

Ag-S-Valenzwinkel berechnet sich zu 119.84° und deutet damit an, daß die AgS_3 -Koordinationszentren nicht vollständig eben sind. Die S-Ag-S-Chelatwinkel sind mit

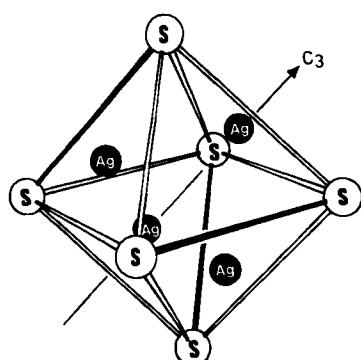


Abb. 2. Der $[\text{Ag}_6\text{S}_6]$ -Käfig als idealisiertes Zentrum von 9 mit Oktaederkästen (ohne Silber-Schwefel-Bindungen). Schwefelatome, die zum gleichen Liganden gehören, sind durch ausgefüllte Kanten verbunden.

durchschnittlich 112.62° sehr klein. Im Vergleich mit der entsprechenden Kupfer-Verbindung^[8] macht sich hier die größere Metall-Schwefel-Bindungslänge bemerkbar, die zu einer Verkleinerung des Winkels im Chelatring um etwa 5° führt. Die Atome Ag(2), Ag(3) und Ag(4) zeichnen sich neben dem kleinen Winkel im Chelatring durch je einen etwas größeren (Beispiel: S(1)-Ag(2)-S(3); Mittelwert 115.20°) und einen stark aufgeweiteten Valenzwinkel aus (Beispiel: S(2)-Ag(2)-S(3); Mittelwert 131.58°). Außerdem gehen von Ag(2), Ag(3) und Ag(4) je zwei kürzere (Mittelwert 2.468 \AA) und eine etwas längere Ag-S-Bindung aus (Mittelwert 2.572 \AA). Interessanterweise unterscheiden sich die Bindungslängen in den S-Ag-S-Chelatfragmenten, wobei die längeren Abstände zu den Schwefelatomen gebildet werden, die daneben noch an Ag(1) gebunden sind (Beispiel: Ag(2)-S(1)). Im Vergleich dazu beobachtet man an Ag(1) Valenzwinkel von $113.30(4)$, $122.77(4)$ und $123.78(4)^\circ$ sowie Ag-S-Bindungslängen von $2.475(1)$, $2.521(1)$ und $2.532(1) \text{ \AA}$. Hier dokumentiert sich die Verzerrung des realen Moleküls besonders deutlich, da die C_3 -Symmetrie gleiche Valenzwinkel und gleiche Bindungslängen verlangt.

Eingegangen am 5. September 1986 [Z 1921]

- [1] G. A. Bowmaker, G. R. Clark, J. K. Seadon, I. G. Dance, *Polyhedron* 3 (1984) 535.
- [2] I. G. Dance, *Aust. J. Chem.* 31 (1978) 2195.
- [3] S. A. Koch, R. Fikar, M. Millar, T. O'Sullivan, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 121.
- [4] G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *Proc. Int. Conf. Coord. Chem.* 24 (1986) 737 (Chemika Chronika New Series, Special Issue, August 1986).
- [5] I. G. Dance, G. A. Bowmaker, G. R. Clark, J. K. Seadon, *Polyhedron* 2 (1983) 1031.
- [6] a) I. G. Dance, J. C. Calabrese, *Inorg. Chim. Acta* 19 (1976) L41; b) D. Coucouvanis, C. N. Murphy, S. K. Kanodia, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2993.
- [7] G. Henkel, K. H. Saatkamp, P. Betz, B. Krebs, noch unveröffentlicht.
- [8] a) J. R. Nicholson, I. L. Abrahams, W. Clegg, C. D. Garner, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1092; b) P. Betz, *Dissertation*, Universität Münster 1986.
- [9] I. G. Dance, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1487.
- [10] Kristalldaten: Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, (2θ-θ)-Scan, $T = 150 \text{ K}$, empirische Absorptionskorrektur. 10 ist triklin, $a = 13.959(3)$, $b = 14.272(3)$, $c = 22.868(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 76.10(2)$, $\beta = 87.68(2)$, $\gamma = 60.96(2)^\circ$, Raumgruppe P₁, $Z = 2$, $\rho_{\text{er}} = 1.56 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 12.3 \text{ cm}^{-1}$, Kristalldimensionen $0.28 \times 0.18 \times 0.17 \text{ mm}^3$, $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$, 11996 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.034$ (0.048) für 10845 Reflexe mit $F_0 > 3.92 \sigma(F_0)$, 825 Variable (Wasserstoffatome auf idealisierten Positionen mit isotro-

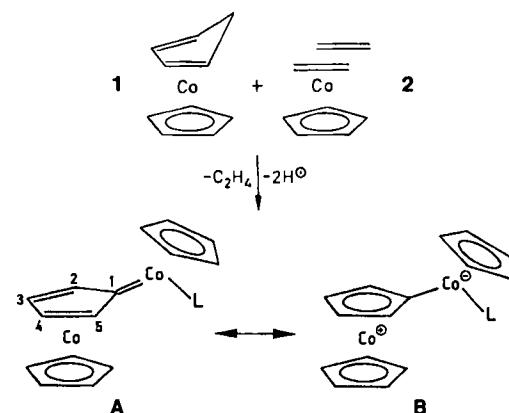
pen Temperaturfaktoren [$B(\text{H}) = 4 \text{ \AA}^2$], alle anderen Atome verfeinert mit anisotropen (Anionen und Kationen) bzw. isotropen (Methanolmoleküle) Temperaturfaktoren, ein Skalierungsfaktor). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52209, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Umwandlung von η^4 -gebundenem Cyclopentadien in das komplexierte Carben Cyclopentadienyliden

Von Hubert Wadeophol* und Hans Pritzkow

Die aktivierte *exo*-CH-Bindung von η^5 -Cyclopentadienyl- η^4 -cyclopentadiencobalt 1 geht leicht Reaktionen wie Hydridabstraktion^[11] oder Addition an aktivierte Alkine^[2] ein. Wir berichten nun über eine Reaktion, in der unter Spaltung *beider* CH-Bindungen der Methylengruppe ein neuartiger, zweikerniger Komplex des Carbens Cyclopentadienyliden aufgebaut wird.

Verbindung 1 reagiert bei 50°C mit dem Jonas-Reagens [$\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$] 2 ($\text{Cp} = \text{Cyclopentadienyl}$)^[3] zum türkisfarbenen, sehr luftempfindlichen und in unpolaren Lösungsmitteln schwerlöslichen Zweikernkomplex 3a. Der Ethen-Ligand in 3a wird durch CO oder PMe₃ unter Bildung von 3b bzw. extrem luftempfindlichem 3c leicht ersetzt.



3a, L = C₂H₄; 3b, L = CO; 3c, L = PMe₃

Nach MO-Rechnungen sollte freies Cyclopentadienyliden gewinkelt sein (18°) und Alternanz der CC-Bindungslängen (C2(4)-C3(5) kurz, C1-C2(5) mittel, C3-C4 lang) aufweisen^[4]. Der Komplex 3 kann formal durch die Grenzstrukturen A und B beschrieben werden. Beispiele für eine $\mu-\eta^4,\eta^1$ -Koordination von Cyclopentadienyliden (A) waren bisher unbekannt. Wir erwarten hier die für η^4 -Cyclodienkomplexe charakteristische Geometrie des Brückenliganden: CC-Bindungsalternanz (C3-C4 kurz, C2(4)-C3(5) mittel, C1-C2(5) lang) und Faltung um C2...C5 vom Metallatom weg. In einer η^5,η^1 -Brücke (B) werden weitgehender Bindungslängenausgleich und nur geringfügige Abweichung (aus sterischen Gründen) von der Planarität erwartet. In den röntgenographisch untersuchten Zweikernkomplexen mit $\eta^5,\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4$ -Brücke^[5] wird die Situation meist durch eine Metall-Metall-Bindung kompliziert. Dort ist der Ligand zum π -gebundenen Metallatom hin gefaltet; C3-C4 ist kürzer als alle anderen Bindungen im Ring.

[*] Dr. H. Wadeophol, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Laut Röntgen-Strukturanalyse^[6] liegt in **3c** eher die μ -(η^4 -Diolefins, η^1 -Carben)-Struktur A vor (Abb. 1). Der Brückenligand ist über seine Dieneinheit an eine CpCo-Gruppe koordiniert. Die CC-Bindungslängen im planaren Dienteil ($C_2 \cdots C_5$, Ebene E1) sind gleich, die Bindungen zum Carben-Kohlenstoffatom C_1 etwas länger. C_1 ist über eine sehr kurze Bindung (1.881(4) Å) an das CpCo(PMe₃)-Fragment gebunden^[7] und befindet sich 0.12 Å außerhalb von E1 auf der von Co1 abgewandten Seite. Die entsprechende Bindung in den μ -(η^5 , η^1 -Cyclopentadienyliiden)-Komplexen ist überraschend lang; sie hat eher die Länge

tischen 4π-Elektronen-Ringsystem begründet^[4, 13]. Die sehr kleine Wellenzahl für die Carbonylbande^[14] von **3b** ($\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1903 \text{ cm}^{-1}$ (THF)) weist andererseits darauf hin, daß der Carben-Ligand ein extrem guter σ-Donor ist. Der daraus resultierende Elektronenreichtum an Co2 wirkt sich destabilisierend auf die Co-P-Bindung in **3c** aus, das mit CO glatt zu **3b** reagiert. Die Umpolung der Lewis-Säure-Base-Eigenschaften eines Carbens im Komplex, für die **3** ein Beispiel ist, führen wir darauf zurück, daß das an der Bindung zu Co1 beteiligte Dien-π*-Orbital nicht mehr für eine Wechselwirkung mit dem Elektronenpaar des Carben-Kohlenstoffatoms zur Verfügung steht.

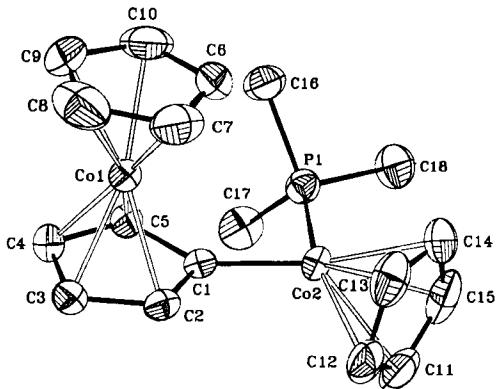
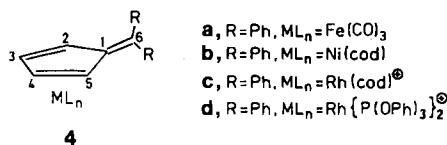


Abb. 1. Struktur von **3c** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Standardabweichungen 0.004–0.006 Å, 0.3°): Co1-(C2–C5) 2.029–2.056, Co1-(C6–C10) 2.039–2.097, Co2-P1 2.150, Co2-C1 1.881, Co2-(C11–C15) 2.073–2.119, C1-C2(5) 1.447 (1.441), C2(5)-C3(4) 1.411 (1.418), C3-C4 1.406; Co2-C1-C2 125.2, Co2-C1-C5 133.9, P1-Co2-C1 97.0.

von Metall-Alkyl-Bindungen^[5]. Der Diederwinkel E1/E2 (E2: C2, C1, C5) in **3c** beträgt 7.7°. Die durch Co2, P1 und den Mittelpunkt des Cp-Rings C11 bis C15 definierte Ebene ist im Kristall senkrecht zu E1. In Lösung ist die Konformation auf der NMR-Zeitskala symmetrischer (nur zwei ¹³C-NMR-Signale für C2–C5). Durch die Isolobal-Beziehung^[8] CH₂ → CoCp(L) [ML₄, Co¹⁺ d⁸] besteht eine Verwandtschaft zwischen **3** und Einkernkomplexen mit Pentafulven als Ligand. Typische Diensysteme liegen in den η^4 -Pentafulvenkomplexen des Typs **4** mit Diederwinkeln E1/E2 von 22.3° für **4a** bzw. 8.0° und 10.4° für **4b** (cod = 1,5-Cyclooctadien) vor^[9]. Zwischen dem Ringkohlenstoffatom C1 und dem Metallatom besteht in **4** eindeutig keine Bindung^[10]. Dagegen spricht der Abstand Co1-C1 in **3c** mit 2.240(4) Å noch für eine bindende Wechselwirkung. Zusammengefaßt deuten die strukturellen Befunde für **3c** auf einen gewissen Anteil der dipolaren „Ylid“-Grenzstruktur **B** an der tatsächlichen Struktur hin. In den kationischen Fulvenkomplexen **4c** (Winkel E1/E2 4.4°) und **4d** (Winkel E1/E2 8.8°) sind die Verhältnisse ähnlich^[11].



In Lösung verhält sich Cyclopentadienyliiden als elektrophiles Singulett-Carben^[12]. Dieses Verhalten ist in der Wechselwirkung der Carben-Orbitale mit dem antiaroma-

Arbeitsvorschriften

3a: Zu 1.57 g (8.26 mmol) **1** in 50 mL Petrolether (PE) werden bei 50°C 1.60 g (8.88 mmol) **2** in 50 mL PE getropft. Die dunkle Lösung wird im Vakuum auf ca. 70 mL eingeengt. Nach 24 h Stehen bei Raumtemperatur dekantiert man vom Kristallpulver ab, wäscht mit PE und kristallisiert aus Toluol um. Grüne Plättchen (700 mg **3a**, 2.06 mmol, 25% Ausbeute). Fp = 146°C (Zers.). – ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 4.75 (s, 5 H; Cp), 4.44 (m, 2 H; 2 × CH), 4.2 (m, 7 H; Cp + 2 × CH), 3.63 (m, 2 H von C₂H₄), 2.10 (m, 2 H von C₂H₄). – ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 85.0 (d), 81.6 (d), 81.0 (d), 78.7 (d), 35.0 (t); das Signal für C1 konnte bei keiner der Verbindungen **3** beobachtet werden.

3b, **3c**: **3a** wird in Toluol mit 1 bar CO (–60°C bis Raumtemperatur) oder überschüssigem PMe₃ (Raumtemperatur) umgesetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels von der filtrierten tiefgrünen Lösung erhält man analysenreines **3b** (L = CO, 97%); **3c** (L = PMe₃) wird aus Toluol umkristallisiert (68%). **3b**: grüne Nadeln (Zers. ab 200°C). Korrekte C,H-Analysenwerte. – ¹H-NMR (90 MHz, C₆D₆): δ = 4.85 („s“, 7 H; Cp + 2 × CH), 4.5 (m, 2 H; 2 × CH), 4.23 (s, 5 H; Cp). – ¹³C[¹H]-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 87.3, 83.7, 82.2, 79.9. **3c**: grüne Plättchen (Zers. ab 170°C). – ¹H-NMR (90 MHz, C₆D₆): δ = 5.0 (m, 2 H; 2 × CH), 4.54 (s, 5 H; Cp), 4.32 (s, 5 H; Cp), 3.87 (m, 2 H; 2 × CH), 1.40 („s“, 9 H; PMe₃). – ¹³C[¹H]-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 92 (br), 80.1, 78.6, 75.9, 21 (br).

Ein eingegangen am 8. September,
veränderte Fassung am 15. Oktober 1986 [Z 1924]

- [1] E. O. Fischer, G. E. Herberich, *Chem. Ber.* 94 (1961) 1517; Reaktionen der endo-ständigen CH-Bindung sind bei einigen exo-substituierten Komplexen bekannt: N. El Murr, *J. Organomet. Chem.* 208 (1981) C9, zit. Lit.
- [2] G. R. Knox, M. Nutley, P. L. Pauson, S. Toma, W. E. Watts, P. A. Elder, R. Griffiths, *J. Chem. Res. Miniprint* 1981, 1901.
- [3] a) K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 520; b) K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *ibid.* 95 (1983) 729 bzw. 22 (1983) 716; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1005.
- [4] M. Z. Kassaei, M. R. Nimlos, K. E. Downie, E. E. Waali, *Tetrahedron* 41 (1985) 1579.
- [5] W. A. Herrmann, G. Kriechbaum, C. Bauer, E. Guggolz, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 93 (1981) 838; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 815, zit. Lit.
- [6] Monoklin, Raumgruppe *P2₁/a*, *a* = 12.40(1), *b* = 8.105(6), *c* = 16.81(1) Å, β = 93.61(5)°, μ = 20.5 cm⁻¹, *Z* = 4, STOE-Zweikreisdiffraktometer (MoKα-Strahlung, ω-Scan), 2583 Reflexe mit *I* > σ(*I*), alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, *R* = 0.051, *R_w* = 0.052, *w* = 1/σ²(*F*). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52 127, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] Kristallographisch bestimmte Co=C-Bindungslängen sind: 1.913(11) Å in [(Ph₃Ge)(CO)₂Co(C(OEt)Et)]; F. Carre, G. Cerveau, E. Colomer, R. J. P. Corriu, J. C. Young, L. Ricard, R. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 179 (1979) 215; 1.974(15) Å in [(Ph₃P)(CO)(NO)Co(S)-1,3,4-trimethylimidazolidin-2-yliden]; A. W. Coleman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. K. Maskell, J. H. Müller, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) C9; 1.902(3) Å in [Cp(SPh)Co(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)]; [15].
- [8] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711.
- [9] Berechnet nach Angaben in [10].
- [10] F. Edelmann, B. Lubke, U. Behrens, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1325.

- [11] Z. Dauter, L. K. Hansen, R. J. Mawby, E. J. Probbits, C. D. Reynolds, *Acta Crystallogr. Sect. C* 41 (1985) 850.
[12] H. Dürr, F. Werndorff, *Angew. Chem.* 86 (1974) 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 483.
[13] R. Gleiter, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5457.
[14] Vergleichswerte für $\bar{\nu}(\text{CO})$: 1923 cm^{-1} in $[\text{CpCo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)]$; A. Spencer, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 171 (1979) 219; 1915 cm^{-1} in $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})(\text{PMe}_3)]$; H. Werner, B. Heiser, B. Klingert, R. Dölfel, *ibid.* 240 (1982) 179; 1915 cm^{-1} in $[\text{CpCo}(\text{CO})(1,3\text{-dimethylimidazolin-2-yliden})]$; [15].
[15] D. W. Macomber, R. D. Rogers, *Organometallics* 4 (1985) 1485.

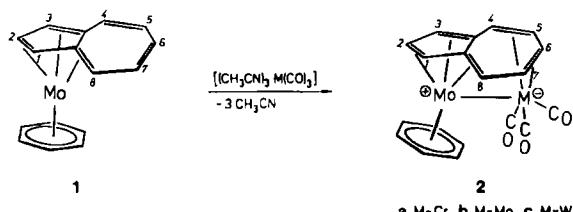
Metall-Ligand-Fragmente des Typs $\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) lassen sich an **1** unter Bildung von zweikernigen Komplexen **2** addieren. In ihnen ist Azulen überraschenderweise $\eta^6 : \eta^4$ -koordiniert – eine bisher für Azulen unbekannte Koordinationsform^[6]. Bei den zu **2** isoelektronischen, zweikernigen Komplexen vom Typ $[(\mu\text{-Azulen})\text{M}_2(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) dagegen sind die Metallatome $\eta^5 : \eta^5$ -koordiniert^[7].

Azulen als ungewöhnlicher η^6 -Ligand in Mo-Komplexen und als $\eta^6 : \eta^4$ -Brücke in heteronuclearen Zweikernkomplexen**

Von Susanne Töfke und Ulrich Behrens*

Untersuchungen der Struktur von Übergangsmetall-Azulen-Komplexen zeigen eine bevorzugte Koordination des Metallatoms an den fünfgliedrigen Ring unter Bildung eines π -Cyclopentadienyl-Systems. Außerdem ist eine Tendenz zu zweikernigen Komplexen zu erkennen^[1,2].

Wir fanden jetzt in dem einkernigen Komplex $[(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Mo}]$ **1** (Abb. 1) eine neuartige η^6 -Koordination von Azulen^[3]. Das Azulenmolekül ist über das in ihm formal enthaltene Fulven-System an das $([\text{Benzol}]\text{Mo})$ -Fragment koordiniert. Die „exocyclische“ Doppelbindung ist ähnlich wie bei η^6 -koordinierten, einkernigen Fulven-Komplexen^[4] gegenüber der Fünfringegebene stark abge-



In Lösung zeigen alle Azulen-Komplexe fluktuerendes Verhalten: Die C-Atome 4 und 8 wechseln die Art der Koordination schnell. Man beobachtet daher in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren^[8] für die acht Azulen-Protonen nur fünf Signale. Entsprechendes gilt für die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren^[8]. Der Bereich des langsamen Austauschs konnte bei allen Komplexen durch Abkühlen bis 193 K nicht erreicht werden.

Arbeitsvorschriften

Alle Arbeiten wurden unter N_2 durchgeführt.

1: Eine Suspension aus 1.64 g (6.5 mmol) Dibenzolmolybdän und 0.92 g (7.2 mmol) Azulen in 60 mL Toluol wird 5 d bei 95°C gerührt. Die blaue Lösung färbt sich langsam rotviolett. Man filtriert und engt zur Trockene ein. Mit 10 mL kaltem Pentan wird überschüssiges Azulen herausgewaschen; der Rückstand wird aus Toluol/Hexan umkristallisiert. Bei -78°C bilden sich rotviolette Kristalle. Ausbeute 1.22 g (62%); $F_p = 250^\circ\text{C}$ (Zers.); korrekte Elementaranalyse.

2: 310 mg (1.0 mmol) **1** werden mit 1 mmol $[(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) in 30 mL THF 5 h unter Rückfluß gekocht. Man filtriert und engt zur Trockene ein. Der rote Rückstand wird in CH_2Cl_2 gelöst, mit dem gleichen Volumen Hexan überschichtet und bei -30°C aufbewahrt. Nach einigen Tagen kristallisieren die Komplexe **2** aus. Ausbeuten, F_p (Zers.), $\bar{\nu}(\text{CO})$ in CH_2Cl_2 : **2a**: 220 mg (50%) dunkelrote Nadeln; 210°C ; 1921, 1853, 1820 cm^{-1} ; **2b**: 410 mg (85%) dunkelbraune Kristalle; 185°C ; 1935, 1859, 1824 cm^{-1} ; **2c**: 100 mg (18%) rotes Kristallpulver; 175°C ; 1931, 1853, 1815 cm^{-1} .

Eingegangen am 25. September,
ergänzte Fassung am 31. Oktober 1986 [Z 1936]

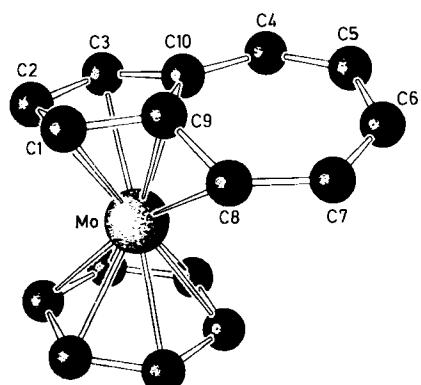


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall [4]. H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungsängen [\AA]: Mo-Zentrum des Fünfrings 1.398(1), Mo-Zentrum des Benzolrings 1.758(1), Mo-C1 2.231(6), Mo-C2 2.342(6), Mo-C3 2.346(5), Mo-C9 2.125(5), Mo-C10 2.257(5), Mo-C8 2.447(6), C1-C2 1.380(9), C2-C3 1.405(8), C3-C10 1.416(7), C10-C4 1.442(7), C4-C5 1.349(8), C5-C6 1.410(9), C6-C7 1.342(9), C7-C8 1.457(10), C8-C9 1.422(8), C9-C10 1.454(7), C1-C9 1.443(8).

knickt (33°). Im Azulen-Liganden sind die Bindungen sehr unterschiedlich lang; sie nähern sich einem System alternierender Doppel- und Einfachbindungen. In nicht koordiniertem Azulen^[5] und in den η^5 -gebundenen, einkernigen $[(\text{Azulen})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Komplexen^[2] dagegen tritt keine Bindungsängenalternanz auf. Anders als bei **1** ist dort der Azulen-Ligand planar.

[*] Prof. Dr. U. Behrens, Dr. S. Töfke
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Übergangsmetall-Fulven-Komplexe, 30. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 29. Mitteilung: F. Edelmann, O. Koch, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* 311 (1986) 111.

- [1] M. R. Churchill, *Prog. Inorg. Chem.* 11 (1970) 54; M. R. Churchill, R. A. Lashewycz, F. J. Rotella, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 265, zit. Lit.; O. M. Valderama, P. Cifuentes, C. Foces-Foces, F. H. Cano, *J. Organomet. Chem.* 276 (1984) 67.
[2] O. Koch, F. Edelmann, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* 168 (1979) 167; F. Edelmann, U. Behrens, *ibid.* 232 (1982) C24.
[3] Syntax-AED, Mo₂: orthorhombisch *Pbca*, $Z=8$, $a=7.913(2)$, $b=13.319(6)$, $c=22.928(6)$ \AA , $V=2416(1)$ \AA^3 , $5 < 2\theta < 60^\circ$, 3550 unabhängige Reflexe, 1962 beobachtet mit $F > 4\sigma(F)$, $R = 0.048$, $R_w = 0.046$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52157, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[4] J. A. Bandy, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, J. C. Green, C. E. Davies, M. L. H. Green, N. J. Hazel, A. Izquierdo, J. J. Martin-Polo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 2037; F. Edelmann, S. Töfke, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* 309 (1986) 87, zit. Lit.
[5] H. N. C. Wong, K. P. So, T. C. W. Mak, *Z. Kristallogr.* 169 (1984) 117.
[6] Eine Röntgen-Strukturanalyse wurde von **2a** durchgeführt: Länge der Mo–Cr-Bindung 3.178(1) \AA .
[7] M. R. Churchill, P. H. Bird, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1545; F. Edelmann, S. Töfke, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* 308 (1986) 27.
[8] $^1\text{H-NMR}$ -Daten (360 MHz, 20°C): **1** (CDCl_3): $\delta = 4.26$ (s; C_6H_5), 4.88 (d, $J = 2.8$ Hz; $\text{H} 1/3$), 5.56 (t, $J = 2.8$ Hz; $\text{H} 2$), 5.69 (d, $J = 9.3$ Hz; $\text{H} 4/8$),