

Übergangsmetall-Fulven-Komplexe, XXIII¹⁾**Tricarbonyl-Fulven- und Tricarbonyl-Cyclopentadienyl-Komplexe des Molybdäns und Wolframs**

Ronald Drews und Ulrich Behrens*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 21. Februar 1984

Im Gegensatz zu Reaktionen von Fulvenen mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$, die zu reinen $(\text{Fulven})\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen führen, gibt die Umsetzung von $\text{L}_3\text{M}(\text{CO})_3$ [$\text{L}_3 = 3 \text{ CH}_3\text{CN}$, diglyme; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$] mit Fulvenen eine Mischung aus $(\text{Fulven})\text{M}(\text{CO})_3$ (**2**) und substituierten dimeren $(\text{Cyclopentadienyl})_2\text{M}_2(\text{CO})_6$ -Komplexen (**3**), die schwierig zu trennen ist. Die Struktur des $\text{Bis}(\eta^5\text{-benzhydrylcyclopentadienyl})\text{hexacarbonyldimolybdäns}$ (**3a**) wurde röntgenographisch bestimmt. Der $(\text{Fulven})\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Komplex **4** reagiert mit tertiären Phosphanen und Methylentriphenylphosphoran zu den zwitterionischen Additionsprodukten **5** und **6**.

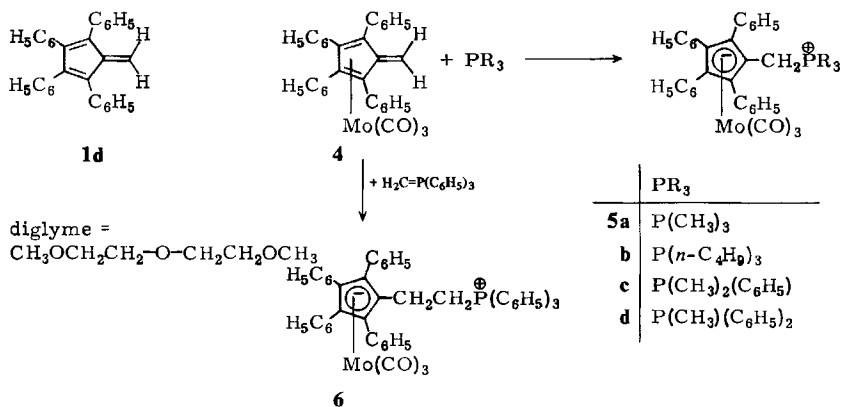
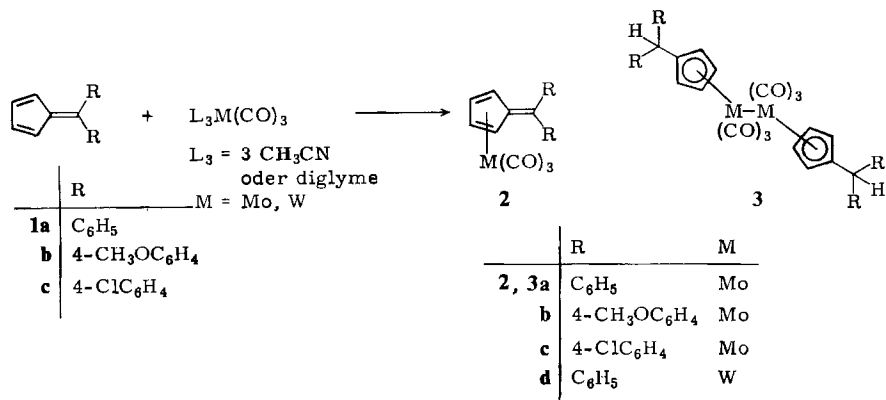
Transition Metal Fulvene Complexes, XXIII¹⁾**Tricarbonyl Fulvene and Tricarbonyl Cyclopentadienyl Complexes of Molybdenum and Tungsten**

In contrast to the reaction of fulvenes with $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$, which leads to pure $(\text{fulvene})\text{Cr}(\text{CO})_3$ complexes, the reaction of $\text{L}_3\text{M}(\text{CO})_3$ [$\text{L}_3 = 3 \text{ CH}_3\text{CN}$, diglyme; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$] with fulvenes gives a mixture of $(\text{fulvene})\text{M}(\text{CO})_3$ (**2**) and substituted dimeric $(\text{cyclopentadienyl})_2\text{M}_2(\text{CO})_6$ complexes (**3**) difficult to separate. The structure of $\text{bis}(\eta^5\text{-benzhydrylcyclopentadienyl})\text{-hexacarbonyldimolybdenum}$ (**3a**) has been determined by *X*-ray diffraction. The $(\text{fulvene})\text{Mo}(\text{CO})_3$ complex **4** reacts with tertiary phosphanes and methylenetriphenylphosphorane to give the zwitterionic addition products **5** and **6**.

In den vergangenen Jahren wurden von uns zahlreiche $(\text{Fulven})\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe synthetisiert und näher charakterisiert^{2–5)}. Wegen ihrer Stellung im Periodensystem sollten Molybdän und Wolfram ähnliche Komplexe wie Chrom bilden. Bislang sind aber nur wenige $(\text{Fulven})\text{M}(\text{CO})_3$ -Komplexe mit $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ dargestellt worden, wobei die Ausbeuten deutlich geringer als bei den entsprechenden Chromverbindungen sind^{2–6)}. $(\text{Fulven})\text{M}(\text{Aren})$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) dagegen lassen sich in hoher Ausbeute gewinnen⁷⁾.

In dieser Arbeit wird die Bildung der Tricarbonyl(fulven)molybdän- und -wolfram-Komplexe näher untersucht. Dazu wurden die Arylfulvene **1** mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$, $(\text{diglyme})\text{Mo}(\text{CO})_3$ bzw. $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{W}(\text{CO})_3$ unter milden Bedingungen zur Reaktion gebracht. Aus **1a–c** entstanden dabei neben den Fulvenkomplexen **2** stets auch die dimeren Cyclopentadienylverbindungen **3**, die schon früher aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und Fulvenen bei höherer Temperatur erhalten worden sind⁸⁾. Die Fulvenkomplexe **2** zeigen im

v(CO)-Bereich Banden bei 1980 und 1900 cm^{-1} , die Cyclopentadienylkomplexe **3** dagegen bei 1960 und 1910 cm^{-1} . Das entstandene Gemisch von **2** und **3** ließ sich chromatographisch nicht trennen, da sich die Fulvenkomplexe **2** an dem Kieselgel der Säule zersetzen. Der Anteil der dimeren Cyclopentadienylverbindungen **3** am Produktgemisch konnte aber durch Erniedrigung der Reaktionstemperatur zurückgedrängt werden. So ergab die Reaktion von Diphenylfulven (**1a**) mit (diglyme)Mo(CO)₃ bei -15°C in THF fast ausschließlich den Fulvenkomplex **2a**. Völlig ohne Bildung des dimeren Komplexes **3** verläuft die Umsetzung von Tetraphenylfulven **1d** mit (diglyme)Mo(CO)₃ zu **4**.



Analysenrein konnten somit die Fulvenkomplexe **2a** und **4** sowie die Cyclopentadienylkomplexe **3a** und **b** hergestellt werden. Von **3a** wurde die Struktur röntgenographisch bestimmt.

Die IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Fulvenkomplexe **2a** und **4** ähneln weitgehend den analogen Chromkomplexen^{2,4,9)}, so daß die gleichen Bindungsverhältnisse vorliegen dürften (η^6 -Koordination des Liganden).

Wie die Tricarbonyl(fulven)chrom-Komplexe mit sterisch wenig anspruchsvollen Substituenten am exocyclischen C-Atom des Fulvenliganden (R = H oder CH₃)⁵⁾ rea-

giert der Molybdänkomplex **4** mit tertiären Phosphanen zu den zwitterionischen Verbindungen **5**. Die Addukte **5a, b** mit Trimethyl- und Tributylphosphan bildeten sich in guten Ausbeuten. Schlechter waren die Ausbeuten mit Dimethylphenyl- und Methylidiphenylphosphan. Triphenyl- und Tricyclohexylphosphan reagierten nicht. Dagegen entstand mit Methylentriphenylphosphan in hoher Ausbeute das Addukt **6**. Die $\nu(\text{CO})$ -Bandenlagen der Komplexe **5** und **6** stimmen erwartungsgemäß mit denen des $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3^-$ -Anions¹⁰⁾ überein, da es sich um zwitterionische Derivate dieses Anions handelt. Im Vergleich zu den freien Phosphanen erfahren die ^{31}P -Signale in den Addukten eine starke Tieffeldverschiebung, da der Phosphor vom dreibindigen, ungeladenen Zustand in den vierbindigen, positiv geladenen Phosphoniumzustand übergeht.

Röntgenstrukturanalyse von **3a**¹¹⁾

Einkristalle von **3a** wurden erhalten, indem eine gesättigte Lösung der Substanz in THF in eine Hexanatmosphäre gebracht wurde. Dabei bilden sich nach einigen Tagen stäbchenförmige rote Kristalle.

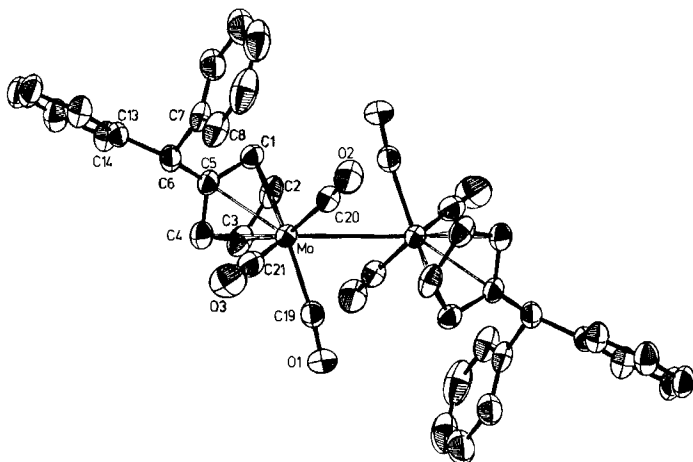
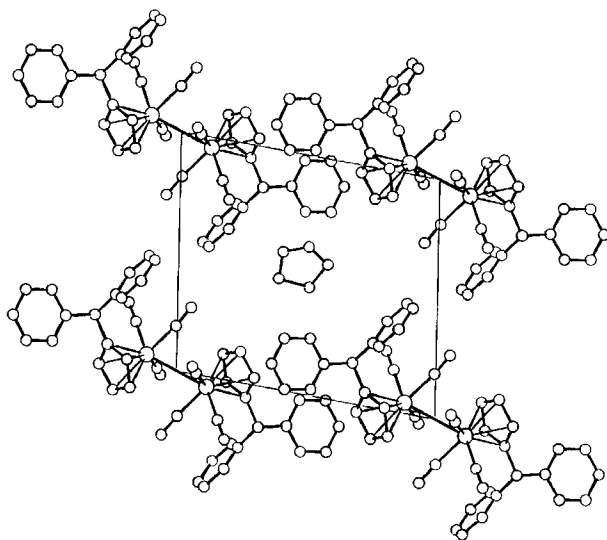
Kristalldaten: $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{Mo}_2\text{O}_6 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 778.5(2)$, $b = 1107.8(3)$, $c = 1238.0(3)$ pm, $\alpha = 80.84(2)$, $\beta = 81.81(1)$, $\gamma = 70.30(2)^\circ$, $V = 987.8 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ont}} = 1.50$ gcm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 6.0$ cm⁻¹.

Ein Kristallstückchen mit den Abmessungen $0.2 \times 0.2 \times 0.3$ mm wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer bis zu einem maximalen Beugungswinkel $\Theta = 30^\circ$ vermessen (monochromatisierte Mo- K_α -Strahlung). Insgesamt wurden 4084 unabhängige, signifikante Reflexe [$I > 2\sigma(I)$] beobachtet. Die Struktur wurde durch die Schweratommethode (Patterson) gelöst und anisotrop (Wasserstoffatomlagen isotrop) bis zu einem Übereinstimmungsfaktor $R = 0.024$ verfeinert (Programm SHELX; keine Gewichtung).

Tab. 1. Strukturparameter von **3a** (ohne Kristalltetrahydrofuran und H-Atome)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}^*
Mo	1.01578(2)	0.04109(2)	0.11658(1)	0.0324(1)
C(1)	0.7219(3)	0.0707(2)	0.2080(2)	0.041(2)
C(2)	0.7932(3)	-0.0595(2)	0.1893(2)	0.051(2)
C(3)	0.9496(4)	-0.1186(2)	0.2475(2)	0.051(2)
C(4)	0.9739(3)	-0.0249(3)	0.3023(2)	0.046(2)
C(5)	0.8327(3)	0.0945(2)	0.2787(2)	0.038(2)
C(6)	0.7988(3)	0.2157(2)	0.3306(2)	0.041(2)
C(7)	0.7004(4)	0.3362(2)	0.2582(2)	0.048(2)
C(8)	0.7931(4)	0.4163(3)	0.2011(2)	0.066(3)
C(9)	0.6987(7)	0.5255(3)	0.1311(3)	0.089(5)
C(10)	0.5186(7)	0.5511(4)	0.1200(3)	0.084(4)
C(11)	0.4280(5)	0.4741(3)	0.1758(3)	0.076(4)
C(12)	0.5156(4)	0.3674(3)	0.2460(2)	0.058(3)
C(13)	0.7003(3)	0.2100(2)	0.4465(2)	0.042(2)
C(14)	0.6518(4)	0.1050(3)	0.4977(2)	0.053(2)
C(15)	0.5669(4)	0.1052(3)	0.6047(2)	0.064(3)
C(16)	0.5305(4)	0.2100(3)	0.6599(2)	0.063(3)
C(17)	0.5777(4)	0.3143(3)	0.6100(2)	0.065(3)
C(18)	0.6622(4)	0.3146(3)	0.5038(2)	0.057(3)
C(19)	1.2630(3)	-0.0638(2)	0.0619(2)	0.043(2)
C(20)	0.9552(3)	0.1969(2)	0.0078(2)	0.043(2)
C(21)	1.1698(3)	0.1340(3)	0.1523(2)	0.053(2)
O(1)	1.4120(2)	-0.1234(2)	0.0388(2)	0.056(2)
O(2)	0.9211(3)	0.2928(2)	-0.0485(2)	0.064(2)
O(3)	1.2590(3)	0.1879(2)	0.1753(2)	0.090(3)

* $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **3a**Abb. 2. Packung von **3a** im Kristallverband (Projektion entlang *a*)

Tab. 1 enthält die Strukturparameter (ohne Kristalltetrahydrofuran, ohne H-Atome), Tab. 2 ausgewählte Abstände. Abb. 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung des Moleküls, Abb. 2 die Packung im Kristallverband (Projektion entlang *a*).

3a besitzt im Kristall C_7 -Eigensymmetrie. Es werden fast die gleichen Bindungslängen wie in $(C_5H_5)_2Mo_2(CO)_6$ ¹²⁾ gefunden (Mo–Mo 322.7 pm; Mo–Ring 200.4 pm). Sowohl der Cyclopentadienylring als auch die Phenylringe zeigen keine signifikanten Abweichungen von der besten Ebene. Ein Blick auf die Zellzeichnung (Abb. 2) zeigt, daß zwischen den Molekülen ein relativ großer leerer Raum verbleibt. Hier kann sich leicht ein Lösungsmittelmolekül, in diesem Fall THF, das fehlgeordnet ist, einlagern.

Tab. 2. Ausgewählte Atomabstände von **3a**

Atome	Abstand [pm]	Atome	Abstand [pm]
Mo – Mo	322.7(1)		
Mo – C(1)	234.5(2)	Mo – C(2)	236.5(3)
Mo – C(3)	234.3(3)	Mo – C(4)	231.1(2)
Mo – C(5)	232.5(2)		
Mo – C(19)	197.1(2)	Mo – C(20)	197.7(2)
Mo – C(21)	195.5(3)	C – O	114.5(2)*
C(1) – C(2)	140.4(4)	C(2) – C(3)	141.2(4)
C(3) – C(4)	140.3(4)	C(4) – C(5)	142.5(3)
C(5) – C(1)	142.2(4)		
C(5) – C(6)	150.7(4)	C(6) – C(7)	151.6(3)
C(6) – C(13)	153.0(3)		

* Mittelwert.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Personal- und Sachmittel.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt. – IR-Spektren: Gitterspektrometer PE 577 Perkin-Elmer, KBr-Preßlinge. – NMR-Spektren: Bruker WH 90 und WP 80, Lösungsmittel $CDCl_3$, TMS intern. – Röntgenmessungen: Syntex P 2₁.

Nach bekannten Literaturvorschriften wurden synthetisiert: Tris(acetonitril)tricarbonsäuremolybdän und -wolfram¹³), (diglyme)Mo(CO)₃ = Tricarbonsäuremolybdän-1,2,3,4-tetraäthylol-2,2,2-trimethyläthermolybdän¹⁴); 6,6-Diphenylfulven (**1a**)¹⁵), 6,6-Bis(4-chlorphenyl)fulven (**1c**) und 6,6-Bis(4-methoxyphenyl)fulven (**1b**)¹⁶), 1,2,3,4-Tetraphenylfulven (**1d**)¹⁷), Dimethylphenylphosphan¹⁸), Methylphenylphosphan¹⁹), Methyltriphenylphosphoran²⁰).

1. *Umsetzung von Tris(acetonitril)tricarbonsäuremolybdän und -wolfram mit 6,6-Diarylfulvenen:* Die Lösung von 10 mmol $(CH_3CN)_3M(CO)_3$ ($M = Mo$ oder W) und 10 mmol des Diarylfulvens **1** in 70 ml THF wird bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Nach Zusatz von 50 ml *n*-Heptan wird i. Vak. auf die Hälfte des Volumens eingeeengt. Kühlung auf $-35^\circ C$ liefert ein festes Gemisch von **2** und **3**, das chromatographisch nicht getrennt werden konnte, da sich die Fulvenkomplexe **2** an dem Kieselgel der Säule zersetzen.

Die Umsetzung von (diglyme)Mo(CO)₃ mit Diarylfulvenen bei Raumtemp. in THF liefert ebenfalls nur Produktgemische von **2** und **3**.

2. Darstellung der (Fulven)Mo(CO)₃-Komplexe **2a** und **4**

2.1. *Tricarbonsäuremolybdän(6,6-diphenylfulven)molybdän (2a)*²¹): Die Lösung von 1.2 g (3.8 mmol) (diglyme)Mo(CO)₃ und 0.90 g (3.8 mmol) Diphenylfulven in 50 ml THF wird bei $-15^\circ C$ 4 h gerührt. Dann wird mit 30 ml *n*-Heptan versetzt und i. Vak. auf die Hälfte des Volumens eingeeengt. Kühlung auf $-35^\circ C$ liefert den rotbraunen Fulvenkomplex, der einmal aus Toluol umkristallisiert wird. Rotbraunes Kristallpulver; Ausb. 1.0 g (64%), Schmp. $171^\circ C$ (Zers.). – IR: $\nu(CO) = 1973, 1901, 1885\text{ cm}^{-1}$. – 1H -NMR: $\delta = 5.03$ (t), 5.62 (t) (C_5H_4); 7.15–7.60 (m) (C_6H_5). – ^{13}C -NMR: $\delta = 91.1, 94.2$ (C-1,2,3,4); 112.0 (C-5); 123.3 (C-6); 127.9, 128.3, 129.4, 141.8 (C_6H_5); 226.6 (CO).

$C_{21}H_{14}MoO_3$ (410.3) Ber. C 61.48 H 3.44 Gef. C 61.58 H 3.63

2.2. *Tricarbonyl(1,2,3,4-tetraphenylfulven)molybdän (4)*: Die Lösung von 1.9 g (6.0 mmol) (diglyme)Mo(CO)₃ und 2.3 g (6.0 mmol) 1,2,3,4-Tetraphenylfulven in 50 ml THF wird bei 15°C 3 h gerührt. Man versetzt mit 30 ml *n*-Heptan, engt i. Vak. auf 40 ml ein und kühlt auf –35°C ab. Der rote Niederschlag von **4** wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und getrocknet. Rotes Kristallpulver; Ausb. 2.0 g (60%), Schmp. 231°C (Zers.). – IR: $\nu(\text{CO}) = 1982, 1917, 1877 \text{ cm}^{-1}$. – ¹H-NMR: $\delta = 4.27 \text{ (s, CH}_2\text{)}; 7.04\text{--}7.16 \text{ (m, C}_6\text{H}_5\text{)}$. – ¹³C-NMR: $\delta = 116.2, 116.7 \text{ (C-1,2,3,4)}; 107.9 \text{ (C-5)}; 68.3 \text{ (C-6)}; 127.6, 128.0, 130.4, 131.3, 131.8, 132.3 \text{ (C}_6\text{H}_5\text{)}; 226.6 \text{ (CO)}$.

C₃₃H₂₂MoO₃ (562.5) Ber. C 70.47 H 3.94 Mo 17.06 Gef. C 70.21 H 4.15 Mo 17.51

3. Darstellung der dimeren substituierten (Cyclopentadienyl)₂Mo₂(CO)₆-Komplexe 3

3.1. *Bis(η⁵-benzhydrylcyclopentadienyl)hexacarbonyldimolybdän(Mo–Mo) (3a)*²²: Die Lösung von 4.0 g (13.2 mmol) (CH₃CN)₃Mo(CO)₃ und 3.04 g (13.2 mmol) Diphenylfulven in 80 ml THF wird 12 h bei 60°C gerührt. Man engt auf die Hälfte ein und gibt 40 ml *n*-Hexan hinzu. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und aus Toluol umkristallisiert. Der Komplex kristallisiert mit einem mol Toluol. Rotes Kristallpulver; Ausb. 2.4 g (44%), Schmp. 201°C. – IR: $\nu(\text{CO}) = 1953, 1908, 1898 \text{ cm}^{-1}$. – ¹H-NMR: $\delta = 5.15 \text{ (s, C}_5\text{H}_4 \text{ und HC}_{\text{exo}}\text{)}; 7.21\text{--}7.25 \text{ (m, C}_6\text{H}_5\text{)}$. – ¹³C-NMR: $\delta = 50.8 \text{ (C}_{\text{exo}}\text{)}; 91.4, 94.8 \text{ (C-1,2,3,4)}; 116.0 \text{ (C-5)}; 126.8, 128.4, 143.3 \text{ (C}_6\text{H}_5\text{)}$.

C₄₂H₃₀Mo₂O₆ · C₇H₈ (914.7) Ber. C 64.34 H 4.19 Mo 20.98

Gef. C 64.09 H 3.95 Mo 21.16

3.2. *Bis[η⁵-[bis(4-methoxyphenyl)methyl]cyclopentadienyl]hexacarbonyldimolybdän-(Mo–Mo) (3b)*: Die Darstellung erfolgt analog **3a**. Rotbraunes Kristallpulver; Ausb. 30%, Schmp. 202°C (Zers.). – IR: $\nu(\text{CO}) = 1954, 1904, 1891 \text{ cm}^{-1}$. – ¹H-NMR: $\delta = 3.79 \text{ (s, CH}_3\text{)}; 5.02 \text{ (s, HC}_{\text{exo}}\text{)}; 5.15 \text{ (s, C}_5\text{H}_4\text{)}; 6.75\text{--}7.10 \text{ (m, C}_6\text{H}_4\text{)}$. – ¹³C-NMR: $\delta = 49.1 \text{ (C}_{\text{exo}}\text{)}; 55.1 \text{ (CH}_3\text{)}; 91.3, 94.6 \text{ (C-1,2,3,4)}; 116.9 \text{ (C-5)}; 113.7, 129.2, 135.8, 158.2 \text{ (C}_6\text{H}_4\text{)}$.

C₄₆H₃₈Mo₂O₁₀ (942.7) Ber. C 58.61 H 4.16 Mo 20.35 Gef. C 58.76 H 4.29 Mo 21.08

4. Darstellung der Phosphan-Additionsprodukte von 4

4.1. *Tricarbonyl[1,2,3,4-tetraphenyl-5-[(trimethylphosphonio)methyl]cyclopentadienyl]molybdat (5a)*: Zur Lösung von 0.60 g (1.1 mmol) **4** in 10 ml Toluol gibt man 0.2 ml (2.2 mmol) Trimethylphosphan. Zur Vervollständigung der Fällung wird mit 10 ml Pentan versetzt. Der Niederschlag von **5a** wird abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Hellgelbes Pulver; Ausb. 0.50 g (73%), Schmp. 106°C (Zers.). – IR: $\nu(\text{CO}) = 1896, 1780 \text{ cm}^{-1}$. – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 1.05 \text{ (d, CH}_3, J_{\text{PH}} = 13.0 \text{ Hz)}; 3.78 \text{ (d, CH}_2, J_{\text{PH}} = 10.9 \text{ Hz)}; 6.72\text{--}7.49 \text{ (m, C}_6\text{H}_5\text{)}$. – Die Verbindung ist instabil und spaltet leicht P(CH₃)₃ ab, so daß keine befriedigenden Analysenwerte erhalten wurden.

4.2. *Tricarbonyl[1,2,3,4-tetraphenyl-5-[(tributylphosphonio)methyl]cyclopentadienyl]molybdat (5b)*: Zur Lösung von 0.70 g (1.2 mmol) **4** in 20 ml Methylenchlorid werden 0.6 ml (2.4 mmol) Tributylphosphan getropft. Die entstandene gelbe Lösung wird 1 h bei Raumtemp. gerührt, dann mit je 10 ml Ether und Pentan versetzt und auf –78°C gekühlt. Die angefallenen, gelben nadel-förmigen Kristalle werden abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Ausb. 0.75 g (82%), Schmp. 195°C (Zers.). – IR: $\nu(\text{CO}) = 1902, 1791 \text{ cm}^{-1}$. – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 0.78\text{--}1.84 \text{ (m, C}_4\text{H}_9\text{)}; 3.59 \text{ (d, CH}_2, J_{\text{PH}} = 11.9 \text{ Hz)}; 6.97\text{--}7.64 \text{ (m, C}_6\text{H}_5\text{)}$. – ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): $\delta = 31.5$.

C₄₅H₄₉MoO₃P (764.8) Ber. C 70.67 H 6.46 Gef. C 70.87 H 7.09

4.3. *Tricarbonyl[1-[(dimethylphenylphosphonio)methyl]-2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadienyl]molybdat (5c)*: Die Darstellung erfolgt analog 4.1. Hellgelbes Pulver; Ausb. 18%, Schmp. 114°C (Zers.). – IR: $\nu(\text{CO}) = 1893, 1780 \text{ cm}^{-1}$. – ¹H-NMR (CD₃COCD₃): $\delta = 1.79 \text{ (d, CH}_3, J_{\text{PH}} = 13.9 \text{ Hz)}; 3.98 \text{ (d, CH}_2, J_{\text{PH}} = 12.5 \text{ Hz)}; 6.92\text{--}7.84 \text{ (m, C}_6\text{H}_5\text{)}$. – ³¹P-NMR (CH₃CN): $\delta = 31.1$.

C₄₁H₃₃MoO₃P (700.6) Ber. C 70.29 H 4.75 Gef. C 69.81 H 5.02

4.4. *Tricarbonyl*[1-[(methyldiphenylphosphonio)methyl]-2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadienyl]molybdat (**5d**): Die Darstellung erfolgt analog 4.1. Hellgelbes Pulver; Ausb. 29%, Schmp. 138°C (Zers.). – IR: $\nu(\text{CO}) = 1898, 1782 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 1.62$ (d, CH_3 , $J_{\text{PH}} = 13.6 \text{ Hz}$); 4.25 (d, CH_2 , $J_{\text{PH}} = 11.6 \text{ Hz}$); 6.83–7.73 (m, C_6H_5). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_3CN): $\delta = 17.6$.

$\text{C}_{46}\text{H}_{35}\text{MoO}_3\text{P}$ (762.7) Ber. C 72.44 H 4.63 Gef. C 72.71 H 5.01

5. *Tricarbonyl*[1,2,3,4-tetramethyl-5-[2-(triphenylphosphonio)ethyl]cyclopentadienyl]molybdat (**6**): Zur Lösung von 0.35 g (0.62 mmol) **4** in 10 ml Toluol/Pentan (3:1) wird die Lösung von 0.35 g (1.35 mmol) Methylentriphenylphosphoran in Toluol gegeben. Der sofort ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Orangefarbenes Pulver; Ausb. 0.50 g (96%), Schmp. 80°C (Zers.). – IR: $\nu(\text{CO}) = 1892, 1782 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{52}\text{H}_{39}\text{MoO}_3\text{P}$ (838.8) Ber. C 74.46 H 4.69 Gef. C 74.38 H 5.08

- 1) XXII. Mitteil.: F. Edelmann und U. Behrens, Chem. Ber. **117**, 3463 (1984).
- 2) F. Edelmann und U. Behrens, J. Organomet. Chem. **134**, 31 (1977).
- 3) F. Edelmann, D. Wormsbücher und U. Behrens, Chem. Ber. **111**, 817 (1978); B. Lubke und U. Behrens, J. Organomet. Chem. **149**, 327 (1978).
- 4) B. Lubke und U. Behrens, Chem. Ber. **116**, 11 (1983).
- 5) O. Koch, F. Edelmann und U. Behrens, Chem. Ber. **115**, 1313 (1982).
- 6) R. B. King und M. B. Bisnette, Inorg. Chem. **3**, 801 (1964).
- 7) M. L. H. Green, A. Izquierdo, J. J. Martin-Polo, V. S. B. Mtetwa und K. Prout, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 538.
- 8) E. W. Abel, A. Singh und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1960**, 1321.
- 9) $^{13}\text{C-NMR}$ Daten von (1,2,3,4-Tetraphenylfulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (CDCl_3): $\delta = 237.6$ (CO); 112.9, 112.4 (C-1,2,3,4), 104.8 (C-5), Signal für C-6 nicht beobachtet; 132.1, 131.7, 131.4, 130.4, 127.9, 127.6 (C_6H_5).
- 10) U. Behrens und F. Edelmann, J. Organomet. Chem. **263**, 179 (1984).
- 11) Weitere Einzelheiten zur Strukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50783, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 12) R. D. Adams, D. N. Collins und F. A. Cotton, Inorg. Chem. **13**, 1086 (1974).
- 13) D. P. Tate, W. R. Knipple und J. M. Augl, Inorg. Chem. **1**, 433 (1962).
- 14) P. Eilbracht, P. Dahler, U. Mayser und E. Henkes, Chem. Ber. **113**, 1033 (1980).
- 15) J. Thiele, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 666 (1900).
- 16) G. Kresze, S. Rau, G. Sabelus und H. Goetz, Liebigs Ann. Chem. **648**, 51 (1961).
- 17) W. Dilthey und P. Huchtemann, J. Prakt. Chem. **154**, 238 (1940).
- 18) W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem. **4** (2), 149 (1974).
- 19) V. D. Bianco und S. Doronzo, Inorg. Synth. **16**, 157 (1976).
- 20) R. Köster, D. Simić und M. A. Grassberger, Liebigs Ann. Chem. **739**, 211 (1970).
- 21) Verbindung **2a** wurde von uns²⁾ bereits vor einigen Jahren beschrieben. Allerdings führt die dort aufgeführte Darstellungsmethode nicht immer zu analysenreinem **2a** und liefert schlechtere Ausbeuten.
- 22) In geringerer Ausbeute kann **3a** auch aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und Diphenylfulven erhalten werden⁸⁾.

[62/84]