

Koordinationschemie

DOI: 10.1002/ange.200500375

Molekülverbindungen mit Mo-O-Bi-Einheiten**

Stefan Roggan, Christian Limberg und
Burkhard Ziemer*

Professor Manfred Meisel zum 65. Geburtstag gewidmet

Die bemerkenswerte katalytische Aktivität von $n\text{MoO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Phasen bei der allylischen Propenoxidation (SOHIO-Prozess) ist seit langem Gegenstand kontroverser Diskussionen.^[1] Sie könnte mit dem Vorliegen von Mo-O-Bi-Strukturlementen auf der Katalysatoroberfläche zusammenhängen, wenn man davon ausgeht, dass diese ein besonderes Potenzial für H-Atom-Abstraktionen oder Radikaleinfangreaktionen entwickeln können. Über die strukturelle Charakterisierung von molekularen Verbindungen mit Mo-O-Bi-Gruppen ist bislang nicht berichtet worden,^[2] doch die Annahme, dass solche Einheiten eventuell Schlüsselrollen in der heterogenen Katalyse spielen,^[1] hat uns angeregt, ihre Etablierung in der Molekülchemie zu verfolgen. Nachdem in ersten Versuchen zur Synthese von Komplexen mit oxoverbrückten Molybdän- und Bismutzentren durch nahe liegende Metathesereaktionen immer nur unlösliche Feststoffe erhalten worden waren, wandten wir uns zunächst der ebenfalls noch unerschlossenen

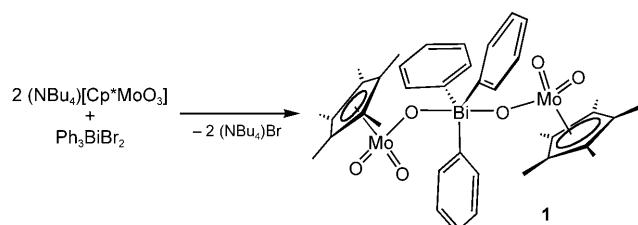
[*] S. Roggan, Prof. Dr. C. Limberg, Dr. B. Ziemer
Humboldt-Universität zu Berlin
Institut für Chemie
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-2093-6966
E-mail: christian.limberg@chemie.hu-berlin.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem BMBF und der Dr. Otto Röhm Gedächtnisstiftung für finanzielle Unterstützung. Außerdem möchten wir P. Neubauer für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen sowie C. Jankowski für die Herstellung der Ausgangsmaterialien danken.

Mo-Bi-Alkoxid-Chemie zu: Weil oftmals eine enge strukturelle und chemische Verwandtschaft zwischen alkoxidischen und oxidischen Systemen besteht, sollten die dabei gewonnenen Erkenntnisse auch bei der Entwicklung von Strategien für die Synthese der entsprechenden oxidischen Strukturen helfen. Ausgehend von Komplexen, in denen die Koordinationssphäre der Mo-Zentren teilweise durch fest gebundene organische Liganden abgeschirmt wird, gelang die Isolierung der ersten Mo-Bi-Alkoxide.^[3] Diese erwiesen sich zudem als geeignete Einkomponentenvorstufen für die Erzeugung neuartiger Molybdänoxo-Bismutoxo-Komposite auf inerten Trägermaterialien.^[4] Da jedoch alle Versuche misslangen, ausgehend von diesen Verbindungen entsprechende Mo-O-Bi-Komplexe zu erhalten, beschlossen wir, einer alternativen Strategie zu folgen: In die Mo-Bi-Bindungen maßgeschneideter Komplexe sollten durch Reaktion mit sauerstoffübertragenden Reagentien O-Atome inseriert werden.^[5] Zwar konnten im Rahmen dieser Arbeiten bemerkenswerte C-H-Aktivierungen beobachtet werden,^[6] die gesuchten Mo-O-Bi-Komplexe entzogen sich jedoch nach wie vor der Isolierung.

Im Jahre 1980 berichteten Klemperer und Liu über die Reaktion zwischen Ph_3BiBr_2 und wasserhaltigem $(\text{NBu}_4)_2[\text{MoO}_4]$.^[7] Sie isolierten einen weißen Feststoff, dessen chemische Analyse der Zusammensetzung $(\text{NBu}_4)_2[\text{BiPh}_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entsprach, und eine Struktur wurde vorgeschlagen, in der ein Bi^{V} -Ion von drei Phenylsubstituenten und zwei Molybdat-Ionen umgeben ist. Diese Annahme konnte jedoch nicht durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Somit blieb auch die Frage offen, ob die Wechselwirkung zwischen dem Bismutzentrum und den Molybdat-Einheiten eher kovalent oder ionisch ist.

Nach unseren Erfahrungen aus der Mo-Bi-Alkoxid-Chemie mit Organomolybdän-Verbindungen^[3] lag es nahe, Klemperers Reaktion unter Verwendung des Organomolybdän(vi)-Oxoanions $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) anstelle des einfachen $[\text{MoO}_4]^{2-}$ zu wiederholen. Die Reaktion von Ph_3BiBr_2 ^[8] mit zwei Äquivalenten $(\text{NBu}_4)[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$ ^[9] in Dichlormethan führte zu einer gelben Lösung, welche die gewünschte Verbindung $[(\text{Cp}^*\text{MoO}_3)_2\text{BiPh}_3]$ (**1**) enthielt (Schema 1). Aufarbeitung und Kristallisation aus Diethyl-



Schema 1. Synthese von **1**.

ether ergaben Einkristalle, die röntgenographisch untersucht wurden. Die Strukturanalyse enthüllte die unseres Wissens ersten zweifelsfrei nachgewiesenen Mo-O-Bi-Einheiten in einer Molekülverbindung (Abbildung 1).^[10]

Das Bismutatom befindet sich im Zentrum einer leicht verzerrten trigonalen Bipyramide, in der die Sauerstoffatome die apicalen Positionen einnehmen. Die Phenylringe besetzen

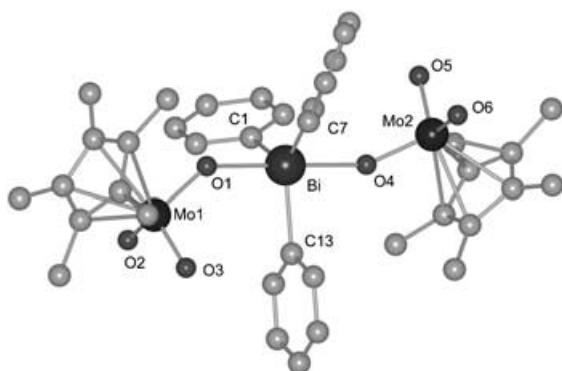


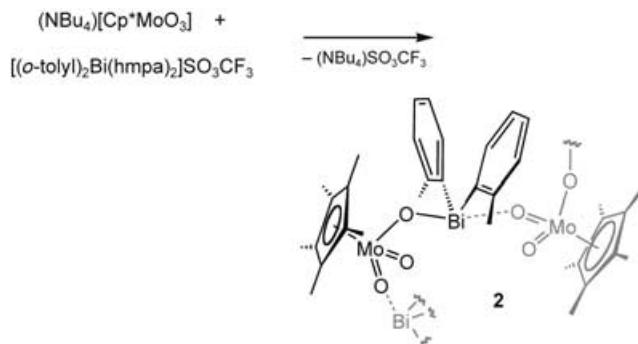
Abbildung 1. Molekülstruktur von **1**; Wasserstoffatome und ein cokristallisiertes Molekül Diethylether wurden weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Bi-O1 2.198(6), Bi-O4 2.204(6), Bi-C1 2.187(9), Bi-C7 2.211(7), Bi-C13 2.195(7), Mo1-O1 1.835(5), Mo1-O2 1.725(6), Mo1-O3 1.706(6), Mo2-O4 1.822(5), Mo2-O5 1.728(6), Mo2-O6 1.718(6); O1-Bi-O4 176.7(2), C1-Bi-C13 114.3(3), C1-Bi-C7 122.0(3), C13-Bi-C7 123.7(3), C1-Bi-O1 92.9(3), C13-Bi-O1 91.0(3), C7-Bi-O1 88.0(3), C1-Bi-O4 90.3(3), C7-Bi-O4 89.6(3), C13-Bi-O4 88.4(3), Mo1-O1-Bi 139.5(3), Mo2-O4-Bi 152.8(3), O3-Mo1-O2 105.9(3), O3-Mo1-O1 106.9(3), O2-Mo1-O1 106.3(3), O6-Mo2-O5 106.1(3), O6-Mo2-O4 107.4(3), O5-Mo2-O4 105.4(3).

die äquatorialen Koordinationsstellen in einer für Ph_3BiX_2 -Strukturen üblichen Weise.^[11a] Die Mo-O-Bi-Einheiten sind gewinkelt (Mo1-O1-Bi 139.5(3)°, Mo2-O4-Bi 152.8(3)°), und die Bi-O-Abstände sind mit 2.198(6) (Bi-O1) und 2.204(6) Å (Bi-O4) etwas größer als diejenigen in den bekannten μ -Oxo-verbrückten zweikernigen Organobismut(v)-Verbindungen des Typs $[(\text{Ar}_3\text{BiY})_2\text{O}]$ (2.02–2.12 Å; Y = ClO_4^- , CF_3SO_3^- , Ar = Ph; Y = Cl^- , Ar = 4-(Me₂N)C₆H₄).^[11b-d] Dies mag daraus resultieren, dass die beiden Oxoliganden in **1** *trans* zueinander angeordnet sind und als starke π -Acceptoren um dieselben Metallorbitale konkurrieren, wodurch sie ihre Bindungen gegenseitig schwächen. In den oben erwähnten μ -Oxo-verbrückten zweikernigen Organobismut(v)-Verbindungen befinden sich dagegen nur schwach koordinierende Liganden in den *trans*-Positionen zu den Sauerstoffatomen, und diese bilden somit stärkere Bindungen zu den Bismutatomen. Die Mo-O-Einfachbindungen in **1** (1.835(5) (Mo1-O1) und 1.822(5) Å (Mo2-O4)) erscheinen recht kurz verglichen mit den entsprechenden Bindungen in den polymorphen Strukturen von $[(\text{Cp}^*\text{MoO}_2)_2\text{O}]$ (1.855(6)–1.894(4) Å).^[12] Die Mo-O-Doppelbindungslängen innerhalb dieser Strukturen variieren sehr stark (1.667(8)–1.721(5) Å),^[12] und diejenigen in **1** (1.706(6)–1.728(6) Å) sind eher mit den längeren zu vergleichen.

Nachdem die Strategie der Umhüllung eines harten $\{(\text{O}_2\text{Mo})-\text{O}-\text{Bi}\}$ -Metalloxo-Kerns mit weichen Liganden erfolgreich zur Synthese eines Mo^{VI}-O-Bi^V-Komplexes geführt hatte, sollte sie nun auch zur Bewältigung des nächsten Synthesезiels angewendet werden. Zwar weisen manche Autoren auch Bi^V-Ionen eine aktive Rolle im SOHIO-Prozess zu,^[13] die große Mehrheit jedoch hält ausschließlich Bi^{III}-Spezies für katalytisch wirksam.^[1] Als nächstes versuchten wir daher die Synthese von Mo^{VI}-O-Bi^{III}-Komplexen, und der Weg dorthin schien klar vorgezeichnet zu sein: Ph_2BiBr ^[8]

sollte mit $(\text{NBu}_4)[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$ umgesetzt werden. Bi^{III} -Verbindungen wie Ph_2BiBr sind allerdings Lewis-sauer und neigen stark zur Bindung von anionischen Liganden unter Bildung hypervalenter Spezies, und tatsächlich führten zahlreiche Versuche immer nur zu dem gut kristallisierenden $(\text{NBu}_4)\text{-}[\text{Ph}_2\text{BiBr}]$.^[14] Die Isolierung dieses Komplexes bezeugt, dass die beabsichtigte Metathesereaktion unter Freisetzung von $(\text{NBu}_4)\text{Br}$ zumindest zu einem gewissen Ausmaß stattgefunden haben muss, doch das Absfangen des entstandenen $(\text{NBu}_4)\text{Br}$ durch unverbrauchtes Ph_2BiBr führte zu einem uneinheitlichen Reaktionsverlauf und verhinderte die Isolierung der zweiten bismuthaltigen Komponente. Daraufhin setzten wir $[(o\text{-tolyl})_2\text{Bi}(\text{hmpa})_2]\text{SO}_3\text{CF}_3$ (*o*-Tolyl = $2\text{-MeC}_6\text{H}_4$; hmpa = Hexamethylphosphorsäuretriamid) als Ausgangsverbindung ein, da es hinsichtlich der beschriebenen Problematik einige Vorteile aufzuweisen schien: Die *o*-Tolyl-Reste sind sterisch anspruchsvoller als Phenylliganden, hmpa-Moleküle können bei Bedarf freiwerdende Koordinationsstellen besetzen und schließlich sind Triflat-Ionen im Vergleich zu Halogenidionen sehr schwache Liganden.

Die Reaktion zwischen $[(o\text{-tolyl})_2\text{Bi}(\text{hmpa})_2]\text{SO}_3\text{CF}_3$ und $(\text{NBu}_4)[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$ in THF führt glatt zu einem gelben Feststoff, der aus Diethylether/Dichlormethan kristallisiert werden kann. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[10] belegte schließlich die erfolgreiche Synthese von $[(\text{Cp}^*\text{MoO}_2)_2\text{-}(\mu\text{-O})\text{-}\{\text{Bi}(o\text{-tolyl})_2\}]_n$ (**2**), dem ersten $\text{Mo}^{VI}\text{-O-Bi}^{III}$ -Komplex (Schema 2, Abbildung 2).



Schema 2. Synthese von **2**.

In **2** werden eine $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$ - und eine $[(o\text{-tolyl})_2\text{Bi}]^+$ -Einheit über ein Sauerstoffatom kovalent miteinander verknüpft. Das resultierende hypothetische Molekül $[(\text{Cp}^*\text{MoO}_2)_2\text{-}(\mu\text{-O})\text{-}\{\text{Bi}(o\text{-tolyl})_2\}]$ verfügt auf der einen Seite immer noch über ein Lewis-saures Bi^{III} -Zentrum, während auf der anderen Seite basische Mo=O -Sauerstoffatome vorhanden sind. Folglich treten intermolekulare Lewis-Säure/Base-Wechselwirkungen auf, die zur Bildung eines kettenförmigen Koordinationspolymers mit pseudo-trigonal-bipyramidalen oder wippenförmigen Anordnungen der Liganden um die Bismutzentren führen. Während die Kohlenstoffatome der Tolylliganden die äquatorialen Positionen besetzen, sind die Sauerstoffatome apikal angeordnet. Der Winkel zwischen den Sauerstoffatomen ($\text{O}1'\text{-Bi-O}3$ 170.46(9) $^\circ$) liegt nahe am idealen Wert von 180 $^\circ$. Andererseits ist der Winkel zwischen den *ipso*-Kohlenstoffatomen ($\text{C}11$

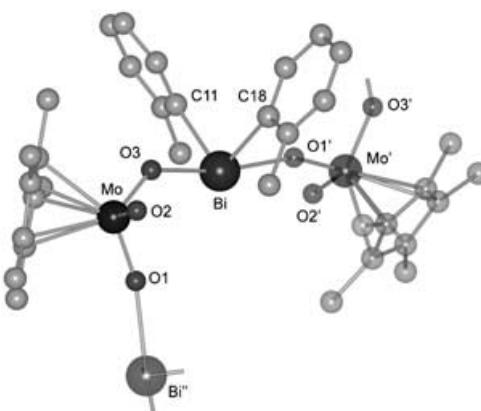


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2**; Wasserstoffatome und ein cokristallisiertes Molekül Dichlormethan wurden weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: $\text{Bi-O}3$ 2.310(2), $\text{Bi-O}1'$ 2.385(2), $\text{Bi-C}18$ 2.237(3), $\text{Bi-C}11$ 2.240(3), $\text{Mo-O}1$ 1.768(2), $\text{Mo-O}2$ 1.720(2), $\text{Mo-O}3$ 1.786(2); $\text{O}3\text{-Bi-O}1'$ 170.46(9), $\text{O}2\text{-Mo-O}1$ 105.5(2), $\text{O}2\text{-Mo-O}3$ 105.9(2), $\text{O}1\text{-Mo-O}3$ 105.4(2), $\text{Mo-O}1\text{-Bi}''$ 160.6(2), $\text{Mo-O}3\text{-Bi}$ 138.0(2), $\text{C}18\text{-Bi-C}11$ 94.6(2), $\text{C}18\text{-Bi-O}3$ 89.7(2), $\text{C}11\text{-Bi-O}3$ 86.6(2), $\text{C}18\text{-Bi-O}1'$ 82.1(2), $\text{C}11\text{-Bi-O}1'$ 89.12(2).

$\text{C}18$) mit nur 94.6(2) $^\circ$ erheblich kleiner als für eine trigonale Bipyramide zu erwarten (120 $^\circ$). Solche kleinen Winkel sind in der Strukturchemie der schweren Hauptgruppenelemente nicht ungewöhnlich, und sie können auf zwei-erlei Weise gedeutet werden: Beschreibt man die Ligandsphäre als pseudo-trigonal-bipyramidal, so muss ein starker stereochemischer Effekt des freien Elektronenpaares am Bismut auf den C-Bi-C-Winkel angenommen werden. Alternative Bindungsmodelle mit nicht hybridisierten 6p-Orbitalen und einem freien Elektronenpaar mit 6s-Charakter am Bi erscheinen jedoch gleichermaßen plausibel.^[11a,e,f,g]

Die Mo-O-Bi-Einheiten sind gewinkelt ($\text{Mo-O}1\text{-Bi}''$ 160.6(2) $^\circ$, $\text{Mo-O}3\text{-Bi}$ 138.0(2) $^\circ$) und denen von **1** ähnlich. Auffallend ist, dass die $\text{Bi-O}1'$ -Bindung der $\text{Bi}\cdots\text{O}=\text{Mo}$ -Einheit mit 2.385(2) \AA nur geringfügig länger ist als die Bi-O-Bindung in der kovalenten Mo-O-Bi-Einheit ($\text{Bi-O}3$ 2.310(2) \AA). Diese Beobachtung lässt sich unter der Annahme erklären, dass die $\text{Mo=O}\cdots\text{Bi}$ -Wechselwirkung unter starker Beteiligung des $\text{Bi-O}3\sigma^*$ -Orbitals als Acceptororbital am Bismutatom zustande kommt. In diesem Fall führt eine starke koordinative $\text{O}\cdots\text{Bi}$ -Wechselwirkung zur Schwächung der kovalenten Bi-O-Bindung, und tatsächlich muss man von einer starken $\text{Bi}\cdots\text{O}=\text{Mo}$ -Wechselwirkung ausgehen, wenn man Vergleiche mit verwandten Verbindungen anstellt: So liegt im Komplex $[\{\text{Cl}_3\text{Bi}\cdots\text{O}=\text{V}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3\}_2]$ ^[16] ebenfalls eine $\text{Bi}\cdots\text{O}=\text{M}$ -Einheit vor, der Abstand zwischen dem Bismutzentrum und dem Vanadyl-Sauerstoffatom ist aber mit 2.703 \AA sehr lang. Beide Bi-O-Bindungen in **2** sind merklich länger als jene in **1**, doch sie sind vergleichbar mit den Bindungen in den $\{\text{Bi}_3(\mu_3\text{-O})\}$ -Einheiten (2.037(8)–2.665(8) \AA) des erst kürzlich beschriebenen Bismutoxo-Clus-terkations $[\text{Bi}_{22}\text{O}_{26}]^{14+}$.^[17] Die Bi-O-Bindungen in den entsprechenden Mo-O-Bi-Struktureinheiten von β -Bismutmo-lybat^[18] sind mit 2.34(3) bis 2.79(3) \AA länger als die in **2** gefundenen. Der Mo-O3-Abstand in der Mo-O-Bi-Einheit

von **2** beträgt 1.786(2) Å und ist damit deutlich kürzer als die Mo-O-Bindungen in $[(\text{Cp}^*\text{MoO}_2)_2\text{O}]^{[12]}$ (1.855(6)–1.894(4) Å), aber eher am längeren Ende des Bereiches von 1.71(3)–1.78(3) Å, der für die Abstände innerhalb der $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -Phase^[18] charakteristisch ist. Die beiden Mo=O-Abstände in **2** unterscheiden sich recht stark voneinander. Die Mo-O2-Bindungslänge ist mit 1.720(2) Å den in $[(\text{Cp}^*\text{MoO}_2)_2\text{O}]$ gefundenen Abständen (1.667(8)–1.721(5) Å) vergleichbar; die Mo-O1-Doppelbindung (1.768(2) Å) ist jedoch nur unwesentlich kürzer als die Mo-O3-Einfachbindung. Es ist anzunehmen, dass diese beträchtliche Bindungsverlängerung eine Folge der starken Koordination von O1 an das Lewis-saure Bismutzentrum ist.

Somit ist es uns gelungen, einen Zugang zu Komplexen mit Oxo-verbrückten Molybdän- und Bismutatomen – einer bisher unbekannten und lang gesuchten Verbindungsklasse – zu erschließen. Gegenwärtig untersuchen wir ihre chemischen Eigenschaften, beispielsweise ihr Verhalten gegenüber Kohlenwasserstoffen wie Olefinen, Substraten mit schwachen C-H-Bindungen und organischen Radikalen, um zu ermitteln, inwieweit sie als funktionelle Modelle für Mo-O-Bi-Einheiten auf Bismutmolybdat-Oberflächen betrachtet werden können.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss in einer gereinigten Ar-Atmosphäre mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

1: Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von $(\text{NBu}_4)_2[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^{[9]}$ (0.200 g, 0.38 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 wurde unter Röhren tropfenweise eine Lösung von $\text{Ph}_3\text{BiBr}_2^{[8]}$ (0.115 g, 0.19 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 gegeben. Die Reaktionsmischung färbte sich dabei langsam gelb. Man ließ 1 h bei -78°C und anschließend 4 h bei Raumtemperatur röhren und entfernte danach das Lösungsmittel unter vermindertem Druck. Der Rückstand wurde mit Toluol extrahiert, was zu einer gelben Lösung und einem weißen Rückstand von ungelöstem $(\text{NBu}_4)_2\text{Br}$ führte. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels wurden 160 mg (83 %) Rohprodukt **1** erhalten, das einer $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Analyse zufolge mit Ammoniumsalzen und $[(\text{Cp}^*\text{MoO}_2)_2\text{O}]^{[19]}$ verunreinigt war. Nach wiederholter Kristallisation aus Diethylether wurden schließlich 30 mg (16 %) reiner Komplex **1** isoliert. C,H-Analyse (%) für $\text{C}_{38}\text{H}_{45}\text{BiMo}_2\text{O}_6$: ber.: C 45.70, H 4.54; gef.: C 45.47, H 4.87; $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.04$ (d, 6H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.19$ Hz; *o*-Ph), 7.71 (m, 6H; *m*-Ph), 7.57 (m, 3H; *p*-Ph), 1.69 ppm (s, 30H; Me_{Cp^*}); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 10.3$ ($\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 118.0 ($\text{Me-C}_{\text{Cp}^*}$), 131.3 (*m*-Ph), 131.8 (*p*-Ph), 134.5 (*o*-Ph); die Signale für die *ipso*-Kohlenstoffatome wurden nicht detektiert. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3050$ w, 2964 w, 2916 w, 2857 w, 1637 b, 1561 w, 1469 w, 1437 m, 1377 w, 1262 w, 1162 w, 1096 w, 1024 w, 1013 w, 989 m, 897 s, 865 s, 817 m, 805 m, 800 m, 736 s, 697 vs, 621 m, 447 m, 423 w cm $^{-1}$.

2: Eine farblose Lösung von $(\text{NBu}_4)_2[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$ (0.200 g, 0.38 mmol) in 10 mL THF wurde unter Röhren innerhalb von 10 min tropfenweise zu einer auf -78°C gekühlten hellgelben Lösung von $[(\text{o-tolyl})\text{Bi}(\text{hmpa})_2\text{SO}_3\text{CF}_3]^{[16]}$ (0.345 g, 0.38 mmol) in 10 mL THF gegeben. Das Reaktionsgemisch färbte sich dabei sofort gelb. Nach Ende der Zugabe wurde 45 min bei -78°C und weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Einengen auf ca. 10 mL Volumen und Kühlen auf -30°C führten innerhalb von 2 Tagen zur Abscheidung des Produkts **2** in Form eines gelben Pulvers, das durch geringe Mengen $(\text{NBu}_4)_2\text{SO}_3\text{CF}_3$ und hmpa verunreinigt war. Durch wiederholtes Waschen mit kaltem CH_2Cl_2 erhielt man ein analysenreines Produkt (170 mg, 67 % Ausbeute). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Überschichten einer Lösung von **2** in Dichlormethan mit Diethylether erhalten. C,H-Analyse (%) für

$\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{BiMoO}_3$: ber.: C 43.00, H 4.36; gef.: C 43.02, H 4.68; $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.25$ (dd, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.63$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.55$ Hz; *o*-Tolyl), 7.51 (m, 4H; *m*-Tolyl), 7.32 (m, 2H; *p*-Tolyl), 2.45 (s, 6H; CH_3), 1.72 ppm (s, 15H; Me_{Cp^*}); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 144.5/137.4/132.2/129.6/128.5$ (C_{Aryl}), 118.9 ($\text{Me-C}_{\text{Cp}^*}$), 24.0 (Tolyl- CH_3), 10.31 ppm ($\text{Cp}^*\text{-CH}_3$); die Signale für die *ipso*-Kohlenstoffatome wurden nicht detektiert; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3048$ w, 2995 w, 2961 w, 2913 m, 2857 w, 1448 m, 1379 w, 1272 w, 1203 w, 1157 w, 1116 w, 1069 w, 1031 w, 1019 w, 988 w, 8921 s, 863 w, 819 s, 802 s, 783 s, 744 vs, 719 vs, 703 s, 621 m, 472 m cm $^{-1}$.

Eingegangen am 1. Februar 2005
Online veröffentlicht am 20. Juli 2005

Stichwörter: Bismut · Cyclopentadienylliganden · Molybdän · Organometallverbindungen · Oxide

- [1] Aktuelle Übersichten: C. Limberg, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6112; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5932; T. A. Hanna, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 429, zit. Lit.
- [2] Es wurde über eine Verbindung berichtet, deren MoOBi-Gruppen als Hybrid zwischen Mo-O-Bi- und Mo=O···Bi-Einheiten beschrieben werden sollten: R. Villanneau, A. Proust, F. Robert, P. Gouzerh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 421.
- [3] M. Hunger, C. Limberg, P. Kircher, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1171; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1105; M. Hunger, C. Limberg, P. Kircher, *Organometallics* **2000**, *19*, 1044.
- [4] C. Limberg, M. Hunger, W. Habicht, E. Kaifer, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3359.
- [5] M. Hunger, C. Limberg, E. Kaifer, P. Rutsch, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 9.
- [6] S. Roggan, C. Limberg, B. Ziemer, M. Brandt, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2906; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2846; S. Roggan, G. Schnakenburg, C. Limberg, S. Sandhöfner, H. Pritzkow, B. Ziemer, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 225.
- [7] W. G. Klemperer, R.-S. Liu, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3863.
- [8] A. Michaelis, A. Marquardt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1889**, *251*, 323.
- [9] J. Sundermeyer, U. Radius, C. Burschka, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2379.
- [10] Kristallstrukturanalysen: **1**: Et_2O : $\text{C}_{42}\text{H}_{55}\text{BiMo}_2\text{O}_7$, $M_r = 1072.72$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 13.809(2)$, $b = 10.319(1)$, $c = 30.728(4)$ Å, $\beta = 101.26(2)^\circ$, $V = 4294.4(9)$ Å 3 , $Z = 4$, $T = 180(2)$ K, $F_{000} = 2120$, $\mu = 4.708$ mm $^{-1}$, $\Theta = 2.09\text{--}24.09^\circ$, 28609 gemessene Reflexe, 6397 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0874$), $\text{GoF} = 1.101$, $R = 0.0574$, $wR_2 = 0.0939$, max./min. Restelektronendichte 1.814/–1.388 e Å $^{-3}$. **2**: CH_2Cl_2 : $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{BiCl}_2\text{Mo}_3\text{O}_3$, $M_r = 755.32$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 12.1123(6)$, $b = 11.2738(3)$, $c = 20.3994(9)$ Å, $\beta = 104.319(4)^\circ$, $V = 2699.0(3)$ Å 3 , $Z = 4$, $T = 100(2)$ K, $F_{000} = 1456$, $\mu = 7.197$ mm $^{-1}$, $\Theta = 4.94\text{--}27.99^\circ$, 42504 gemessene Reflexe, 6471 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0481$), $\text{GoF} = 1.183$, $R = 0.0258$, $wR_2 = 0.0515$, max./min. Restelektronendichte 1.091/–0.897 e Å $^{-3}$. Die Daten für **1** wurden auf einem STOE-IDPS-I-, die für **2** auf einem STOE-IDPS2T-System unter Verwendung von $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung gemessen ($\lambda = 0.71073$ Å). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (Programm: SHELLXS-97^[20]) und gegen F^2 verfeinert (Programm: SHELLXL-97^[20]), mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome. CCDC-261495 (**1**) und -261496 (**2**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [11] a) C. Silvestru, H. J. Breunig, H. Althaus, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3277; b) F. C. March, G. J. Ferguson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1291; c) Y. Matano, N. Azuma, H. Suzuki, *J. Chem. Soc.*

Perkin Trans. I **1994**, 1739; d) A. Hassan, S. R. Breeze, S. Courtenary, C. Deslippe, S. Wang, *Organometallics* **1996**, 15, 5613; e) W. Clegg, R. J. Errington, G. A. Fisher, D. C. R. Hockless, N. C. Norman, A. G. Orpen, S. E. Stratford, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1967; f) W. Clegg, R. J. Errington, G. A. Fisher, R. J. Flynn, N. C. Norman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 637; g) B. M. Gimarc, S. A. Khan, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2340.

- [12] A. L. Rheingold, J. R. Harper, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 403, 335.
- [13] Y. H. Jang, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 5997; Y. H. Jang, W. A. Goddard III, *Top. Catal.* **2001**, 15, 273.
- [14] Zwar wurde die Struktur von $(\text{NBu}_4)[\text{Ph}_2\text{BiBr}_2]$ noch nicht publiziert, diejenige von $(\text{PPh}_3)[\text{Ph}_2\text{BiBr}_2]$ ist jedoch bekannt: W. Clegg, R. J. Errington, G. A. Fisher, D. C. R. Hockless, N. C. Norman, A. G. Orpen, S. E. Stratford, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1967.
- [15] Y. Matano, T. Miyamatsu, H. Suzuki, *Organometallics* **1996**, 15, 1951.
- [16] J. W. Pell, W. C. Davis, H. C. zur Loye, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5754.
- [17] D. Mansfeld, M. Mehring, M. Schürmann, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 245.
- [18] H.-Y. Chen, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **1986**, 63, 70.
- [19] M. Herberhold, W. Kremitz, A. Razavi, H. Schöllhorn, U. Thewalt, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 601.
- [20] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1997**; G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.