

Ag-S-Valenzwinkel berechnet sich zu  $119.84^\circ$  und deutet damit an, daß die  $\text{AgS}_3$ -Koordinationszentren nicht vollständig eben sind. Die S-Ag-S-Chelatwinkel sind mit

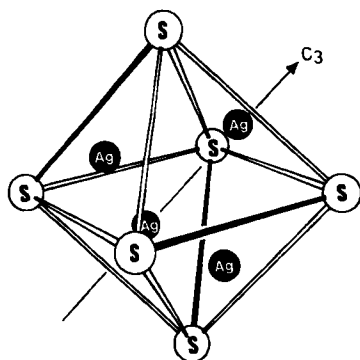


Abb. 2. Der  $[\text{Ag}_4\text{S}_6]$ -Käfig als idealisiertes Zentrum von **9** mit Oktaederkanten (ohne Silber-Schwefel-Bindungen). Schwefelatome, die zum gleichen Liganden gehören, sind durch ausgefüllte Kanten verbunden.

durchschnittlich  $112.62^\circ$  sehr klein. Im Vergleich mit der entsprechenden Kupfer-Verbindung<sup>[8]</sup> macht sich hier die größere Metall-Schwefel-Bindungslänge bemerkbar, die zu einer Verkleinerung des Winkels im Chelatring um etwa  $5^\circ$  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  $115.20^\circ$ ) und einen stark aufgeweiteten Valenzwinkel aus (Beispiel: S(2)-Ag(2)-S(3); Mittelwert  $131.58^\circ$ ). Außerdem gehen von Ag(2), Ag(3) und Ag(4) je zwei kürzere (Mittelwert  $2.468 \text{ \AA}$ ) und eine etwas längere Ag-S-Bindung aus (Mittelwert  $2.572 \text{ \AA}$ ). 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-P2-Vierkreisdiffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszähler,  $(2\theta-\theta)$ -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  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.56 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 12.3 \text{ cm}^{-1}$ , 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-

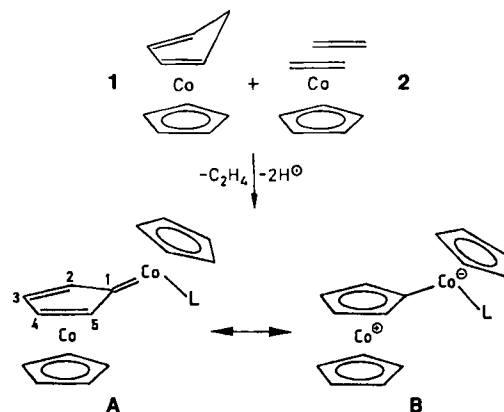
pen Temperaturfaktoren [ $B(\text{H}) = 4 \text{ \AA}^2$ ], alle anderen Atome verfeinert mit anisotropen (Anionen und Kationen) bzw. isotropen (Methanolmoleküle) Temperaturfaktoren, ein Skalierungsfaktor). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie,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

## Umwandlung von $\eta^4$ -gebundenem Cyclopentadien in das komplexierte Carben Cyclopentadienyliden

Von Hubert Wadepohl\* und Hans Pritzkow

Die aktivierte *exo*-CH-Bindung von  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl- $\eta^4$ -cyclopentadiencobalt **1** geht leicht Reaktionen wie Hydridabstraktion<sup>[1]</sup> oder Addition an aktivierte Alkine<sup>[2]</sup> 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  $50^\circ\text{C}$  mit dem Jonas-Reagens  $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  **2** ( $\text{Cp}$  = Cyclopentadienyl)<sup>[3]</sup> zum türkisfarbenen, sehr luftempfindlichen und in unpolaren Lösungsmitteln schwerlöslichen Zweikernkomplex **3a**. Der Ethen-Ligand in **3a** wird durch CO oder  $\text{PMe}_3$  unter Bildung von **3b** bzw. extrem luftempfindlichem **3c** leicht ersetzt.



**3a**,  $L = \text{C}_2\text{H}_4$ ; **3b**,  $L = \text{CO}$ ; **3c**,  $L = \text{PMe}_3$

Nach MO-Rechnungen sollte freies Cyclopentadien-1-lyden gewinkelt sein ( $18^\circ$ ) und Alternanz der CC-Bindungslängen (C2(4)-C3(5) kurz, C1-C2(5) mittel, C3-C4 lang) aufweisen<sup>[4]</sup>. Der Komplex **3** kann formal durch die Grenzstrukturen **A** und **B** beschrieben werden. Beispiele für eine  $\mu\text{-}\eta^4, \eta^1$ -Koordination von Cyclopentadienyliden (**A**) waren bisher unbekannt. Wir erwarten hier die für  $\eta^4$ -Cyclopentadienkomplexe charakteristische Geometrie des Brückenliganden: CC-Bindungsalternanz (C3-C4 kurz, C2(4)-C3(5) mittel, C1-C2(5) lang) und Faltung um  $\text{C}2 \cdots \text{C}5$  vom Metallatom weg. In einer  $\eta^5, \eta^1$ -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<sup>[5]</sup> wird die Situation meist durch eine Metall-Metall-Bindung kompliziert. Dort ist der Ligand zum  $\pi$ -gebundenen Metallatom hin gefaltet; C3-C4 ist kürzer als alle anderen Bindungen im Ring<sup>[5]</sup>.

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

Laut Röntgen-Strukturanalyse<sup>[6]</sup> liegt in **3c** eher die  $\mu$ -( $\eta^4$ -Diolefin,  $\eta^1$ -Carben)-Struktur **A** vor (Abb. 1). Der Brückenligand ist über seine Dieneinheit an eine CpCo-Gruppe koordiniert. Die CC-Bindungslängen im planaren Dienteil (C2...C5, Ebene E1) sind gleich, die Bindungen zum Carben-Kohlenstoffatom C1 etwas länger. C1 ist über eine sehr kurze Bindung (1.881(4) Å) an das CpCo(PMe<sub>3</sub>)-Fragment gebunden<sup>[7]</sup> und befindet sich 0.12 Å außerhalb von E1 auf der von Co1 abgewandten Seite. Die entsprechende Bindung in den  $\mu$ -( $\eta^5$ ,  $\eta^1$ -Cyclopentadienyliden)-Komplexen ist überraschend lang; sie hat eher die Länge

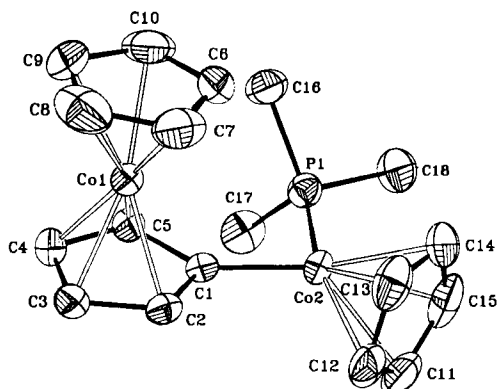
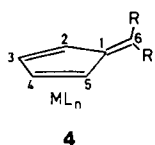


Abb. 1. Struktur von **3c** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Standardabweichungen 0.004–0.006 Å, 0.3°): Co1–(C2...C5) 2.029...2.056, Co1–(C6...C10) 2.039...2.097, Co2–P1 2.150, Co2–C1 1.881, Co2–(C11...C15) 2.073...2.119, C1–C2(5) 1.447 (1.441), C2(5)–C3(4) 1.411 (1.418), C3–C4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

von Metall-Alkyl-Bindungen<sup>[5]</sup>. 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 <sup>13</sup>C-NMR-Signale für C2–C5). Durch die Isolobal-Beziehung<sup>[8]</sup> CH<sub>2</sub> ↔ CoCp(L) [ML<sub>4</sub>, Co<sup>I</sup> d<sup>8</sup>] besteht eine Verwandtschaft zwischen **3** und Einkernkomplexen mit Pentafulven als Ligand. Typische Diensysteme liegen in den  $\eta^4$ -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<sup>[9]</sup>. Zwischen dem Ringkohlenstoffatom C1 und dem Metallatom besteht in **4** eindeutig keine Bindung<sup>[10]</sup>. 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<sup>[11]</sup>.



- a**, R = Ph, ML<sub>n</sub> = Fe(CO)<sub>3</sub>  
**b**, R = Ph, ML<sub>n</sub> = Ni(cod)  
**c**, R = Ph, ML<sub>n</sub> = Rh(cod)<sup>+</sup>  
**d**, R = Ph, ML<sub>n</sub> = Rh{P(OPh)<sub>3</sub>}<sub>2</sub><sup>+</sup>

**4**

In Lösung verhält sich Cyclopentadienyliden als elektrophiles Singulett-Carben<sup>[12]</sup>. Dieses Verhalten ist in der Wechselwirkung der Carben-Orbitale mit dem antiaroma-

tischen 4 $\pi$ -Elektronen-Ringsystem begründet<sup>[14, 13]</sup>. Die sehr kleine Wellenzahl für die Carbonylbande<sup>[14]</sup> von **3b** ( $\nu$ (CO) = 1903 cm<sup>-1</sup> (THF)) weist andererseits darauf hin, daß der Carben-Ligand ein extrem guter  $\sigma$ -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- $\pi^*$ -Orbital nicht mehr für eine Wechselwirkung mit dem Elektronenpaar des Carben-Kohlenstoffatoms zur Verfügung steht.

## Arbeitsvorschriften

**3a**: Zu 1.57 g (8.26 mmol) **1** in 50 mL Petroether (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 eingeeengt. 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.). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 4.75 (s, 5 H; Cp), 4.44 (m, 2 H; 2  $\times$  CH), 4.2 (m, 7 H; Cp + 2  $\times$  CH), 3.63 (m; 2 H von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 2.10 (m; 2 H von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 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 PMe<sub>3</sub> (Raumtemperatur) umgesetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels von der filtrierten tiefgrünen Lösung erhält man analysenreines **3b** (L = CO, 97%); **3c** (L = PMe<sub>3</sub>) wird aus Toluol umkristallisiert (68%). **3b**: grüne Nadeln (Zers. ab 200°C). Korrekte C,H-Analysenwerte. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 4.85 („s“, 7 H; Cp + 2  $\times$  CH), 4.5 (m, 2 H; 2  $\times$  CH), 4.23 (s, 5 H; Cp). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 87.3, 83.7, 82.2, 79.9. **3c**: grüne Plättchen (Zers. ab 170°C). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 5.0 (m, 2 H; 2  $\times$  CH), 4.54 (s, 5 H; Cp), 4.32 (s, 5 H; Cp), 3.87 (m, 2 H; 2  $\times$  CH), 1.40 („s“, 9 H; PMe<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 92 (br), 80.1, 78.6, 75.9, 21 (br).

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. Kassae, 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 *P*2<sub>1</sub>/a, *a* = 12.40(1), *b* = 8.105(6), *c* = 16.81(1) Å,  $\beta$  = 93.61(5)°,  $\mu$  = 20.5 cm<sup>-1</sup>, *Z* = 4, STOE-Zweikreisdiffraktometer (MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan), 2583 Reflexe mit *I* >  $\sigma$ (*I*), alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, *R* = 0.051, *R*<sub>w</sub> = 0.052, *w* = 1/ $\sigma^2$ (*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 [(Ph<sub>3</sub>Ge(CO))<sub>2</sub>Co(C(OEt)Et)]<sub>2</sub>; 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 [(Ph<sub>3</sub>P)(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. Probits, C. D. Reynolds, *Acta Crystallogr. Sect. C* 41 (1985) 850.  
 [12] H. Dürr, F. Werdorff, *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  $\nu(\text{CO})$ : 1923  $\text{cm}^{-1}$  in  $[\text{CpCo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)]$ ; A. Spencer, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 171 (1979) 219; 1915  $\text{cm}^{-1}$  in  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})(\text{PMe}_3)]$ ; H. Werner, B. Heiser, B. Klingert, R. Döfler, *ibid.* 240 (1982) 179; 1915  $\text{cm}^{-1}$  in  $[\text{CpCo}(\text{CO})(1,3\text{-dimethylimidazolidin-2-yliden})]$ ; [15].  
 [15] D. W. Macomber, R. D. Rogers, *Organometallics* 4 (1985) 1485.

## Azulen als ungewöhnlicher $\eta^6$ -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  $\pi$ -Cyclopentadienyl-Systems. Außerdem ist eine Tendenz zu zweikernigen Komplexen zu erkennen<sup>[1,2]</sup>.

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  $\eta^6$ -Koordination von Azulen<sup>[3]</sup>. 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  $\eta^6$ -koordinierten, einkernigen Fulven-Komplexen<sup>[4]</sup> gegenüber der Fünfringebene stark abge-

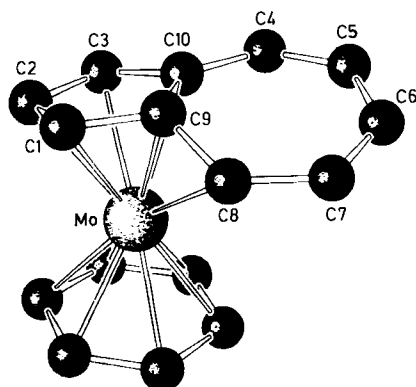


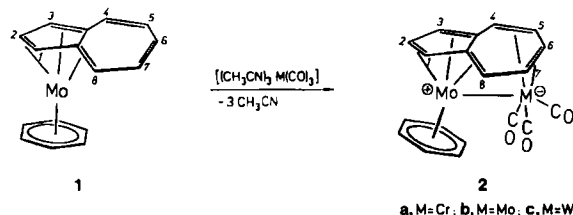
Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall [4]. H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Mo-Zentrum des Fünfrings 1.898(1), Mo-Zentrum des Benzolrings 1.758(1), Mo-C1 2.231(6), Mo-C2 2.342(6), Mo-C3 2.346(5), Mo-C9 2.125(5), Mo-C10 2.257(5), Mo-C8 2.447(6), 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 ( $33^\circ$ ). Im Azulen-Liganden sind die Bindungen sehr unterschiedlich lang; sie nähern sich einem System alternierender Doppel- und Einfachbindungen. In nicht koordiniertem Azulen<sup>[5]</sup> und in den  $\eta^5$ -gebundenen, einkernigen  $[(\text{Azulen})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Komplexen<sup>[2]</sup> dagegen tritt keine Bindungslängenalternanz 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.

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<sup>[6]</sup>. 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<sup>[7]</sup>.



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

### Arbeitsvorschriften

Alle Arbeiten wurden unter  $\text{N}_2$  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  $95^\circ\text{C}$  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  $-78^\circ\text{C}$  bilden sich rotviolette Kristalle. Ausbeute 1.22 g (62%);  $\text{Fp} = 250^\circ\text{C}$  (Zers.); korrekte Elementaranalyse.

**2:** 310 mg (1.0 mmol) **1** werden mit 1 mmol  $[(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{M}(\text{CO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) in 30 mL THF 5 h unter Rückfluß gekocht. Man filtriert und engt zur Trockene ein. Der rote Rückstand wird in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, mit dem gleichen Volumen Hexan überschichtet und bei  $-30^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Nach einigen Tagen kristallisieren die Komplexe **2** aus. Ausbeuten,  $\text{Fp}$  (Zers.),  $\nu(\text{CO})$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : **2a**: 220 mg (50%) dunkelrote Nadeln;  $210^\circ\text{C}$ ; 1921, 1853, 1820  $\text{cm}^{-1}$ . – **2b**: 410 mg (85%) dunkelbraune Kristalle;  $185^\circ\text{C}$ ; 1935, 1859, 1824  $\text{cm}^{-1}$ . – **2c**: 100 mg (18%) rotes Kristallpulver;  $175^\circ\text{C}$ ; 1931, 1853, 1815  $\text{cm}^{-1}$ .

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

- [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] Syntex-AED,  $\text{MoK}\alpha$ : orthorhombisch  $Pbca$ ,  $Z=8$ ,  $a=7.913(2)$ ,  $b=13.319(6)$ ,  $c=22.928(6)$  Å,  $V=2416(1)$  Å<sup>3</sup>,  $5 < 2\theta < 60^\circ$ , 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) Å.  
 [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,  $20^\circ\text{C}$ ): **1** ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=4.26$  (s;  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 4.88 (d,  $J=2.8$  Hz; H 1/3), 5.56 (t,  $J=2.8$  Hz; H2), 5.69 (d,  $J=9.3$  Hz; H 4/8),