

Übergangsmetall–Fulven-Komplexe

XXXII *. Heteronukleare Zweikernkomplexe des Azulens

Susanne Töpfke und Ulrich Behrens*

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

(Eingegangen den 3. Juni 1987)

Abstract

The molecular structure of the dinuclear complex $[(\eta^6\text{-benzene})\text{Mo}(\overline{\mu\text{-}\eta^6:\eta^4\text{-azulene}})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ was determined by an X-ray diffraction study. The reaction of $[(\eta^6\text{-azulene})(\eta^6\text{-benzene})\text{Mo}]$ with $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ gives the salt $[(\eta^6\text{-benzene})\text{Mo}(\overline{\mu\text{-}\eta^6:\eta^4\text{-azulene}})\text{Rh}(\text{CO})_2]^+[\text{RhCl}_2(\text{CO})_2]^-$, the structure of which was also characterized by X-ray crystallography. The cation of this salt can also be synthesized from $[(\eta^6\text{-azulene})(\eta^6\text{-benzene})\text{Mo}]$ and $[\text{Rh}(\text{CO})_2]^+$. The fluxionality of the cation was studied by temperature-dependent $^1\text{H-NMR}$ measurements. The complex $[(\eta^6\text{-azulene})(\eta^6\text{-benzene})\text{Mo}]$ reacts with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ to give the dinuclear complex $[(\eta^6\text{-benzene})\text{Mo}(\overline{\mu\text{-}\eta^5:\eta^3\text{-azulene}})\text{Fe}(\text{CO})_3]$, as confirmed by X-ray diffraction.

Zusammenfassung

Die Molekülstruktur des zweikernigen Komplexes $[(\eta^6\text{-Benzol})\text{Mo}(\overline{\mu\text{-}\eta^6:\eta^4\text{-Azulen}})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ wurde röntgenographisch bestimmt. Die Reaktion von $[(\eta^6\text{-Azulen})(\eta^6\text{-benzol})\text{Mo}]$ mit $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ gibt das Salz $[(\eta^6\text{-Benzol})\text{Mo}(\overline{\mu\text{-}\eta^6:\eta^4\text{-Azulen}})\text{Rh}(\text{CO})_2]^+[\text{RhCl}_2(\text{CO})_2]^-$, dessen Struktur ebenfalls röntgenographisch bestimmt wurde. Das Kation dieses Salzes kann auch aus $[(\eta^6\text{-Azulen})(\eta^6\text{-benzol})\text{Mo}]$ und $[\text{Rh}(\text{CO})_2]^+$ synthetisiert werden. Das fluktuierende Verhalten des Kations wurde mittels temperaturabhängiger $^1\text{H-NMR}$ -Messungen untersucht. Der Komplex $[(\eta^6\text{-Azulen})(\eta^6\text{-benzol})\text{Mo}]$ reagiert mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zum zweikernigen Komplex $[(\eta^6\text{-Benzol})\text{Mo}(\overline{\mu\text{-}\eta^5:\eta^3\text{-Azulen}})\text{Fe}(\text{CO})_3]$, was röntgenographisch bestätigt wurde.

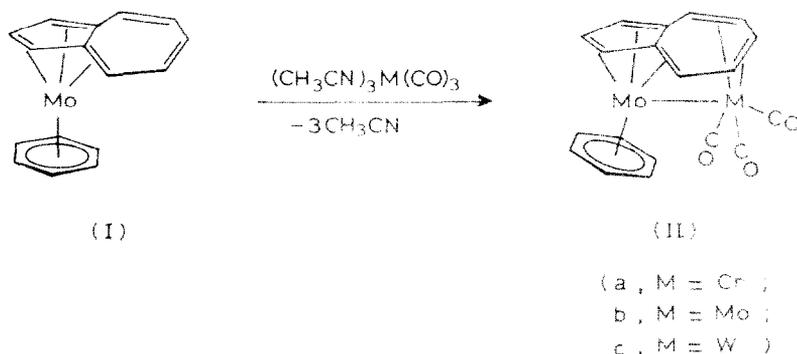
Einleitung

Vor kurzem beschrieben wir den einkernigen Azulen-Molybdän-Komplex I, in dem eine neuartige η^6 -Koordination des Azulens vorliegt [2]. Das Azulen(benzol)-

* XXXI. Mitteilung siehe Ref. 1.

molybdän I entsteht bei der Umsetzung von Dibenzolmolybdän mit Azulen. Metall-Ligand-Fragmente des Typs $M(\text{CO})_3$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) lassen sich an I unter Bildung von zweikernigen Komplexen II addieren [2].

In der vorliegenden Arbeit werden die Röntgenstrukturbestimmung der Molybdän-Chrom-Verbindung IIa sowie die Reaktionen des Azulen(benzol)molybdäns I mit $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2]^+$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ beschrieben.



Röntgenstrukturanalyse von $[(\eta^6\text{-Benzol})\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^4\text{-azulen})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (IIa) [25*]

Für die Strukturbestimmung geeignete Kristalle wurden erhalten, indem eine Lösung der Verbindung in Toluol/Hexan (1/1) langsam auf -30°C abgekühlt wurde.

Kristalldaten: $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{CrMoO}_3$; Kristallgrösse $0.4 \times 0.3 \times 0.1$ mm. Triklin, $P\bar{1}$, a 693.2(1), b 893.8(1), c 1361.3(2) pm, α 107.79(1), β 91.13(1), γ 101.33(1) $^\circ$, V 784.6(2) $\times 10^6$ pm 3 , $Z = 2$, $d(\text{ber.})$ 1.85 g cm $^{-3}$, lin. Absorptionskoeff. μ 13.9 cm $^{-1}$.

Auf einem Vierkreis-Einkristalldiffraktometer wurden 4983 unabhängige, signifikante Reflexe ($F > 4\sigma_f$; Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, θ , 2θ -Scan) im Bereich $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$ gemessen. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden. Die Lösung der Struktur erfolgte durch direkte Methoden (Programm SHELXS [3]). Nach der Verfeinerung aller Atome (individuelle, anisotrope Temperaturfaktoren) und der Berechnung der Wasserstofflagen (gemeinsamer isotroper Temperaturfaktoren) ergab sich ein abschliessender R -Wert von 0.051 ($R_w = 0.049$; Gewichtung $w = (\sigma_f^2 + 0.0004 \cdot F^2)^{-1}$; Programm SHELX [4]).

Die Atomkoordinaten von IIa finden sich in Tab. 1. Die Tab. 2 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Figur 1 zeigt eine ORTEP-Zeichnung [5] des Moleküls.

Die Bindungslängen der beiden Metallatome zu den Kohlenstoffatomen des Azulenliganden zeigen, dass das Azulen zum Molybdänatom eine η^6 - und zum Chromatom eine η^4 -Koordination ausbildet. Das Azulen verhält sich somit als Ligand, als ob es aus einem Fulven- und einem 1,3-Dienteil bestünde. Die Bindung C(8)-C(9) ist um 37° gegenüber der Fünfringebene abgeknickt. Eine ähnliche Abwinkelung wird bei η^6 -koordinierten, einkernigen Fulvenkomplexen für die exo-

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

Tabelle 1

Atomkoordinaten von IIa

Atom	x/a	y/b	z/c
Mo	0.29222(5)	0.41080(4)	0.22749(2)
Cr	0.11392(8)	0.09166(6)	0.28062(4)
C(1)	0.4439(7)	0.6077(5)	0.3639(3)
C(2)	0.2698(8)	0.6530(5)	0.3410(3)
C(3)	0.1031(7)	0.5414(5)	0.3526(3)
C(4)	0.0476(6)	0.2937(5)	0.4124(3)
C(5)	0.1111(7)	0.1784(5)	0.4470(3)
C(6)	0.2887(7)	0.1228(5)	0.4225(3)
C(7)	0.4277(6)	0.1730(5)	0.3596(3)
C(8)	0.4830(6)	0.3308(5)	0.3460(3)
C(9)	0.3868(6)	0.4583(4)	0.3870(2)
C(10)	0.1707(6)	0.4236(4)	0.3876(2)
C(11)	0.1090(7)	0.3508(5)	0.0737(3)
C(12)	0.2115(7)	0.2255(5)	0.0596(3)
C(13)	0.4171(7)	0.2586(5)	0.0808(3)
C(14)	0.5242(7)	0.4196(6)	0.1149(3)
C(15)	0.4245(8)	0.5446(5)	0.1184(3)
C(16)	0.2194(7)	0.5093(5)	0.0986(3)
C(17)	0.2222(5)	-0.0278(4)	0.1695(3)
C(18)	-0.0938(6)	0.1152(5)	0.2046(3)
C(19)	-0.0373(7)	-0.0991(5)	0.2767(3)
O(1)	0.2861(5)	-0.1100(4)	0.1014(3)
O(2)	-0.2308(5)	0.1192(5)	0.1561(3)
O(3)	-0.1404(6)	-0.2232(4)	0.2690(4)

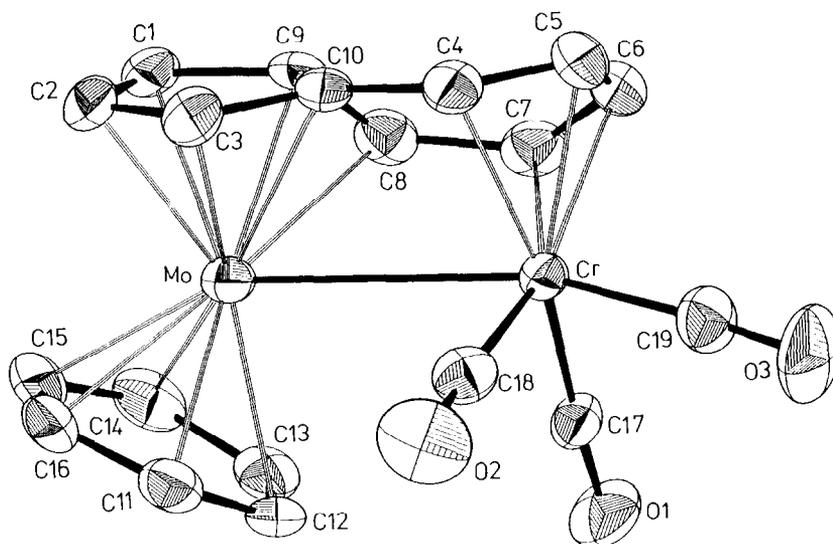


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung von IIa.

Tabelle 2

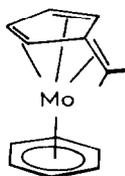
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -Winkel ($^{\circ}$) von IIa

Mo–Cr	317.8(1)		
Mo–C(1)	220.3(3)	C(1)–C(2)	140.4(7)
Mo–C(2)	227.9(4)	C(2)–C(3)	141.6(7)
Mo–C(3)	233.5(4)	C(3)–C(10)	143.1(5)
Mo–C(9)	214.5(3)	C(10)–C(4)	143.2(5)
Mo–C(10)	233.0(3)	C(4)–C(5)	139.5(6)
Mo–C(8)	242.0(4)	C(5)–C(6)	142.4(7)
Mo–C (Fünfring)	189.3(1)	C(6)–C(7)	140.0(6)
Cr–C(4)	225.1(4)	C(7)–C(8)	145.7(6)
Cr–C(5)	216.0(4)	C(8)–C(9)	140.7(6)
Cr–C(6)	217.4(4)	C(9)–C(10)	147.0(6)
Cr–C(7)	228.7(4)	C(1)–C(9)	144.7(5)
Mo–C(11)	228.6(4)	Mo–C(15)	227.7(4)
Mo–C(12)	235.7(3)	Mo–C(16)	227.9(4)
Mo–C(13)	233.5(4)	C–C (Benzol, Mittelwert)	140.7(15)
Mo–C(14)	225.0(4)	C(17)–O(1)	115.0(5)
Cr–C(17)	183.3(4)	C(18)–O(2)	115.8(5)
Cr–C(18)	183.9(4)	C(19)–O(3)	116.9(5)
Cr–C(19)	180.3(4)	C(9)–C(1)–C(2)	107.4(4)
Mo–Cr–C(17)	90.5(1)	C(3)–C(2)–C(1)	110.0(4)
Mo–Cr–C(18)	77.4(1)	C(10)–C(3)–C(2)	108.5(4)
Mo–Cr–C(19)	162.5(1)	C(10)–C(4)–C(5)	126.4(4)
C(17)–Cr–C(18)	95.8(2)	C(6)–C(5)–C(4)	125.3(4)
C(18)–Cr–C(19)	86.4(2)	C(7)–C(6)–C(5)	126.2(4)
C(19)–Cr–C(17)	84.6(2)	C(8)–C(7)–C(6)	128.4(4)
Cr–C(17)–O(1)	176.3(3)	C(9)–C(8)–C(7)	124.6(4)
Cr–C(18)–O(2)	175.3(4)	C(8)–C(9)–C(1)	120.8(4)
Cr–C(19)–O(3)	176.3(4)	C(10)–C(9)–C(1)	107.4(4)
		C(10)–C(9)–C(8)	119.2(3)
		C(4)–C(10)–C(3)	125.7(4)
		C(9)–C(10)–C(3)	106.3(3)
		C(9)–C(10)–C(4)	127.9(4)

cyclische Doppelbindung gefunden [6–8] und auch beim einkernigen Azulen-Mo-Komplex I beobachtet [2]. Der Molybdän–Chrom-Abstand ist mit 317.8(1) pm nur wenig länger als für eine normale Mo–Cr-Einfachbindung zu erwarten ist (kovalente Einfachbindungsradien: Chrom 148 pm [9], Molybdän 161 pm [10]). Dafür sind leichte Abstossungskräfte zwischen den beiden inneren CO-Gruppen und dem Benzolring verantwortlich. Benzolring und Azulenfünfring sind um 28.8° gegeneinander geneigt; die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe ist an den äussersten Rand des Siebenrings gedrückt. Der Abstand zu den Kohlenstoffatomen C(5) und C(6) ist mit 216.0(4) und 217.4(4) pm vergleichsweise kurz. Mit 225.1(4) und 228.7(4) pm wird zu C(4) und C(7) eine erheblich grössere Bindungslänge gefunden. Wie bei den η^6 -koordinierten Fulven-Molybdän-Komplexen vom Typ III [8] und beim Azulen-Molybdän-Komplex I [2] findet man die kürzeste Bindung des Mo-Atoms zum C-Atom C(9) (Mo–C(9) 214.5(3) pm), da das Molybdänatom nicht symmetrisch unterhalb des Fünfrings liegt, sondern in Richtung C(9) verschoben ist. Die längsten Bindungen werden zu C(8) (242.0(4) pm), C(3) (233.5(4) pm) und C(10) (233.0(3)

pm) ausgebildet. Im Unterschied zum einkernigen Komplex η^6 -Azulen(benzol)molybdän I beobachtet man eine Nivellierung der C–C-Bindungslängen im Azulenliganden. Die peripheren Bindungen sind zwischen 1.4 und 6.0 pm länger als im freien Liganden (Vergleich zu Trimethylazulen [11]), der Wechsel von Einfach- und Doppelbindung ist nicht mehr so deutlich wie im Komplex I [2]. Die transannulare Bindung C(9)–C(10) ist 1.8 pm kürzer als im freien Azulen [11]. Das Benzol ist unsymmetrisch an das Molybdänatom koordiniert. Zu den Kohlenstoffatomen C(12) und C(13), die sich in direkter Nachbarschaft zu den beiden inneren CO-Gruppen der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe befinden, beobachtet man mit 235.7(3) bzw. 233.5(4) pm deutlich grössere Mo–C-Abstände als zu den übrigen C-Atomen des Benzolrings (225.0(4) bis 228.6(4) pm). Die C–C-Abstände des koordinierten Benzols sind leicht aufgeweitet (140.7(15) pm). Wie bei anderen Metall-Aren-Komplexen [8,12] wird für den Benzolliganden eine leichte Faltung entlang des C(11)–C(14)-Vektors von 174° beobachtet. Die CO-Gruppen sind leicht gewinkelt ($175.3(4)$ bis $176.3(4)^\circ$). Die zur Metall–Metall-Bindung *trans*-ständige CO-Gruppe hat einen etwas kürzeren Cr–C-Abstand (180.3(4) pm) als die beiden *cis*-ständigen (183.3(4), 183.9(4) pm).

Erwähnt sei doch, dass in den (Azulen) $\text{M}_2(\text{CO})_6$ -Komplexen (M = Cr, Mo, W), die sich von der hier beschriebenen Verbindung nur dadurch unterscheiden, dass der Benzolligand durch drei CO-Gruppen ausgetauscht ist, eine η^5 : η^5 -Koordination des Azulens gefunden wird [13]. Die genaue Ursache für die beiden unterschiedlichen Koordinationsweisen des Azulenliganden (η^6 : η^4 - gegenüber η^5 : η^5 -Koordination) ist unklar.



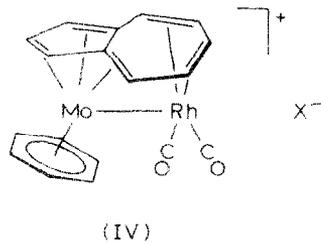
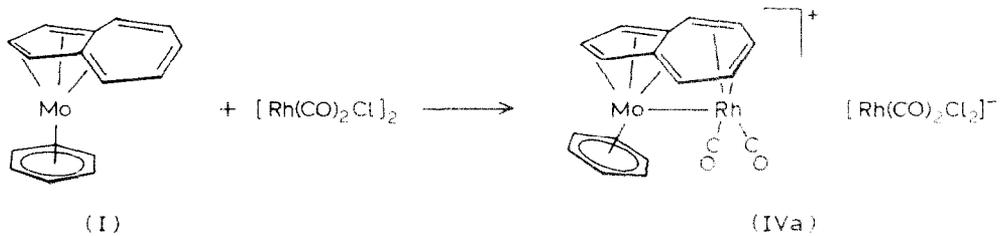
(III)

Reaktion von Azulen(benzol)molybdän (I) mit $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ und $[\text{Rh}(\text{CO})_2]^+$

Umsetzung mit $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$

Das Azulen(benzol)molybdän I reagiert schon bei Raumtemperatur in Hexan mit $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$. Hierbei entsteht ein Komplex der Zusammensetzung $[\text{MoRh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4(\text{benzol})(\text{azulen})]$, der in Form brauner Kristalle anfällt. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass ein Salz $[(\eta^6\text{-Benzol})\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^4\text{-azulen})\text{Rh}(\text{CO})_2]^+[\text{RhCl}_2(\text{CO})_2]^-$ (IVa) entsteht. Wie bei den zweikernigen Azulenkomplexen II liegt eine η^6 : η^4 -Koordination des Azulens vor. Das Gegenion bildet das quadratisch-planare $[\text{RhCl}_2(\text{CO})_2]^-$ -Anion.

Das IR-Spektrum von IVa (KBr) zeigt im Carbonylbereich vier starke Banden bei 2065, 2038, 1997 und 1985 cm^{-1} , wobei die erste und dritte Bande dem Kation und die zweite und vierte Bande dem Anion zuzuordnen ist [14]. Durch eine einfache Fällungsreaktion mit $[\text{PPh}_4]^+\text{Cl}^-$ kann das $[\text{RhCl}_2(\text{CO})_2]^-$ -Anion als Phosphoniumsalz ($\nu(\text{CO})$ 2053, 1974 cm^{-1} ; KBr) vom kationischen Mo–Rh-Komplex abgetrennt werden. Das bei diesem Austausch ebenfalls gebildete $[\text{MoRh}(\text{CO})_2(\text{benzol})(\text{azulen})]^+\text{Cl}^-$ (IVb) zersetzt sich sehr schnell in Lösung. Der



- (b) : X = Cl ;
 c : X = BPh₄ ;
 d : X = ClO₄ ;
 e : X = PF₆)

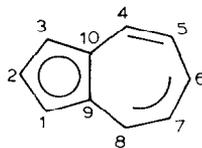
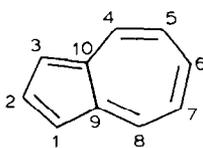
kationische Rhodium-Komplex kann jedoch als Tetraphenylborat (IVc) gefällt und charakterisiert werden ($\nu(\text{CO})$ 2040, 1980 cm^{-1} ; KBr). Im Vergleich zum Rhodat zeichnen sich sowohl das Chlorid als auch das Tetraphenylborat durch erhöhte Instabilität aus.

NMR-Untersuchungen

Im ¹H-NMR-Spektrum von Komplex IVa (Tab. 3) beobachtet man eine starke Tieffeldverschiebung der Protonenresonanz des koordinierten Benzols um 1.7 ppm gegenüber der Lage des Signals der Ausgangsverbindung I, das bei 4.26 ppm (CDCl₃; [2]) liegt. Dies ist mit der Ausbildung der Metall-Metall-Bindung zu erklären. Durch die Koordination des [Rh(CO)₂]⁺-Fragments erhält das Mo-Atom eine formale positive Ladung und somit kommt es zur Entschirmung der Protonen des Benzolrings. In Lösung weist der Komplex IVa fluktuierendes Verhalten auf (Schema 1). Bei höheren Temperaturen (323 K) beobachtet man nur fünf Signale für die acht Azulen-Protonen, da die H-Atome 1/3, 4/8 und 5/7 paarweise äquivalent werden (Schema 1 und Tab. 3). Bei 193 K befindet man sich im Bereich des langsamen Austauschs und findet jetzt acht Signale mit einer chemischen Verschiebung zwischen 4.1 und 6.2 ppm (Tab. 3). Die Zuordnung der fünf Signale für das Spektrum bei 323 K kann leicht anhand der Kopplungskonstanten (Fünfring ³J 3.3, Siebenring ³J 6.8–7.4 Hz), der Aufspaltungsmuster und Integralverhältnisse erfolgen. Für die Zuordnung der Signale von H(1/3) und H(5/7) im Spektrum bei 193 K wurde angenommen, dass, wie in koordinierten 1,3-Dien-Systemen üblich [15], die Resonanz der äusseren Protonen bei höherem Feld erscheinen als die der inneren. Für das Paar H(4/8) konnte keine Unterscheidung getroffen werden. Das

Tabelle 3

NMR-Daten für I; IIa,b; IVa; V und VI



Numerierung für I, IIa, IV

Numerierung für V, VI

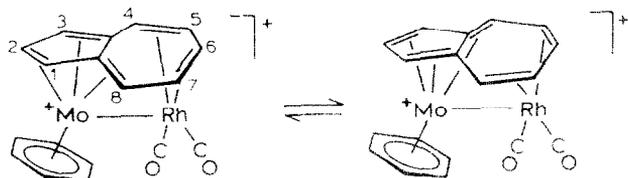
¹ H-NMR-Daten (360 MHz ausser VI (100 MHz))								
Verb.	H(1/3)	H(2)	H(4/8)	H(5/7)	H(6)	C ₆ H ₆	T (K)	Lsgm.
I	4.88d	5.56t	5.69d	6.15t	5.70t	4.26s	293	CDCl ₃ ^a
IIa	4.31d	5.30t	3.65d	4.63	-4.76m	5.36s	293	CD ₂ Cl ₂ ^a
IVa	5.43d	6.20t	4.82d	5.15t	5.65t	5.92s	323	CD ₃ COCD ₃
IVa	4.82d	6.21t	4.75d	6.17t	5.68t	5.93s	193	CD ₃ COCD ₃
	6.04d		4.85d	4.10t				
V	3.97m		5.02m	5.26d				
	3.54d	3.59t	3.58m	4.76m	3.52t	4.18s	360	CD ₃ C ₆ D ₅
VI	4.31		4.77	5.01				
	2.91	4.20	3.84	4.44	2.86	-	293	C ₆ D ₆ ^b

¹³ C-NMR-Daten (20.15 MHz, Raumtemp.)								
Verb.	C(1/3)	C(2)	C(4/8)	C(5/7)	C(6)	C(9/10)	C ₆ H ₆	CO
I	84.3	90.5	101.2	124.8	118.6	96.5	74.4	- ^{a,c}
IIb	62.7	85.9	79.9	73.8	87.4	87.8	81.3	227.6 ^{a,d}
IVa	63.8	85.7	80.7	77.9	93.9	- ^e	87.7	191.2, 183.0 ^f
V	79.1		121.0	- ^g		85.3	77.1	213.9, 214.9 ^h
	72.5	77.4	52.5	75.5	62.0	86.6		232.8
VI	85.8		118.7	130.8		78.3	-	216.0 ^{b,c}
	77.6	81.6	57.9	80.6	58.2	84.8		

^a Lit. 2. ^b Lit. 22. ^c In C₆D₆. ^d In CDCl₃. ^e Nicht beobachtet. ^f In Aceton-*d*₆. ^g Vom Lsgm. verdeckt.^h In Toluol-*d*₈.

koordinierte Benzol liefert ein temperaturunabhängiges Singulett bei 5.92 ppm. Auch die beiden Triplettts bei 5.65 (7.4 Hz) und 6.20 ppm (3.3 Hz), die H(6) und H(2) zuzuordnen sind, weisen keine Temperaturabhängigkeit auf. Die Koaleszenztemperaturen für die Paare H(1/3), H(4/8) und H(5/7) liegen bei 243, 233 und 253 K. Eine Abschätzung der Energiebarriere des Austauschs auf Basis der Eyring-Gleichung [16] ergibt ΔG^* 46 kJ/mol.

Im ¹³C-NMR-Spektrum (*T* 300 K; Tab. 3) werden im Bereich zwischen 60 und 100 ppm nur fünf Signale für die acht Azulen-Kohlenstoffatome beobachtet (C(1/3), C(2), C(4/8), C(5/7) und C(6)). Ein Signal für die quartären C-Atome C(9/10) wurde nicht gefunden. Nur die Signale für C(2) und C(6) (85.7 und 93.9 ppm) erscheinen als scharfe Resonanzen. Die übrigen Signale der Azulen-Kohlenstoffatome sind wegen des nicht mehr sehr schnell verlaufenden Austauschprozesses leicht verbreitert. Wegen der mässigen Löslichkeit der Verbindung konnte die



Schema 1. Fluktuierendes Verhalten des Kations IV.

Temperaturabhängigkeit der ^{13}C -NMR-Signale nicht untersucht werden. Die Signale der CO-Gruppen erscheinen als zwei Dubletts bei 191.2 ppm ($J(\text{C}-\text{Rh})$ 78 Hz) bzw. 183.0 ppm ($J(\text{C}-\text{Rh})$ 72 Hz). Das Dublett bei 183.0 ppm ist dabei sehr breit und dem $[\text{RhCl}_2(\text{CO})_2]^-$ -Anion zuzuschreiben [17].

Umsetzung mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2]^+$

Die koordinativ ungesättigte Spezies $[\text{Rh}(\text{CO})_2]^+$ lässt sich leicht durch Umsetzung von $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ mit Silberosalzen (AgClO_4 oder AgPF_6) in THF erzeugen [18]. Das $[\text{Rh}(\text{CO})_2]^+$ -Kation reagiert mit Azulen(benzol)molybdän (I) schlagartig zu den salzartigen Komplexen IVd und IVe. Im Falle des Perchlorats entsteht eine stoss empfindliche, explosive Verbindung (IVd), die aufgrund dieser Eigenschaft nicht näher charakterisiert wurde. Das Hexafluorophosphat IVe fällt in mässiger Ausbeute als braunes Kristallpulver an. Die spektroskopischen Untersuchungen bestätigen das Vorliegen eines kationischen Azulen-Mo-Rh-Komplexes. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt keine signifikanten Unterschiede zu IVa. Im IR-Spektrum erscheinen im CO-Bereich zwei starke Banden für das $\text{Rh}(\text{CO})_2$ -Fragment bei 2050 und 2010 cm^{-1} (KBr).

Röntgenstrukturanalyse von $[(\eta^6\text{-Benzol})\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^4\text{-azulen})\text{Rh}(\text{CO})_2]^+[\text{RhCl}_2(\text{CO})_2]^-$ (IVa) [25*]

Durch Abkühlen einer gesättigten Lösung der Verbindung in Dichlormethan auf -38°C wurden für die Strukturbestimmung geeignete Kristalle erhalten.

Kristalldaten: $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{MoRh}_2\text{Cl}_2\text{O}_4$; Kristallgrösse $0.3 \times 0.1 \times 0.05$ mm. Monoklin, $P2_1/n$, a 1524.7(2), b 844.4(2), c 1732.4(3) pm, β 106.61(1)°, V $2137.2(7) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $d(\text{ber.})$ 2.15 g cm^{-3} , lin. Absorptionskoeff. μ 21.7 cm^{-1} .

Auf einem Einkristalldiffraktometer wurden 3592 unabhängige, signifikante Reflexe ($F > 4\sigma_F$; Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan) im Bereich $5^\circ < 2\theta < 60^\circ$ registriert. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden. Die Lösung der Struktur erfolgte durch direkte Methoden (Programm SHELXS [3]). Nach Verfeinerung aller Atome (individuelle, anisotrope Temperaturfaktoren) und der Berechnung der Wasserstofflagen (gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor für die H-Atome des Azulen- sowie Benzolliganden) ergab sich ein abschliessender R -Wert von 0.058 ($R_w = 0.059$; Gewichtung $w = (\sigma_F^2 + 0.0006 \cdot F^2)^{-1}$; Programm SHELX [4]).

Die Atomkoordinaten von IVa finden sich in Tab. 4. Die Tab. 5 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Figur 2 zeigt eine ORTEP-Zeichnung [5] des Moleküls.

Tabelle 4

Atomkoordinaten von IVa

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Mo	0.52782(5)	0.71774(9)	0.29011(5)
Rh(1)	0.43042(5)	0.49117(9)	0.15944(4)
C(1)	0.5104(8)	0.9771(12)	0.2657(6)
C(2)	0.4625(8)	0.9483(13)	0.3229(7)
C(3)	0.3903(8)	0.8395(12)	0.2873(6)
C(4)	0.3308(7)	0.6838(13)	0.1586(7)
C(5)	0.3244(9)	0.6397(14)	0.0789(7)
C(6)	0.4002(11)	0.6385(14)	0.0492(6)
C(7)	0.4911(9)	0.6765(13)	0.0956(6)
C(8)	0.5266(9)	0.7976(14)	0.1563(7)
C(9)	0.4690(7)	0.8740(12)	0.1956(6)
C(10)	0.3886(7)	0.8042(12)	0.2082(6)
C(11)	0.5928(7)	0.4701(11)	0.3381(6)
C(12)	0.6566(8)	0.5522(15)	0.3104(8)
C(13)	0.6820(9)	0.7004(16)	0.3439(11)
C(14)	0.6461(10)	0.7578(18)	0.4035(8)
C(15)	0.5772(10)	0.6770(15)	0.4246(7)
C(16)	0.5461(9)	0.5323(14)	0.3892(7)
C(17)	0.3785(7)	0.3549(13)	0.2207(7)
C(18)	0.5141(9)	0.3403(13)	0.1465(7)
O(1)	0.3496(7)	0.2715(11)	0.2564(7)
O(2)	0.5665(8)	0.2473(11)	0.1390(7)
Rh(2)	0.24084(6)	0.21254(9)	-0.00497(5)
Cl(1)	0.2607(2)	0.3656(4)	-0.1134(2)
Cl(2)	0.1141(2)	0.3671(4)	0.0010(2)
C(19)	0.3380(8)	0.0887(15)	-0.0089(7)
C(20)	0.2212(8)	0.0901(15)	0.0747(7)
O(3)	0.3968(7)	0.0102(12)	-0.0097(7)
O(4)	0.2065(7)	0.0086(12)	0.1225(6)

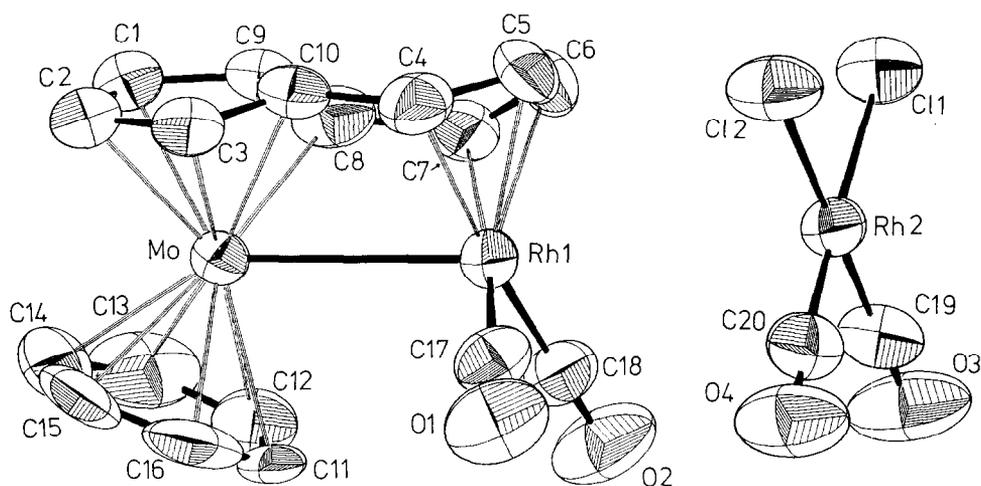


Fig. 2. ORTEP-Zeichnung von IVa.

Tabelle 5

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -Winkel (°) von IVa

Mo–Rh(1)	301.1(1)		
Mo–C(1)	223.2(10)	C(1)–C(2)	140.9(16)
Mo–C(2)	232.9(11)	C(2)–C(3)	143.1(15)
Mo–C(3)	232.3(11)	C(3)–C(10)	139.7(14)
Mo–C(9)	209.4(9)	C(10)–C(4)	145.4(15)
Mo–C(10)	230.8(9)	C(4)–C(5)	140.6(16)
Mo–C(8)	240.8(11)	C(5)–C(6)	139.4(18)
Mo–C (Fünfring)	188.9(1)	C(6)–C(7)	142.6(18)
Mo–C(11)	236.1(8)	C(7)–C(8)	145.6(16)
Mo–C(12)	235.4(12)	C(8)–C(9)	141.1(15)
Mo–C(13)	227.1(12)	C(9)–C(10)	143.2(15)
Mo–C(14)	228.1(12)	C(9)–C(1)	148.1(14)
Mo–C(15)	226.1(11)	C–C (Benzol, fixiert)	138.7(5)
Mo–C(16)	228.0(10)		
Rh(1)–C(4)	222.3(10)	Rh(1)–C(6)	221.5(11)
Rh(1)–C(5)	220.1(11)	Rh(1)–C(7)	226.0(11)
Rh(1)–C(17)	188.6(12)	C(17)–O(1)	110.8(13)
Rh(1)–C(18)	182.2(12)	C(18)–O(2)	115.3(13)
Rh(2)–Cl(1)	236.9(3)	Rh(2)–Cl(2)	235.9(3)
Rh(2)–C(19)	183.1(12)	C(19)–O(1)	111.8(13)
Rh(2)–C(20)	181.7(13)	C(20)–O(2)	114.6(13)
Mo–Rh(1)–C(17)	99.2(3)	C(9)–C(1)–C(2)	106.9(10)
Mo–Rh(1)–C(18)	108.5(4)	C(3)–C(2)–C(1)	107.3(10)
C(17)–Rh(1)–C(18)	93.6(5)	C(10)–C(3)–C(2)	110.8(10)
		C(10)–C(4)–C(5)	128.7(12)
Rh(1)–C(17)–O(1)	178.0(10)	C(6)–C(5)–C(4)	122.2(10)
Rh(1)–C(18)–O(2)	179.5(10)	C(7)–C(6)–C(5)	124.3(10)
Cl(2)–Rh(2)–Cl(1)	91.4(1)	C(8)–C(7)–C(6)	131.8(12)
C(20)–Rh(2)–Cl(1)	177.2(4)	C(9)–C(8)–C(7)	121.0(11)
C(19)–Rh(2)–Cl(1)	89.6(3)	C(8)–C(9)–C(1)	119.1(10)
C(19)–Rh(2)–C(20)	90.8(5)	C(10)–C(9)–C(1)	107.4(9)
C(20)–Rh(2)–Cl(2)	88.1(4)	C(10)–C(9)–C(8)	124.3(10)
C(19)–Rh(2)–Cl(2)	178.7(4)	C(4)–C(10)–C(3)	124.5(11)
Rh(2)–C(19)–O(3)	177.9(11)	C(9)–C(10)–C(3)	106.6(9)
Rh(2)–C(20)–O(4)	177.1(12)	C(9)–C(10)–C(4)	126.8(10)

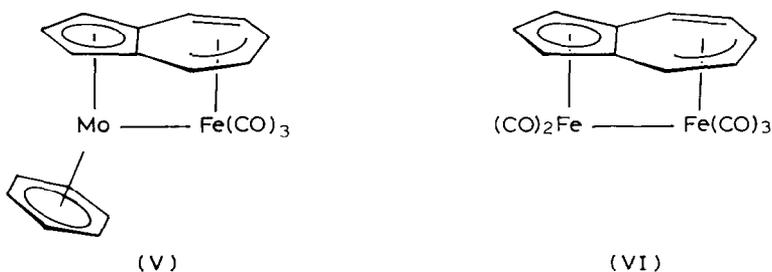
Die asymmetrische Einheit besteht aus einem [(Benzol)Mo(azulen)Rh(CO)₂]⁺-Kation und dem [*cis*-RhCl₂(CO)₂][–]-Anion. Kation und Anion sind im Kristall so gepackt, dass keine grösseren Wechselwirkungen zwischen ihnen auftreten. Der Rh(1)...Rh(2)-Abstand (siehe ORTEP-Zeichnung) beträgt 415.9(1) pm und ist damit sehr viel grösser als der Rh...Rh-Abstand zwischen zwei benachbarten Molekülen im [RhCl(CO)₂]₂ (331 pm) [19]. Für das bekannte [*cis*-RhCl₂(CO)₂][–]-Anion findet man die gleichen Bindungsparameter wie bei anderen Salzen, die dieses Anion enthalten [20]. Eine für das Rhodat-Anion häufig beobachtete Fehlordnung der Chloro- und CO-Liganden tritt nicht auf. Die kürzeren Rh–CO-Bindungslängen im Anion im Vergleich zum Kation belegen die grössere Stärke der Rückbindung zu den CO-Liganden im Anion (siehe Tab. 5).

Die beiden Metallatome Mo und Rh(1) weisen gegenüber dem verbrückenden Azulenliganden die gleiche Bindungsweise auf wie die Metallatome im Mo–Cr-

Komplex IIa ($\eta^6: \eta^4$ -Koordination des Azulens). Die Bindung C(8)–C(9) ist um 34° gegenüber der Fünfringebene abgeknickt. Damit wird der für den Molybdän–Chrom-Komplex IIa gefundene Wert von 37° nicht ganz erreicht. Da das $\text{Rh}(\text{CO})_2^+$ -Fragment isoelektronisch zur $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe ist, sind die Bindungsparameter im hier beschriebenen kationischen Komplex denen von Verbindung IIa sehr ähnlich. Gewisse Unterschiede sind darin begründet, dass das $\text{Rh}(\text{CO})_2$ -Fragment sterisch weniger anspruchsvoll ist als die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe. So ist die Metall–Metall-Bindung mit 301.1(1) pm deutlich kürzer als in IIa. Dadurch ist die $\text{Rh}(\text{CO})_2$ -Gruppe symmetrisch an die Butadien-Einheit des Azulen-Siebenrings gebunden (Rh(1)–C 222.5 pm (Mittelwert)), während die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppierung in Komplex IIa an den äussersten Rand des Azulenliganden gedrückt wird. Azulenfünfring und Benzolring bilden genau wie im Komplex IIa einen Winkel von 28.8° zueinander. Wie schon bei IIa beobachtet, findet man eine unsymmetrische Koordination des Benzols an das Molybdän (Mo–C 226.1(11) bis 236.1(8) pm). Wegen einer geringfügigen Fehlordnung des Benzolrings wurden die Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindungslängen mit dem gefundenen Mittelwert von 138.7(5) pm verfeinert. Wie bei Komplex IIa wird für den Benzolliganden eine leichte Faltung entlang des C(11)–C(14)-Vektors von 173° beobachtet.

Reaktion von Azulen(benzol)molybdän (I) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Das Azulen(benzol)molybdän I reagiert mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in siedendem Toluol zu dem zweikernigen Komplex $[(\text{Benzol})\text{Mo}(\text{azulen})\text{Fe}(\text{CO})_3]$ (V), der in Form schwarzer Kristalle anfällt. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass im zweikernigen Komplex V eine $\eta^5: \eta^3$ -Koordination des Azulens vorliegt. Damit besteht eine enge strukturelle Verwandtschaft zum Komplex (Azulen) $\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ (VI) [21].



Das IR-Spektrum von V (KBr) zeigt im Carbonylbereich drei starke Banden bei 1952, 1907 und 1857 cm^{-1} . Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (vollständige Daten in Tab. 3) erscheint das Singulett des Benzolliganden bei 4.18 ppm und ist somit im Vergleich zur Ausgangsverbindung I [2] kaum verschoben. Auch bei 360 K werden für die acht chemisch unterschiedlichen Azulen-Protonen acht verschiedene Signale mit chemischen Verschiebungen zwischen 3.52 und 5.26 ppm beobachtet, so dass ein fluktuierender Prozess ausgeschlossen werden kann. Angeordnet nach ihrer chemischen Verschiebung wird für den hier beschriebenen Komplex V die gleiche Abfolge der Signale gefunden wie beim Azulenkomplex VI [22]. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum weist neun Resonanzen für die zehn unterschiedlichen C-Atome des Azulens auf, da das Signal von C(5), das um 130 ppm zu erwarten ist, vom Lösungsmittel Toluol verdeckt wird (siehe Tab. 3). Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von

Komplex VI [22] ist sehr ähnlich. Die Resonanz des Benzolliganden erscheint bei 77.1 ppm und ist damit im Vergleich zu I [2] kaum verschoben. Für die drei CO-Gruppen der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppierung beobachtet man drei Signale bei 213.9, 214.9 und 232.8 ppm, so dass zumindest bei Raumtemperatur noch kein schneller Austausch zwischen den CO-Gruppen erfolgt.

Röntgenstrukturanalyse von $[(\eta^6\text{-Benzol})\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^3\text{-azulen})\text{Fe}(\text{CO})_3]$ (V) [25*]

Zur Züchtung von Einkristallen wurde eine Toluollösung von V vorsichtig mit Hexan überschichtet und bei -6°C aufbewahrt.

Kristalldaten: $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{FeMoO}_3$; Kristallgrösse $0.5 \times 0.2 \times 0.05$ mm, Monoklin, $P2_1/n$, a 890.9(2), b 1777.8(5), c 979.2(3) pm, β $97.62(3)^\circ$, V $1537.2(7) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $d(\text{ber.})$ 1.91 g cm⁻³, lin. Absorptionskoeff. μ 17.5 cm⁻¹.

Auf einem Einkristalldiffraktometer wurden 2880 unabhängige, signifikante Reflexe ($F > 4\sigma_f$; Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan) im Bereich $5^\circ < 2\theta < 55^\circ$ registriert. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden. Die Lösung der Struktur erfolgte durch direkte Methoden (Programm SHELXS [3]). Ausser Wasserstoff wurden alle Atome mit individuellen, anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die H-Atomlagen wurden der Differenz-Fourier-Synthese entnommen und mit einem fixierten C-H-Abstand von 96 pm unter Zugrundelegung eines gemeinsamen isotropen Temperaturfaktors für den Azulen- bzw. Benzol-

Tabelle 6

Atomkoordinaten von V

Atom	x/a	y/b	z/c
Mo	0.32729(4)	0.19471(2)	0.08199(3)
Fe	0.16249(7)	0.07460(3)	0.23549(6)
C(1)	0.2740(5)	0.1161(3)	-0.1039(4)
C(2)	0.3995(6)	0.1597(3)	0.1234(5)
C(3)	0.5182(5)	0.1412(3)	-0.0192(5)
C(4)	0.5549(5)	0.0556(3)	0.1903(5)
C(5)	0.5014(6)	0.0150(3)	0.2881(5)
C(6)	0.3461(7)	-0.0117(3)	0.2904(5)
C(7)	0.2381(6)	-0.0288(3)	0.1780(6)
C(8)	0.2106(5)	0.0145(2)	0.0571(5)
C(9)	0.3129(4)	0.0689(2)	0.0139(4)
C(10)	0.4681(5)	0.0857(2)	0.0678(4)
C(11)	0.4875(6)	0.2858(3)	0.1576(7)
C(12)	0.4143(7)	0.3101(3)	0.0303(6)
C(13)	0.2560(7)	0.3098(3)	0.0019(6)
C(14)	0.1701(6)	0.2939(2)	0.1101(6)
C(15)	0.2447(5)	0.2755(2)	0.2409(5)
C(16)	0.4074(6)	0.2697(3)	0.2663(5)
C(17)	0.2541(5)	0.1234(3)	0.3841(5)
C(18)	0.0249(6)	0.1371(3)	0.1464(5)
C(19)	0.0157(5)	0.0297(3)	0.3123(5)
O(1)	0.3067(5)	0.1499(2)	0.4848(4)
O(2)	-0.0814(4)	0.1693(2)	0.1014(4)
O(3)	-0.0838(4)	0.0057(3)	0.3579(4)

Tabelle 7

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -Winkel (°) von V

Mo–Fe	309.2(1)		
Mo–C(1)	229.3(4)	C(1)–C(2)	139.5(7)
Mo–C(2)	227.8(5)	C(2)–C(3)	140.7(7)
Mo–C(3)	228.6(4)	C(3)–C(10)	141.5(6)
Mo–C(9)	233.3(4)	C(10)–C(4)	144.1(6)
Mo–C(10)	232.2(4)	C(4)–C(5)	133.6(7)
Mo–Fünfring	196.0(1)	C(5)–C(6)	146.6(8)
Mo–C(11)	222.1(5)	C(6)–C(7)	139.6(7)
Mo–C(12)	227.3(5)	C(7)–C(8)	140.6(7)
Mo–C(13)	225.2(5)	C(8)–C(9)	143.0(6)
Mo–C(14)	229.1(4)	C(9)–C(10)	144.4(6)
Mo–C(15)	230.9(4)	C(9)–C(1)	143.2(6)
Mo–C(16)	228.1(5)	C–C(Benzol, Mittelwert)	140.7(8)
Mo–Benzol	178.4(1)		
Fe–C(6)	225.5(5)	Fe–C(7)	206.1(5)
Fe–C(8)	213.8(4)		
Fe–C(17)	179.6(5)	C(17)–O(1)	113.6(6)
Fe–C(18)	179.3(5)	C(18)–O(2)	114.4(6)
Fe–C(19)	178.1(5)	C(19)–O(2)	112.8(6)
Mo–Fe–C(17)	82.3(2)	Mo–Fe–C(18)	71.0(2)
Mo–Fe–C(19)	159.6(2)	C(17)–Fe–C(18)	107.6(2)
C(17)–Fe–C(19)	98.9(2)	C(18)–Fe–C(19)	89.4(2)
Fe–C(17)–O(1)	174.1(5)	Fe–C(18)–O(2)	167.4(4)
Fe–C(19)–O(3)	174.9(5)		
C(9)–C(1)–C(2)	108.9(4)	C(10)–C(4)–C(5)	126.4(4)
C(1)–C(2)–C(3)	108.1(4)	C(4)–C(5)–C(6)	127.8(4)
C(2)–C(3)–C(10)	109.5(4)	C(5)–C(6)–C(7)	127.7(5)
C(9)–C(10)–C(3)	106.7(4)	C(6)–C(7)–C(8)	124.7(4)
C(10)–C(9)–C(1)	106.9(4)	C(7)–C(8)–C(9)	124.9(4)
C(3)–C(10)–C(4)	125.6(4)	C(8)–C(9)–C(10)	130.4(4)
C(1)–C(9)–C(8)	122.6(4)	C(9)–C(10)–C(4)	127.6(4)

liganden verfeinert. Der abschliessende R -Wert beträgt 0.038 ($R_w = 0.037$; Gewichtung $w = (\sigma_F^2 + 0.00025 \cdot F^2)^{-1}$; Programm SHELX [4]).

Die Atomkoordinaten von V finden sich in Tab. 6. Die Tab. 7 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Figur 3 zeigt eine ORTEP-Zeichnung [5] des Moleküls.

Der hier beschriebene Komplex V besitzt eine ähnliche Molekülstruktur wie das (Azulen)Fe₂(CO)₅ (VI) [21]. Es ist nur die Fe(CO)₂-Gruppierung durch das isoelektronische (Benzol)Mo-Fragment ersetzt. Im Unterschied zu den Zweikernkomplexen IIa und IVa ist das Molybdänatom nur noch an fünf Atome des Azulens gebunden. Der Abstand zur Ebene des Fünfrings beträgt 196.0(1) pm und ist damit um 7 pm grösser als bei den Komplexen IIa und IVa. Dagegen findet man mit 178.4(1) pm zum Benzolring einen kleineren Abstand als bei IIa und IVa. Die Bindungslängen des Mo-Atoms zu den C-Atomen des Azulenfünfrings variieren nicht sehr stark (227.8(5) bis 233.3(4) pm). Damit befindet sich das Molybdän symmetrisch unterhalb des Fünfrings. Bei den Komplexen IIa und IVa ist das Mo-Atom dagegen deutlich in Richtung C(9) verschoben. Benzol- und Azulenfünfring sind um 32.1° gegeneinander geneigt. Der Benzolring ist geringfügig (175°) entlang des C(12)–C(15)-Vektors gefaltet. Die Metall–Metall-Bindung (Mo–Fe-Ab-

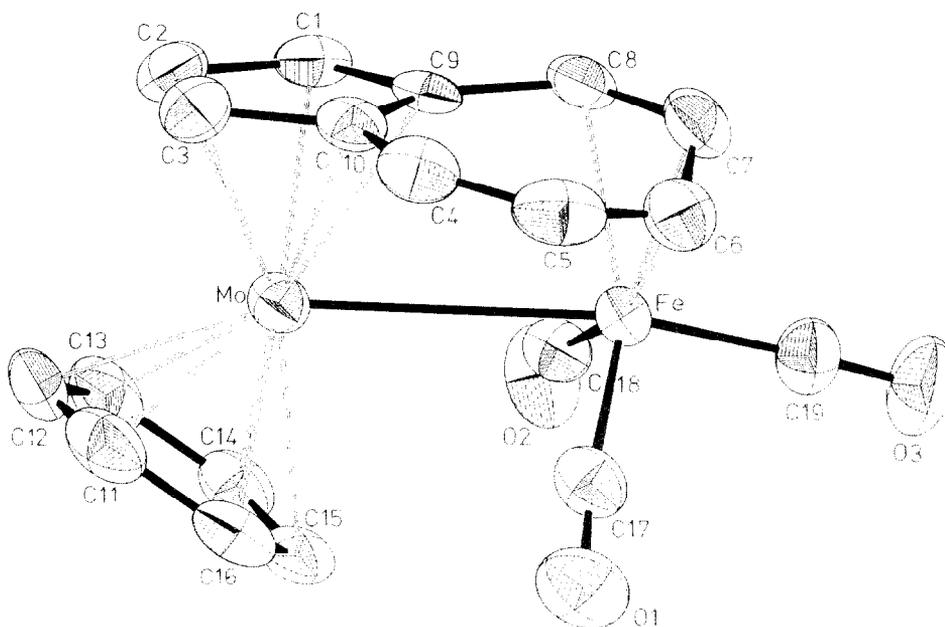


Fig. 3. ORTEP-Zeichnung von V.

stand 309.2(1) pm) ist wegen des grösseren kovalenten Radius des Mo-Atoms im Vergleich zum Eisen deutlich länger als im ähnlich gebauten Komplex VI (Fe-Fe 278 pm [21]). Die drei Bindungen des Eisenatoms zu den Kohlenstoffatomen C(6), C(7) und C(8) der "Allyl-Gruppierung" sind mit 225.5(5), 206.1(5) und 213.8(4) pm fast genauso lang wie im Dieisen-Komplex VI. Das gleiche gilt für die C-C-Längen innerhalb des Azulenliganden (grössere Abweichung von 3.6 pm nur für C(6)-C(7)). Die Abstände der Atome C(4) bis C(8) von der LSQ-Ebene des Azulenfünfrings sind im hier beschriebenen Komplex V deutlich kleiner als im (Azulen) $\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ (VI) [21]. Den grössten Abstand (56.6 pm) zeigt das Atom C(6). Im Komplex VI beträgt dagegen der entsprechenden Abstand 90.8 pm. Eine Erklärung für die Verzerrung des Azulens im Komplex VI wird schon bei [21] gegeben. Bei planarem Azulenliganden müsste nämlich der Metall-Metall-Abstand bei etwa 330 pm liegen. Kleinere Metall-Metall-Bindungen führen entsprechend zu einer zunehmenden Verzerrung des Azulens.

Alle Eisen-CO-Bindungen sind gleich lang (179.0(5) pm). Die Gruppierung Fe-C(18)-O(2) ist mit $167.4(4)^\circ$ erstaunlich stark gewinkelt. Ob hierfür sterische Gründe verantwortlich sind oder eine schwache halbverbrückende Carbonylgruppe (Mo-C(18) 302.6(4) pm) vorliegt, ist unklar. Ein ähnlicher Effekt wird auch bei dem Komplex VI gefunden [21].

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen wurden nach literaturbekannten Verfahren synthetisiert: [(Azulen)(benzol)Mo] (I) [2], [(Benzol)Mo(μ -azulen)Cr(CO) $_3$] (IIa) [2], [RhCl(CO) $_2$] $_2$ [23], [Rh(CO) $_3$] $^+ \text{X}^-$ [18], $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [24]. Alle Arbeiten wurden unter

N₂-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und N₂-gesättigt. IR-Spektren: Perkin-Elmer 325; NMR-Spektren: Bruker WP-80 und WP-360; Röntgen: Syntex P2₁. Für die Strukturbestimmungen wurden die Kristalle in Lindemann-Röhrchen eingeschmolzen.

(a) *Umsetzung von Azulen(benzol)molybdän (I) mit [RhCl(CO)₂]₂ (Synthese von IVa)*

Zu einer Lösung von 210 mg (0.69 mmol) des Komplexes I in 40 ml Hexan tropft man bei Raumtemp. 270 mg (0.69 mmol) [RhCl(CO)₂]₂ in 10 ml des gleichen Lösungsmittels. Schlagartig bildet sich ein brauner Niederschlag. Zur Vervollständigung der Reaktion wird über Nacht gerührt. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Hexan kristallisiert man das Produkt aus Dichlormethan/ Hexan (1/1) bei -78 °C um.

Eigenschaften: Schokoladenbraune Kristalle, mässig löslich in Dichlormethan, Methanol, Aceton und schlecht löslich in Toluol, Hexan; Ausbeute 75%; Schmp. 219 °C (Zers.).

IR (CH₂Cl₂): ν(CO) 2071, 2055, 2008, 1995 cm⁻¹. Analyse: Gef.: C, 35.9; H, 2.5. C₂₀H₁₄Rh₂Cl₂O₄ (691.0) ber.: C, 34.7; H, 2.1%.

(b) *Umsetzung von [(Benzol)Mo(μ-azulen)Rh(CO)₂]⁺ [RhCl₂(CO)₂]⁻ (IVa) mit PPh₄Cl bzw. NaBPh₄ (Synthese von IVb und IVc)*

Die Reaktion wird zunächst analog zu (a) durchgeführt. Dann löst man 150 mg (0.22 mmol) des Salzes IVa in 40 ml Methanol, versetzt mit 80 mg (0.22 mmol) PPh₄Cl und tropft dann langsam 50 ml Wasser hinzu. Es bildet sich ein brauner Niederschlag von [PPh₄]⁺ [RhCl₂(CO)₂]⁻, der abfiltriert und nach dem Trocknen aus Methanol umkristallisiert werden kann (gelbe Kristalle; löslich in Dichlormethan und Methanol; Ausbeute 74%; Schmp. 126 °C; IR(CD₂Cl₂) ν(CO) 2069, 1991 cm⁻¹; Analyse: Gef.: C, 55.3; H, 3.6%). Die rote, überstehende Lösung, die das Salz IVb enthält, zersetzt sich beim Einengen.

Im Falle des NaBPh₄ bildet sich schon ohne Zugabe von Wasser ein brauner Niederschlag von IVc, der aus Dichlormethan/Hexan (1/1) umkristallisiert wird.

Eigenschaften: Braunes Kristallpulver, gut löslich in Dichlormethan; Ausbeute 62%; Schmp. 210 °C (Zers.).

IR (CH₂Cl₂), ν(CO) 2073, 2013 cm⁻¹.

(c) *Umsetzung von Azulen(benzol)molybdän (I) mit [Rh(CO)₂]⁺ [ClO₄]⁻ bzw. [Rh(CO)₂]⁺ [PF₆]⁻ (Synthese von IVd und IVe)*

Eine Lösung von 200 mg (0.51 mmol) [RhCl(CO)₂]₂ in 15 ml THF wird mit 240 mg (1.16 mmol) AgClO₄, in ebenfalls 15 ml THF, versetzt. Dabei bildet sich ein gelber Niederschlag von AgCl. Man rührt noch 30 min und filtriert dann vom AgCl ab. Danach tropft man eine Lösung von 155 mg (0.51 mmol) des Komplexes I in 10 ml THF zu, wobei sich das Reaktionsgemisch sofort grün färbt und ein grün-schwarzer Niederschlag von IVd entsteht, der sich nach dem Abfiltrieren und Trocknen beim Berühren explosionsartig zersetzt.

Wird anstelle des AgClO₄ das Silbersalz AgPF₆ (260 mg, 1.03 mmol) eingesetzt, so bildet sich ein braunes Reaktionsprodukt (Komplex IVe), das aus Dichlormethan/Hexan (1/1) umkristallisiert wird.

Eigenschaften: Dunkelbraune Kristalle, gut löslich in Dichlormethan; Ausbeute 12%; Schmp. 250 °C.

IR (CD₂Cl₂): ν(CO) 2058, 2013 cm⁻¹.

(d) Umsetzung von Azulen(benzol)molybdän (I) mit Fe₂(CO)₉ (Synthese von V)

Zu einer Lösung von 270 mg (0.82 mmol) des Komplexes I in 10 ml Toluol gibt man 300 mg (0.82 mmol) Fe₂(CO)₉ und kocht 3 h unter Rückfluss. Danach wird die Lösung filtriert, eingengt, mit Hexan überschichtet und im Kühlschrank aufbewahrt, wobei Komplex V auskristallisiert.

Eigenschaften: Schwarze Kristalle, gut löslich in Toluol und Dichlormethan; Ausbeute 76%; Schmp. 180 °C.

IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$ 1980, 1915 cm⁻¹, IR(Hexan): $\nu(\text{CO})$ 1993, 1938, 1915 cm⁻¹. Analyse: Gef.: C, 50.0; H, 3.3. C₁₉H₁₄FeMoO₃ (442.1) ber.: C, 51.6; H, 3.2%.

Dank

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

Literatur

- 1 S. Töfke und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 331 (1987) 229.
- 2 S. Töfke und U. Behrens, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 134.
- 3 G.M. Sheldrick, *SHELXS, Programs for Crystal Structure Solution*, Göttingen 1984.
- 4 G.M. Sheldrick, *SHELX, Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1975.
- 5 C.K. Johnson, *ORTEP II*, Report ORNL-5138, Oak Ridge Nat. Lab., Tennessee 1976.
- 6 V.G. Andrianov, Y.T. Struchkov, V.N. Setkina, V.I. Zdanovich, A.Zh. Zhakaeva und D.N. Kursanov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 117; V.G. Andrianov und Yu.T. Struchkov, *Zh. Struct. Khim.*, 18 (1977) 318.
- 7 O. Koch, F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1313; B. Lubke, F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 11; F. Edelmann, S. Töfke und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 309 (1986) 87.
- 8 J.A. Bandy, V.S.B. Mtetwa, K. Prout, J.C. Green, C.E. Davies, M.L.H. Green, N.J. Hazel, A. Izquierdo und J.J. Martin-Polo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 2037; M.L.H. Green, A. Izquierdo, J.J. Martin-Polo, V.S.B. Mtetwa und K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 538.
- 9 F.A. Cotton und D.C. Richardson, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1851.
- 10 R.L. Doedens und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2576; F.C. Wilson und D.P. Shoemaker, *J. Chem. Phys.*, 27 (1957) 809.
- 11 H.N.C. Wong, Ki Pui So und T.C.W. Mak, *Z. Kristallogr.*, 169 (1984) 117.
- 12 J.L. Atwood, W.E. Hunter, R.D. Rogers, E. Carmona-Guzmann und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1519; C. Couldwell und K. Prout, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 38 (1982) 759.
- 13 A.W. Schlueter und R.A. Jacobsen, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 241; M.R. Churchill und P.H. Bird, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1545; F.A. Cotton und B.E. Hanson, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2806; F. Edelmann, S. Töfke und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 27.
- 14 J. Kopf, J. Klaus und H. tom Dieck, *Cryst. Struct. Comm.*, 9 (1980) 783.
- 15 A. Slawisch: *Organoiron Compounds Part B9* in: Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1985.
- 16 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 1. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973.
- 17 C. Brown, B.T. Heaton, L. Longhetti, W.T. Povey und D.O. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 192 (1980) 93.
- 18 R.R. Schrock und J.A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3089; J. Jeffery, E.J. Probitts und R.J. Mawby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 2423.
- 19 I.F. Dahl, C. Martell und D.L. Wampler, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1761.
- 20 J.P. Farr, M.M. Olmstead, E.E. Wood und A.L. Balek, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 792 und dort zit. Lit.
- 21 M.R. Churchill, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 190.

- 22 D.G. Leppard, H.-J. Hansen, K. Bachmann und W. v. Philipsborn, *J. Organomet. Chem.*, 110 (1976) 359.
- 23 J.A. McCleverty und G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, 8 (1966) 211; R. Cramer, *Inorg. Synth.*, 15 (1974) 14.
- 24 E.H. Braye, W. Hübel, M.D. Rausch und T.M. Wallace, *Inorg. Synth.*, 8 (1966) 178.
- 25 Der vollständige Datensatz wurde beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-52476 hinterlegt und kann von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.