

sungsmittelmoleküle in den Strukturverband eingelagert werden.

Eingegangen am 28. November 1984,
in veränderter Fassung am 13. Februar 1985 [Z 1093]

- [1] R. Kniep, A. Rabenau, *Top. Curr. Chem.* 111 (1983) 147.
[2] Die gleiche Zusammensetzung weisen auch die bereits bekannten Subhalogenide Te_2X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [1] auf.
[3] A. Rabenau in P. Hartmann: *Crystal Growth – an Introduction*, North-Holland, Amsterdam 1973, S. 198.
[4] Zuchtbedingungen: Quarzampulle ca. 14 cm^3 ; 1.5 g einer 1:1-Mischung aus GeTe und Te; 60% Füllungsgrad mit 67proz. HI; Temperaturgradient $170 \rightarrow 160^\circ\text{C}$ ca. 18 h; Abkühldauer ca. 12 h; Reaktionsprodukte: GeI_4 , Te, $(\text{Te}_2)_2(\text{I}_2)$; Ausbeute an Intercalationsverbindung ca. 50 mg; Germanium ist im Intercalat nicht nachzuweisen; die Synthese gelingt auch bei Gegenwart von Arsen; ohne diese „Fremdelemente“ wird die Verbindung nicht gebildet; auffallend ist der relativ hohe Wasserstoffpartialdruck in den Ampullen nach Beendigung der Hydrothermalexperimente.
[5] Kristallographische Angaben 1: 157 (103) Reflexe (Syntax PZ1, $\text{MoK}\alpha$); $R = 0.079$; Cmmm; $a = 4.464(4)$, $b = 4.924(5)$, $c = 9.037(16) \text{ \AA}$; $Z = 1$; $\rho_s = 6.39 \text{ g/cm}^3$ (vollständige Besetzung der Iodpositionen); 6.13 g/cm^3 bei der beobachteten Besetzung von 88%. In der Raumgruppe Cmmm sind für jedes Iodatome zwei sich gegenseitig ausschließende Lagen vorhanden, die alternativ zu besetzen sind. Die im Text und in Abbildung 1 gewählte geordnete Beschreibung der Iodschichten geht von der Besetzung jeweils nur einer dieser Lagen aus. Diese röntgenographisch festgestellte Fehlordnung kann z. B. auf wechselnde Orientierung der Iodmoleküle in aufeinanderfolgenden Schichten zurückzuführen sein. Photographisch sind Überstrukturreflexe auch bei längeren Belichtungszeiten nicht beobachtet worden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51279, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[6] P. Cherin, P. Unger, *Acta Crystallogr.* 23 (1967) 670.
[7] F. van Bolhuis, P. B. Koster, T. Migchelsen, *Acta Crystallogr.* 23 (1967) 90.
[8] A. Grüttner, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 94 (1982) 933; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 912.
[9] HI-Anteil ca. 5%. Es ist zu berücksichtigen, daß die Messung an einer aus mehreren Kristallen bestehenden Probe durchgeführt wurde.
[10] J. Burmeister, *Mater. Res. Bull.* 6 (1971) 219.

Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\eta^2\text{-CH}_2\text{O})]$: Ein Formaldehyd-Komplex des Molybdäns**

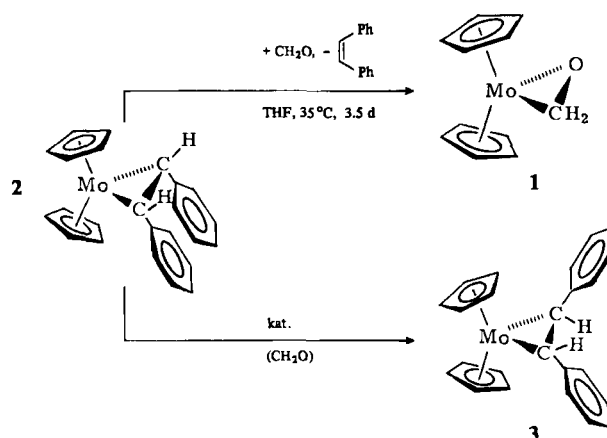
Von Gerhard E. Herberich* und Jun Okuda

Professor F. Gordon A. Stone zum 60. Geburtstag gewidmet

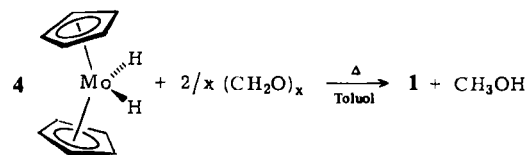
Organometall-Komplexe mit Formaldehyd-Liganden beanspruchen erhebliches Interesse als Modellsubstanzen für Zwischenstufen der homogenen CO-Reduktion^[1]. Für die Untersuchung der Formaldehyd-Koordination an unterschiedlichen Metallzentren, jedoch vergleichbarer Ligandenumgebung, eignen sich die sterisch kompakten und elektronisch flexiblen Metallocen-Fragmente $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ „früher“ Übergangsmetalle. Während Vanadocen mit Paraformaldehyd unter Addition einer CH_2O -Einheit zu einem einkernigen Formaldehyd-Komplex reagiert^[1b], liefern Zirconocenhydride bei Einwirkung von CO zwei- oder dreikernige Derivate mit verbrückendem CH_2O -Liganden^[1c]. Wir berichten hier über den Molybdänocen-Formaldehyd-Komplex 1^[2].

Der substitutionslabile Molybdänocen-Komplex 2^[3] reagiert mit Formaldehyd oder mit Paraformaldehyd in

Tetrahydrofuran (THF) zum Formaldehyd-Komplex 1; gleichzeitig entsteht durch katalytische Isomerisierung aus dem (Z)-Stilben-Komplex 1 der substitutionsinerte (E)-Stilben-Komplex 3^[4].



Die Umsetzung von Molybdänocendihydrid 4 mit Paraformaldehyd zu 1 ist bequemer, ergiebiger und praktisch ohne Nebenreaktion^[5,6]. Im Gegensatz zur oben erwähnten Carbonylierung der Zirconocenhydride führt die Carbonylierung von 4 nicht zu einem Formaldehyd-Komplex^[7].



Die spektroskopischen Daten von 1 sprechen für eine „Metallaoxiran“-Struktur mit η^2 -koordiniertem Formaldehyd. Die NMR-Signale der H- und C-Atome der CH_2O -Einheit sind gegenüber denen von freiem CH_2O erheblich hochfeldverschoben ($\Delta\delta(^1\text{H})$: 6.57 ppm; $\Delta\delta(^{13}\text{C})$: 149.2 ppm), was mit einer ausgeprägten Rückbindung vom Metallzentrum zum π^* -Acceptororbital des „Oxaethens“ erklärt werden kann. Mit dieser Bindungsvorstellung steht auch die drastische Frequenzverschiebung der ν_{CO} -Absorption des Formaldehyds im Einklang. Im IR-Spektrum von 1 beobachtet man neben dem charakteristischen Bandenmuster des $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -Fragments eine intensive Bande bei 1155 cm^{-1} für die C–O-Bindung^[8]. Da die gleiche Bande für $[\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_2\text{O})]$ bei 1160 cm^{-1} auftritt^[1b], ist die Rückbindung in beiden Verbindungen offenbar ähnlich stark.

Eingegangen am 7. Dezember 1984 [Z 1104]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Prof. Dr. G. E. Herberich, Dr. J. Okuda [*]
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

[**] Neue Anschrift: Department of Chemistry
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] a) W. E. Buhro, A. T. Patton, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, F. B. McCormick, M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1056, zit. Lit.; b) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *ibid.* 104 (1982) 2019; c) *ibid.* 105 (1983) 1690; K. Kropp, V. Skibbe, G. Erker, C. Krüger, *ibid.* 105 (1983) 3353.

[2] C. Floriani et al. (Pisa, Italien) haben 1 auf unabhängigem Weg erhalten und durch eine Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert; C. Floriani, persönliche Mitteilung.

[3] G. E. Herberich, J. Okuda, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3112.

[4] J. Okuda, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1984; die chromatographische Aufarbeitung liefert 1 mit 28% Ausbeute.

[5] Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 450 mg (1.97 mmol) 4 in 10 mL Toluol wird mit 600 mg (20 mmol) Paraformaldehyd versetzt und die Suspension 2 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Solvens chromatographiert man den Rückstand an einer mit Al_2O_3 gefüllten Säule (7% H_2O ; $t = 20$

