Reaktionen auffassen [4]:



koordinativ und  
elektronisch unge-  
sättigtes Kation

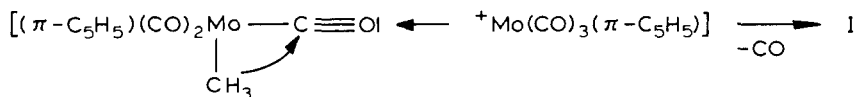
Nach dem gleichen Prinzip werden auch halogenid- und pseudohalogenidverbrückte Komplexe erhalten [5].

Entsprechend diesem Schema versuchten wir durch Umsetzung der  $\text{BF}_4^-$ - bzw.  $\text{SbF}_6^-$ -Komplexe  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoX}$  (X =  $\text{FBF}_3$ ,  $\text{FSbF}_5$ ) mit verschiedenen Metallalkyl-Verbindungen methylverbrückte Komplexe darzustellen [6]. Bei der Reaktion von  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$  mit  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoCH}_3$  entsteht jedoch der symmetrisch acetylverbrückte Komplex I



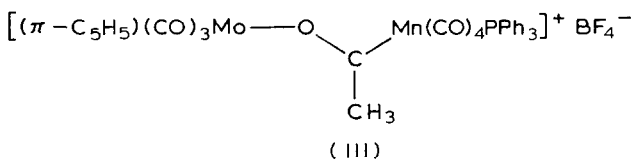
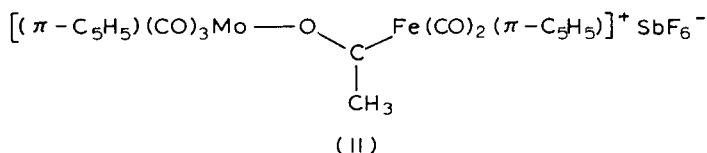
Die Struktur dieser Verbindung mit einer  $\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CH}_3\text{CO}$ -Gruppe wurde röntgenographisch gesichert (vgl. unten). LaCroce und Cutler konnten I vor kurzem auf die gleiche Weise als  $\text{PF}_6^-$ -Salz erhalten und aufgrund spektroskopischer Daten die richtige Struktur ableiten [7]. Da I in Lösung scharfe  $^1\text{H-NMR}$ -Signale zeigt, ist es diamagnetisch. Daher muss in I eine Mo-Mo-Wechselwirkung vorliegen. Bei unseren Reaktionen erhielten wir keinen Hinweis auf die Bildung eines  $\mu$ -Acetyl-Komplexes  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo} - \text{C}(\text{CH}_3)\text{O} - \text{Mo}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]^+$  [7]. I entsteht auch direkt aus der Reaktion von  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoCH}_3$  mit  $\text{Ph}_3\text{CBF}_4$ , wobei man annehmen muss, dass sich zunächst durch Methylabstraktion das Kation  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}]^+$  bildet, welches dann mit  $\text{BF}_4^-$  reagiert.

$C_5H_5)(CO)_3Mo^+$  " bildet, das sich mit weiterem Methyl-Komplex zu I umsetzt. Die Bildung von I lässt sich leicht verstehen; durch elektrophilen Angriff der Lewis-Säure  $(\pi-C_5H_5)(CO)_3Mo^+$  am Sauerstoffatom eines CO-Liganden wird die Methyl-



wanderung zum nun "positivierten" C-Atom des CO-Liganden erleichtert. Über die Aktivierung der Methylwanderung in Carbonyl-Komplexen durch Lewissäuren wurde schon früher berichtet [8].

Die  $\eta^1$ -acetylverbrückten Komplexe II und III entstehen bei der Umsetzung von  $(\pi-C_5H_5)(CO)_3MoX$  ( $X = FBF_3, FSbF_5$ ) mit  $(\pi-C_5H_5)(CO)_2FeCH_3$  oder  $(\pi-C_5H_5)(CO)_2FeCOCH_3$  bzw. *cis*-, *trans*-( $Ph_3P$ )( $CO$ ) $_4MnCOCH_3$ .



Die Struktur von II, das vor kurzem als  $PF_6^-$ -Salz erhalten wurde [7], konnte inzwischen durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden [9].

Charakteristische IR- und NMR-Daten von I-III sind in Tab. 1 zusammengefasst. Die CO-Bande der Acylbrücke von II und III liegt, wie zu erwarten, bei sehr kleinen Wellenzahlen ( $\sim 1480 \text{ cm}^{-1}$ ). Für I wurde keine charakteristische CO-Absorption der Acylbrücke im IR-Spektrum gefunden. Verschiedene  $\eta^1$ -acetylverbrückte Komplexe wurden bereits früher beschrieben [10]. Eine Acylbrücke wie in I konnte

TABELLE 1  
SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER KOMPLEXE I-III

Verbindung	IR		$^1H$ -NMR (in $CD_2Cl_2$ )	
	$\nu(CO)$ ( $cm^{-1}$ )	$\nu(C=O)$ ( $cm^{-1}$ )	$\delta(C_5H_5)$ (ppm)	$\delta(CH_3CO)$ (ppm)
I	2080s, 2060vs, 2040vs, 2020vs, 1995vs, 1940vs, 1875s (in KBr)		5.88	2.96
II	2063vs, 2049vs, 1992vs, 1970vs (in Nujol)	1480	6.03, 5.03	2.52
III	2086m, 2062s, 1968vs (in Nujol)	1483	6.04, 5.69 ( $-60^\circ C$ )	2.67, 2.38 ( $-60^\circ C$ )

bisher nur an einem formyl-verbrückten Komplex strukturell gesichert werden [11].

Über die Ergebnisse der Umsetzungen von  $(\text{CO})_5\text{M}-\text{CH}_3$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) mit  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoBF}_3$  sowie über die Röntgenstrukturanalyse von II wird an anderer Stelle berichtet.

### Beschreibung der Struktur von I

Die asymmetrische Einheit von I enthält zwei symmetrie-unabhängige Moleküle, deren Strukturparameter jedoch keine signifikanten Unterschiede aufweisen (Tab. 3).

In I werden zwei  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}$ -Einheiten jeweils "side-on" durch einen Acetyl-Liganden überbrückt, der symmetrisch zwischen beiden Metallkomplex-Fragmenten lokalisiert ist. Die Abstände der Mo-Atome zu den Brücken-Sauerstoffatomen (Mittel 213(1) pm) sind nur wenig länger als zu den Brücken-Kohlenstoffatomen (Mittel 209(2) pm); es liegt also echte  $\eta^2$ -Koordination an beide Übergangsmetalle vor. Das zentrale  $\text{Mo}_2\text{CO}$ -Fragment ist längs der C–O-Achse gefaltet; die beiden MoCO-Ebenen schliessen einen Winkel von  $86.7^\circ$  ein, die beiden Mo-Atome nähern sich auf 291.0 pm.

In dem zu I isoelektronischen Komplex  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^2\text{-CNPh})\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$  [12] wurde eine nicht symmetrisch angeordnete  $\sigma$ - $\pi$ -Isocyanidbrücke zwischen den beiden Mo-Atomen gefunden, wobei der Mo–Mo-Abstand mit 323.5 pm grösser ist als in I.

Durch die Koordination an die Metalle sollte sich der C–O-Abstand der Acyl-Einheit verlängern. Obwohl wegen der hohen Standardabweichungen eine detailliertere Diskussion nicht sinnvoll ist, zeigt sich jedoch, dass eine starke Aufweitung, wie sie mit 150(1)pm im analog gebauten Formyl-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{TaCl}_2]_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-CHO})$  [11] beobachtet wird, in I bei weitem nicht erreicht wird. Jedes der beiden  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}$ -Fragmente besitzt die in pseudooktaedrischen Komplexen der Art  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{ML}$  ( $\text{M} = \text{Übergangsmetall}$ ) zu erwartende Geometrie. Das in diesen Komplexen auf L gerichtete Orbital zeigt bei I etwa ins Zentrum des jeweiligen (Nachbar-)Mo,C,O-Dreiecks. Die rotamere Einstellung des Acyl-Liganden relativ zu den  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}$ -Resten ist dagegen in den beiden Molekülhälften von I verschieden (s. Fig. 1). Während an Mo(2) (analog an Mo(3)) die Winkel Mo(1)–Mo(2)–C(CO) bzw. C(10)(O(10))–Mo(2)–C(CO) symmetrisch und der Schwerpunkt des  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Rings und Mo(1) ungefähr transständig zueinander sind, ist der  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}$ -Rest mit Mo(1) als Zentralatom relativ zum Acyl-Liganden so gedreht, dass die beiden C(10)–Mo(1)–C(CO)-Winkel ungefähr gleich werden und der Schwerpunkt des  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Ringes ungefähr *trans* zu C(10) ist. Im Formyl-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{TaCl}_2]_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-CHO})$  [11] findet sich eine vollkommen äquivalente Anordnung der  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_2$ -Einheiten relativ zum Formyl-Liganden (mit dem Unterschied, dass die Positionen von Kohlenstoff und Sauerstoff gegenüber I vertauscht sind). MO-Rechnungen haben gezeigt [13], dass  $\pi$ -Orbitale von "single-faced"-Acceptor-Liganden mit den Metallorbitalen von  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{M}$ -Fragmenten am besten überlappen können, wenn sie auf der Spiegelebene des  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{M}$ -Fragmentes senkrecht sehen. Der Energieunterschied zu anderen Stellungen ist jedoch klein genug, um z.B. durch sterische Erfordernisse überwunden werden zu können (vgl. [14]). Man kann davon ausgehen, dass in I eine relative Verdrehung der beiden  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}$ -Einheiten

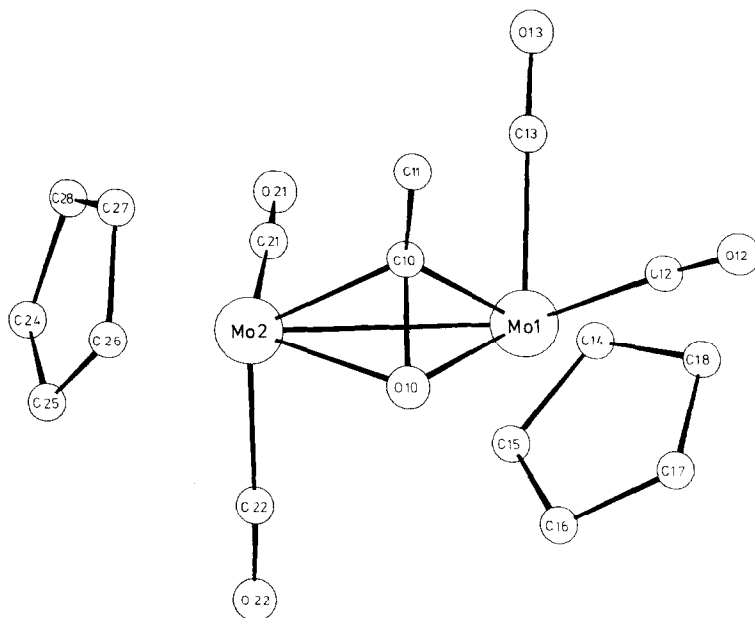


Fig. 1. Röntgestrukturanalyse von Komplex I.

gegeneinander einer Verminderung sterischer Wechselwirkungen zwischen beiden Metallkomplex-Fragmenten dient.

## Experimenteller Teil

Für die Handhabung der empfindlichen metallorganischen Lewisäuren verweisen wir auf frühere Arbeiten [2].  $(C_5H_5)Mo(CO)_3CH_3$  [15a],  $(C_5H_5)Fe(CO)_2CH_3$  [15b],  $(C_5H_5)Fe(CO)_2COCH_3$  [16] und  $(Ph_3P)(CO)_4MnCOCH_3$  [17] wurden nach Literaturangaben erhalten.

Für die IR-Messungen stand ein Perkin-Elmer-Gerät Modell 325, für die  $^1H$ -NMR-Spektren ein JEOL FX-90-NMR-Gerät zur Verfügung.

### $\mu_2$ - $\eta^2$ -Acetyl-(tetracarbonyl)(di- $\pi$ -cyclopentadienyl)dimolybdäntetrafluoroborat (I)

Umsetzung von  $(\pi-C_5H_5)(CO)_3MoCH_3$  mit  $Ph_3CBF_4$ . 0.26 g (0.79 mmol)  $Ph_3CBF_4$  werden in 10 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst und bei  $-27^\circ C$  mit 0.23 g (0.88 mmol)  $(\pi-C_5H_5)(CO)_3MoCH_3$  versetzt. Innerhalb von 7 h wird auf  $+5^\circ C$  gebracht und 6 d bei dieser Temperatur gehalten. Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt und nach dem Trocknen IR-spektroskopisch als  $[(\pi-C_5H_5)Mo(CO)_4]^+ BF_4^-$  identifiziert. Die Reaktionslösung wird 14 d bei Raumtemperatur gerührt, vom entstandenen Niederschlag abdekantiert und auf 20 ml  $Et_2O$  gegossen. Der gelbe Niederschlag wird durch Zentrifugieren isoliert und 2 h im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Umsetzung von  $(\pi-C_5H_5)(CO)_3MoFBF_3$  mit  $(\pi-C_5H_5)(CO)_3MoCH_3$ . Etwa 0.36 g (1.1 mmol)  $(\pi-C_5H_5)(CO)_3MoFBF_3$  in 10 ml  $CH_2Cl_2$  werden bei  $-30^\circ C$  mit 0.39 g

(1.5 mmol)  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_3\text{MoCH}_3$  versetzt und innerhalb von 18 h auf Raumtemperatur gebracht. Durch Zugabe von 25 ml Hexan lässt sich ein orangefarbener Niederschlag fällen, der durch Abdekantieren von der überstehenden Lösung getrennt wird. Es werden 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugegeben. Nach einstündigem Rühren wird die Lösung vom Rückstand abpipettiert und mit Hexan versetzt, bis eine Trübung auftritt. Nach 2 d im Kühlschrank wird der entstandene rote Niederschlag mit der  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -unlöslichen Fraktion vereinigt und im Hochvakuum 3.5 h getrocknet. Aus der  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan-Lösung scheiden sich nach mehreren Wochen bei Raumtemperatur rote Kristalle ab, die für die Röntgenstrukturanalyse verwendet werden. (Gef.: C, 33.1; H, 2.41;  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{BF}_4\text{Mo}_2\text{O}_5$  ber.: C, 34.1; H, 2.32%. Molmasse 563.95)

*$\mu$ -Acetyl-O-(tricarbonylcyclopentadienylmolybdän)-C-(dicarbonyl-cyclopentadienyleisen) hexafluoroantimonat (II)*

(a) 0.40 g (1.82 mmol) Acetyldicarbonylcyclopentadienyleisen und 0.83 g (1.73 mmol)  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_3\text{MoFSbF}_5$  werden in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-25^\circ\text{C}$  gelöst. Es tritt sofort Rotfärbung ein und ein Niederschlag fällt aus, der nach 90 min isoliert wird. Nach dem Waschen mit zweimal 10 ml Ether wird 5.5 h im Hochvakuum getrocknet. Die vereinigten Waschflüssigkeiten werden zur Reaktionslösung gegeben. Der nach 15 h bei  $-78^\circ\text{C}$  entstehende, kristalline, dunkelrote Niederschlag wird isoliert und 4 h im Hochvakuum getrocknet, wobei ein gelbes Produkt absublimiert.

Aus einer Lösung von II in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  fallen nach einigen Tagen rote Kristalle aus, die für eine Röntgenstrukturanalyse verwendet werden. (Gef.: C, 31.2; H, 2.15;  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{FeMoO}_6\text{Sb}$  ber.: C, 29.1; H, 1.87. Molmasse 700.81)

(b) 0.48 g (1.0 mmol)  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_3\text{MoFSbF}_5$  werden in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30^\circ\text{C}$  mit 0.21 g (1.1 mmol)  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2\text{FeCH}_3$  versetzt und innerhalb 24 h auf Raumtemperatur gebracht und 2 d bei dieser Temperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag, der  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_3\text{Fe}]^+ \text{SbF}_6^-$ ,  $\{[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_3\text{Mo}]_2(\mu\text{-H})\}^+ \text{SbF}_6^-$  und eine weitere unbekannt Verbindung enthält, wird abgetrennt. Zur Reaktionslösung werden 30 ml n-Hexan gegeben und auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt. Der dabei entstehende Niederschlag (II) wird nach 40 min isoliert und 30 min im Hochvakuum getrocknet. Die verbleibende Reaktionslösung enthält ein Gemisch aus  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_3\text{MoCH}_3$  und  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2\text{FeCOCH}_3$ .

*$\mu$ -Acetyl-O-(tricarbonylcyclopentadienylmolybdän)-C-(tetracarbonyltriphenylphosphanmangan) tetrafluoroborat (III)*

Etwa 0.30 g (0.9 mmol)  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$  in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden bei  $-35^\circ\text{C}$  mit 0.45 g (0.95 mmol) Acetyltetracarbonyltriphenylphosphanmangan versetzt. Nach einigen Minuten tritt Verfärbung nach orangebraun ein. Die Reaktionslösung wird nach 2 h mit 15 ml Hexan versetzt. Das nach 15 h bei  $-78^\circ\text{C}$  entstandene Öl wird isoliert, mit 20 ml Hexan nach 3 h bei  $-35$  bis  $-15^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gebracht und 2.5 h im Hochvakuum getrocknet. (Gef.: C, 46.8; H, 2.90;  $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{BF}_4\text{MnMoO}_8\text{P}$  ber.: C, 47.8; H, 2.88%. Molmasse 804.17)

*Röntgenstrukturanalyse von I*

Triklin,  $a$  1006.3(4),  $b$  = 1364.7(6),  $c$  = 1514.7(5) pm,  $\alpha$  96.20(3),  $\beta$  87.45(3),  $\gamma$  115.46(3)°,  $V$  1867 × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z$  = 4,  $d(\text{ber.})$  2.00 g cm<sup>-3</sup>,  $d(\text{exp.})$  2.0 g cm<sup>-3</sup>. Auf einem Vierkreisdiffraktometer Syntex P2<sub>1</sub> wurden 5858 unabhängige Reflexe ( $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ ) gemessen (Mo- $K_\alpha$ , Graphit-Monochromator,  $\lambda$  71.069 pm).

TABELLE 2

ATOMPARAMETER VON I. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert:  $T = \exp[-1/4(h^2a^{*2}B_{11} + k^2b^{*2}B_{22} + l^2c^{*2}B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2klb^*c^*B_{23})]$ ; ( $B_{ij}$  in  $10^4 \text{ pm}^2$ )

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{iso}}$
Mo(1)	-0.4335(1)	-0.2933(1)	-0.3880(1)	
Mo(2)	-0.7290(1)	-0.4202(1)	-0.3240(1)	
Mo(3)	-0.7089(1)	0.0854(1)	-0.2032(1)	
Mo(4)	-0.4261(1)	0.2112(1)	-0.1150(1)	
O(10)	-0.548(1)	-0.459(1)	-0.358(1)	0.4(2)
C(10)	-0.519(2)	-0.389(1)	-0.283(1)	7.7(3)
C(12)	-0.241(3)	-0.302(2)	-0.346(2)	13.1(7)
O(12)	-0.141(2)	-0.306(1)	-0.331(1)	3.3(3)
C(13)	-0.384(2)	-0.172(2)	-0.287(1)	10.0(5)
O(13)	-0.355(2)	-0.104(1)	-0.233(1)	3.8(3)
C(14)	-0.401(2)	-0.153(1)	-0.471(1)	9.1(4)
C(15)	-0.518(2)	-0.242(1)	-0.511(1)	8.6(4)
C(16)	-0.471(2)	-0.318(2)	-0.542(1)	11.3(5)
C(17)	-0.320(2)	-0.279(2)	-0.522(1)	9.9(5)
C(18)	-0.273(2)	-0.173(1)	-0.482(1)	9.4(4)
C(11)	-0.464(2)	-0.412(2)	-0.198(1)	10.2(5)
C(21)	-0.709(2)	-0.267(2)	-0.320(1)	11.4(5)
O(21)	-0.709(2)	-0.183(1)	-0.316(1)	3.4(3)
C(22)	-0.789(2)	-0.444(1)	-0.456(1)	9.4(4)
O(22)	-0.825(2)	-0.465(1)	-0.525(1)	3.5(3)
C(24)	-0.975(2)	-0.472(1)	-0.283(1)	9.0(4)
C(25)	-0.959(2)	-0.568(1)	-0.309(1)	8.5(4)
C(26)	-0.855(2)	-0.575(2)	-0.256(1)	11.4(5)
C(27)	-0.816(2)	-0.488(2)	-0.187(1)	10.6(5)
C(28)	-0.886(2)	-0.424(2)	-0.206(1)	10.7(5)
O(30)	-0.567(1)	0.042(1)	-0.130(1)	0.5(2)
C(30)	-0.632(2)	0.093(1)	-0.075(1)	7.6(3)
C(32)	-0.628(2)	0.235(1)	-0.232(1)	8.5(4)
O(32)	-0.595(1)	0.323(1)	-0.256(1)	1.8(2)
C(33)	-0.599(2)	0.057(2)	-0.314(1)	9.8(4)
O(33)	-0.543(1)	0.035(1)	-0.374(1)	1.8(2)
C(34)	-0.943(2)	-0.060(2)	-0.172(1)	10.0(5)
C(35)	-0.922(2)	-0.053(2)	-0.272(1)	10.9(5)
C(36)	-0.916(2)	0.055(1)	-0.285(1)	8.9(4)
C(37)	-0.923(2)	0.113(1)	-0.205(1)	9.5(4)
C(38)	-0.939(2)	0.037(2)	-0.136(1)	4.3(4)
C(31)	-0.704(2)	0.051(2)	0.009(1)	9.8(4)
C(41)	-0.385(2)	0.200(1)	0.012(1)	9.6(4)
O(41)	-0.357(2)	0.198(1)	0.084(1)	2.6(3)
C(42)	-0.495(2)	0.322(1)	-0.058(1)	3.5(3)
O(42)	-0.526(2)	0.389(1)	-0.029(1)	3.0(3)
C(44)	-0.252(2)	0.199(1)	-0.223(1)	9.0(4)
C(45)	-0.301(2)	0.269(1)	-0.252(1)	8.5(4)
C(46)	-0.264(2)	0.361(1)	-0.182(1)	9.2(4)
C(47)	-0.189(2)	0.343(1)	-0.114(1)	8.8(4)
C(48)	-0.182(2)	0.241(1)	-0.141(1)	9.2(4)
F(11)	0.004(2)	0.800(2)	0.397(1)	
F(12)	0.098(2)	0.911(2)	0.527(1)	
F(13)	0.235(3)	0.835(4)	0.446(2)	
F(14)	0.058(7)	0.746(3)	0.503(3)	
B(1)	0.114(4)	0.846(3)	0.471(3)	17.0(11)

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{iso}}$
F(21)	0.963(2)	0.252(2)	0.049(1)	
F(22)	1.143(3)	0.326(3)	-0.055(2)	
F(23)	1.181(3)	0.248(2)	0.058(2)	
F(24)	1.171(3)	0.398(3)	0.095(3)	
B(2)	1.123(5)	0.312(4)	0.032(3)	22.0(16)
H(14)	-0.3959	-0.0879	-0.4342	5.0
H(15)	-0.6180	-0.2459	-0.5194	5.0
H(16)	-0.5202	-0.3809	-0.5848	5.0
H(17)	-0.2546	-0.3201	-0.5225	5.0
H(18)	-0.1648	-0.1097	-0.4704	5.0
H(24)	-1.0444	-0.4542	-0.3071	5.0
H(25)	-1.0104	-0.6222	-0.3578	5.0
H(26)	-0.7982	-0.6166	-0.2528	5.0
H(27)	-0.7407	-0.4656	-0.1317	5.0
H(28)	-0.8802	-0.3529	-0.1621	5.0
H(34)	-0.9557	-0.1202	-0.1404	5.0
H(35)	-0.9242	-0.1127	-0.3062	5.0
H(36)	-0.0945	0.0793	-0.3426	5.0
H(37)	-0.9195	0.1882	-0.1844	5.0
H(38)	-0.9518	0.0499	-0.0685	5.0
H(44)	-0.2732	0.1210	-0.2482	5.0
H(45)	-0.3503	0.2644	-0.3173	5.0
H(46)	-0.2935	0.4251	-0.1842	5.0
H(47)	-0.1396	0.3973	-0.0586	5.0
H(48)	-0.1291	0.2091	-0.1066	5.0

Atom	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Mo(1)	2.61(5)	2.44(5)	2.90(6)	1.11(4)	0.31(4)	0.37(4)
Mo(2)	2.55(5)	2.39(5)	2.82(6)	0.91(4)	0.21(4)	0.37(4)
Mo(3)	2.31(5)	2.46(5)	2.81(5)	1.03(4)	0.36(4)	0.27(4)
Mo(4)	2.36(5)	2.61(5)	2.59(5)	0.93(4)	0.43(4)	0.27(4)
F(11)	3.4(9)	4.6(10)	4.9(10)	3.4(8)	-2.8(8)	-1.9(8)
F(12)	5.5(11)	4.7(10)	1.2(7)	2.1(9)	1.2(7)	-2.1(7)
F(13)	5.5(14)	26.7(45)	5.2(14)	12.0(24)	0.0(11)	-2.9(19)
F(14)	28.7(61)	4.1(15)	10.7(28)	4.8(24)	-12.0(36)	0.3(15)
F(21)	0.2(5)	7.8(13)	3.2(8)	-0.2(7)	-0.8(5)	2.2(9)
F(22)	3.5(10)	11.5(21)	3.4(10)	2.7(12)	1.4(8)	3.7(12)
F(23)	4.6(11)	4.2(11)	9.3(17)	3.3(10)	-0.2(11)	1.5(11)
F(24)	6.3(15)	7.8(18)	13.3(26)	4.4(14)	-6.4(17)	-9.2(20)

Die Messdaten wurden Lorentz-, Polarisations- und einer empirischen Absorptions-Korrektur unterworfen. Die Schweratome wurden durch MULTAN (Syntex XTL), die übrigen Nicht-Wasserstoffatome durch Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert. Die Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet. Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix mit teilweise anisotropen, teilweise isotropen Temperatur-



TABELLE 3

AUSGEWÄHLTE ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL ( $^{\circ}$ ) IN I (Entsprechende Werte aus beiden unabhängigen Molekülen sind einander gegenübergestellt. M(1)–(4) repräsentiert die Schwerpunkte der  $C_5H_5$ -Ringe)

Mo(1)–Mo(2)	290.8(2)	Mo(3)–Mo(4)	291.(2)
Mo(1)–C(10)	208.2(15)	Mo(3)–C(30)	209.1(16)
Mo(1)–O(10)	214.3(10)	Mo(3)–O(30)	214.2(12)
Mo(1)–C(12)	212(3)	Mo(3)–C(32)	194(2)
Mo(1)–C(13)	204(2)	Mo(3)–C(33)	206(2)
Mo(2)–C(10)	208.1(18)	Mo(4)–C(30)	211.7(16)
Mo(2)–O(10)	213.2(12)	Mo(4)–O(30)	211.8(10)
Mo(2)–C(21)	201(2)	Mo(4)–C(41)	203(2)
Mo(2)–C(22)	207(2)	Mo(4)–C(42)	201(2)
C(10)–O(10)	136(2)	C(30)–O(30)	136(2)
C(10)–C(11)	153(3)	C(30)–C(31)	150(2)
Mo(1)–M(1)	200	Mo(3)–M(3)	200
Mo(2)–M(2)	199	Mo(4)–M(4)	201
Mo(2)–Mo(1)–C(10)	45.7(5)	Mo(3)–Mo(4)–C(30)	47.3(3)
Mo(2)–Mo(1)–O(10)	47.0(3)	Mo(3)–Mo(4)–O(30)	45.9(4)
Mo(2)–Mo(1)–C(12)	124.6(7)	Mo(3)–Mo(4)–C(41)	124.1(6)
Mo(2)–Mo(1)–C(13)	94.3(6)	Mo(3)–Mo(4)–C(42)	91.3(5)
Mo(2)–Mo(1)–M(1)	122.3	Mo(3)–Mo(4)–M(4)	122.6
M(1)–Mo(1)–C(10)	165.0	M(4)–Mo(4)–C(30)	161.4
C(10)–Mo(1)–C(12)	79.8(8)	C(30)–Mo(4)–C(41)	78.3(7)
C(10)–Mo(1)–C(13)	81.3(7)	C(30)–Mo(4)–C(42)	85.1(7)
O(10)–Mo(1)–C(12)	85.9(8)	O(30)–Mo(4)–C(41)	90.3(6)
O(10)–Mo(1)–C(13)	118.8(6)	O(30)–Mo(4)–C(42)	121.9(6)
C(12)–Mo(1)–C(13)	84.1(9)	C(41)–Mo(4)–C(42)	83.0(8)
Mo(1)–Mo(2)–C(10)	47.3(3)	Mo(4)–Mo(3)–C(30)	46.6(4)
Mo(1)–Mo(2)–O(10)	45.7(5)	Mo(4)–Mo(3)–O(30)	46.6(3)
Mo(1)–Mo(2)–C(21)	74.6(7)	Mo(4)–Mo(3)–C(32)	70.2(5)
Mo(1)–Mo(2)–C(22)	84.7(5)	Mo(4)–Mo(3)–C(33)	98.0(6)
Mo(1)–Mo(2)–M(2)	163.0	Mo(4)–Mo(3)–M(3)	155.0
M(2)–Mo(2)–C(10)	117.8	M(3)–Mo(3)–C(30)	114.1
C(10)–Mo(2)–C(21)	99.9(8)	C(30)–Mo(3)–C(32)	105.3(7)
C(10)–Mo(2)–C(22)	123.0(7)	C(30)–Mo(3)–C(33)	121.3(7)
O(10)–Mo(2)–C(21)	121.7(7)	O(30)–Mo(3)–C(32)	116.2(6)
O(10)–Mo(2)–C(22)	90.6(6)	O(30)–Mo(3)–C(33)	85.5(6)
C(21)–Mo(2)–C(22)	88.9(9)	C(32)–Mo(3)–C(33)	86.1(8)
O(10)–C(10)–C(11)	121.4(14)	O(30)–C(30)–C(31)	121.9(14)
Mo(1)–C(10)–Mo(2)	88.6(6)	Mo(3)–C(30)–Mo(4)	87.6(6)
Mo(1)–O(10)–Mo(2)	85.7(4)	Mo(3)–O(30)–Mo(4)	86.2(4)

faktoren (Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert; Atomformfaktoren für ungeladene Atome lt. International Tables) konvergierte gegen  $R = 0.093$  und  $R_w = 0.111$  für 4887 Strukturfaktoren ( $F_0 \geq 5\sigma$ ). Die Atomparameter sind in Tab. 2, ausgewählte Abstände und Winkel in Tab. 3 wiedergegeben.

### Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die Förderung unserer Arbeiten.

## Literatur

- 1 X. Mitteilung: W. Beck, K. Raab, U. Nagel und M. Steimann, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 W. Beck und K. Schloter, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1214.
- 3 B.W. Hames und P. Legzdins, *Organometallics*, 1 (1982) 116.
- 4 L.M. Venanzi, *Coord. Chem. Rev.*, 43 (1982) 251.
- 5 (a) B. Olgemöller und W. Beck, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 2360; (b) R. Usón, J. Forniés, P. Espinet, R. Navarro und M.A. Usón, *Inorg. Chim. Acta*, 33 (1979) L 103; (c) G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews und G.M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B*, Im Druck.
- 6 Bei der Umsetzung von  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$  mit  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$  wurde zunächst ein methylverbrückter Komplex angenommen: W. Beck, K. Schloter und H. Ernst, abstracts IX. Internat. Conference on Organometallic Chemistry, C 53, September 1979. Dijon.
- 7 S.J. LaCroce und A.R. Cutler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 2312.
- 8 S.B. Butts, S.H. Strauss, E.M. Holt, R.E. Stimson, N.W. Alcock und D.F. Shriver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5093; J.P. Collman, R. Finke, J.N. Cawse und J.I. Brauman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4766.
- 9 U. Nagel, K. Sünkel und W. Beck, unveröffentlicht.
- 10 Vgl., z.B. E.O. Fischer und V. Kiener, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 215; A. Mayr, Y.C. Lin, N.M. Boag und H.D. Kaesz, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 1704; G. Erker, K. Kropp, C. Krüger und An-Pei Chiang, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2447 und dort zit. Lit.
- 11 M.R. Churchill und H.J. Wasserman, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 226.
- 12 R.D. Adams, D.A. Katahira und Li-Wu Yang, *Organometallics*, 1 (1982) 231.
- 13 B.E.R. Schilling, R. Hoffmann und D.L. Lichtenberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 585.
- 14 U. Schubert, *Organometallics*, 1 (1982) 1085.
- 15 R.B. King, *Organometallic Syntheses*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1965 (a) S. 145; (b) S. 151.
- 16 R.B. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1918.
- 17 K. Noack, U. Ruch und F. Calderazzo, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 345.