

# Kupfer(II)-acetat als Baustein heterometallischer Zweikernkomplexe mit Cu—Mo- und Cu—W-Bindung. Die Kristallstrukturen von $C_5H_5(CO)_2Mo(\mu-O_2CMe)_2Cu(4-MeC_5H_4N)$ und $C_5H_5W(CO)_3OC(O)Me$

Helmut Werner<sup>a\*</sup>, Joachim Roll<sup>a</sup>, Ralf Zolk<sup>a</sup>, Peter Thometzek<sup>a</sup>, Klaus Linse<sup>b</sup> und Manfred L. Ziegler<sup>b</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg<sup>a</sup>,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg<sup>b</sup>,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 12. März 1987

Die Reaktionen der dimeren Kupfer(II)-acetat-Addukte  $L_2Cu_2(\mu-O_2CMe)_4$  (**3a–c**) mit  $Na[M(CO)_5C_5H_5]$  ( $M = Mo, W$ ) führen zu den heterometallischen Zweikernkomplexen  $C_5H_5(CO)_2M(\mu-O_2CMe)_2Cu(L)$  (**4a–c**, **7a, b**). Als weiteres Produkt wird für  $M = W$  die einkernige Verbindung  $C_5H_5W(CO)_3OC(O)Me$  (**8**) isoliert. Die Röntgenstrukturanalyse von **4b** ( $M = Mo, L = 4$ -Methylpyridin) zeigt, daß die beiden Metallatome durch zwei Acetatbrücken verknüpft sind und eine Mo—Cu-Bindung vorliegt. Auf gleichem Wege wie **4b** sind die Zweikernkomplexe  $C_5H_5(CO)_2Mo(\mu-O_2CCF_3)_2Cu(4-MeC_5H_4N)$  (**5**),  $C_5Me_5(CO)_2Mo(\mu-O_2CMe)_2Cu(4-MeC_5H_4N)$  (**6**) und  $C_5H_5(CO)_2W(\mu-O_2CCF_3)_2Cu(4-MeC_5H_4N)$  (**9**) erhältlich. Verbindung **8**, die nach der Kristallstrukturanalyse eine "Four-legged-piano-stool"-Struktur besitzt, bildet sich fast quantitativ durch Umsetzung von  $C_5H_5W(CO)_3CH_3$  (**11**) mit  $CH_3CO_2H/HBF_4$  und anschließende Deprotonierung der isolierten Zwischenstufe  $[C_5H_5W(CO)_3CH_3CO_2H]BF_4$  (**12**) mit  $K_2CO_3$ . Aus  $C_5H_5Mo(CO)_3CH_3$  (**13**) und  $CH_3CO_2H/HBF_4$  entsteht analog  $[C_5H_5Mo(CO)_3CH_3CO_2H]BF_4$  (**14**) und daraus mit  $K_2CO_3$  ein Gemisch von  $C_5H_5Mo(CO)_3OC(O)Me$  (**15**) und  $C_5H_5Mo(CO)_2(\eta^2-O_2CMe)$  (**16**). Daß **8** und **15** Intermediate bei der Darstellung der (Cu—Mo)- und (Cu—W)-Zweikernkomplexe aus **3** und  $Na[M(CO)_5C_5H_5]$  sind, wird durch die unabhängige Synthese von **4b** und **7b** aus  $C_5H_5M(CO)_3OC(O)Me$ ,  $MeCO_2Cu$  und 4-Methylpyridin bestätigt. In entsprechender Weise sind die Bis- $\mu$ -(benzoato)-Komplexe  $C_5H_5(CO)_2M(\mu-O_2CPh)_2Cu(4-MeC_5H_4N)$  (**20, 23**) zugänglich. Die Reaktionen von **4b** bzw. **7b** mit  $PR_3$  ( $R = Ph, Me$ ),  $C_2Ph_2$  (in Gegenwart von  $HBF_4$ ) und Thioessigsäure ergeben die Verbindungen *cis*- $[C_5H_5M(CO)_2(PR_3)OC(O)Me]$  (**25–28**),  $[C_5H_5M(CO)_2(C_2Ph_2)]BF_4$  (**29, 30**) und  $C_5H_5Mo(CO)_2(\eta^2-OSCMe)$  (**31**).

**Copper(II) Acetate as a Building Block of Heterometallic Dinuclear Complexes with a Cu—Mo and Cu—W Bond. The X-ray Crystal Structures of  $C_5H_5(CO)_2Mo(\mu-O_2CMe)_2Cu(4-MeC_5H_4N)$  and  $C_5H_5W(CO)_3OC(O)Me$**

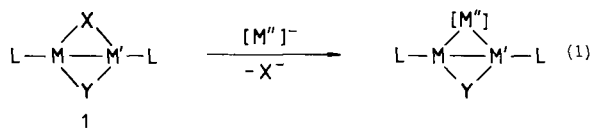
The reactions of the dimeric copper(II) acetate adducts  $L_2Cu_2(\mu-O_2CMe)_4$  (**3a–c**) with  $Na[M(CO)_5C_5H_5]$  ( $M = Mo, W$ ) lead to the formation of the heterometallic dinuclear complexes  $C_5H_5(CO)_2M(\mu-O_2CMe)_2Cu(L)$  (**4a–c**, **7a, b**). For  $M = W$ , the mononuclear compound  $C_5H_5W(CO)_3OC(O)Me$  (**8**) has been isolated as a minor product. The X-ray structural analysis of **4b** ( $M = Mo, L = 4$ -methylpyridine) reveals that the two metal atoms are linked by a direct Cu—Mo bond and are also bridged by two acetate units. On the same route as **4b**, the dinuclear complexes  $C_5H_5(CO)_2Mo(\mu-O_2CCF_3)_2Cu(4-MeC_5H_4N)$  (**5**),  $C_5Me_5(CO)_2Mo(\mu-O_2CMe)_2Cu(4-MeC_5H_4N)$  (**6**), and  $C_5H_5(CO)_2W(\mu-O_2CCF_3)_2Cu(4-MeC_5H_4N)$  (**9**) have been obtained. Compound **8** which owing to the X-ray analysis has a four-legged-piano-stool structure is accessible almost quantitatively on reaction of  $C_5H_5W(CO)_3CH_3$  (**11**) with  $CH_3CO_2H/HBF_4$  followed by deprotonation of the isolated intermediate  $[C_5H_5W(CO)_3CH_3CO_2H]BF_4$  (**12**) with  $K_2CO_3$ . Starting with  $C_5H_5Mo(CO)_3CH_3$  (**13**) and  $CH_3CO_2H/HBF_4$ , the molybdenum compound  $[C_5H_5Mo(CO)_3CH_3CO_2H]BF_4$  (**14**) and from this and  $K_2CO_3$ , a mixture of  $C_5H_5Mo(CO)_3OC(O)Me$  (**15**) and  $C_5H_5Mo(CO)_2(\eta^2-O_2CMe)$  (**16**) are prepared. That **8** and **15** are intermediates in the formation of the dinuclear (Cu—Mo) and (Cu—W) complexes from **3** and  $Na[M(CO)_5C_5H_5]$  has been confirmed by independent synthesis of **4b** and **7b** from  $C_5H_5M(CO)_3OC(O)Me$ ,  $MeCO_2Cu$  and 4-methylpyridine. Similarly, the bis- $\mu$ -(benzoato) complexes  $C_5H_5(CO)_2M(\mu-O_2CPh)_2Cu(4-MeC_5H_4N)$  (**20, 23**) have been obtained. The reactions of **4b** and **7b** with  $PR_3$  ( $R = Ph, Me$ ),  $C_2Ph_2$  (in presence of  $HBF_4$ ), and thioacetic acid produce the compounds *cis*- $[C_5H_5M(CO)_2(PR_3)OC(O)Me]$  (**25–28**),  $[C_5H_5M(CO)_2(C_2Ph_2)]BF_4$  (**29, 30**), and  $C_5H_5Mo(CO)_2(\eta^2-OSCMe)$  (**31**).

Wir haben in jüngster Zeit in einer Reihe von Arbeiten über den schrittweisen Aufbau heterometallischer Dreikern- und Vierkern-Cluster aus einkernigen Vorläufern berichtet<sup>1–3</sup>. Als Stützfragment für die Einführung des dritten Metallatoms wurden dabei zweifach verbrückte Dipalladium-, Diplatin- und Palladium-Platin-Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung **1** verwendet, die mit Carbonylmetallat- oder Carbonyl(cyclopentadienyl)metallat-Anionen gemäß Gl. (1) unter Austausch eines Brückenliganden reagieren. Für eine glatte Reaktionsführung und eine

möglichst hohe Produktausbeute hatte sich dabei als X ein Acetat- oder allgemein ein Carboxylat-Rest als günstig erwiesen.

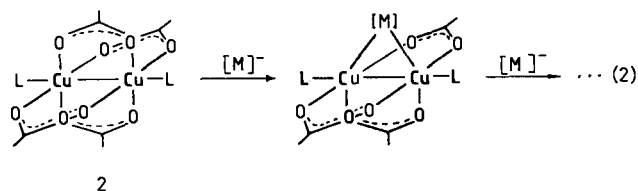
In Fortsetzung dieser Untersuchungen interessierte uns, ob auch andere Acetat- oder Carboxylat-verbrückte Zweikernkomplexe zu einem entsprechenden Ligandenaustausch befähigt sind und, vor allem, ob sich bei Vorliegen mehrerer RCO<sub>2</sub>-Brücken dieser Austauschprozeß wiederholen läßt. Ein besonders lohnendes Studienobjekt für die Beantwortung dieser Frage schienen uns Kupfer(II)-carboxylat-Ver-

bindungen des Typs 2 zu sein, da das Metall hier wie in den Komplexen 1 eine  $d^9$ -Elektronenkonfiguration besitzt und zahlreiche Vertreter dieses Typs bekannt sind<sup>4)</sup>. Bei der Bewahrung der L—Cu—Cu—L-Einheit (die wie die L—M—M'—L-Einheit im Fall von 1 linear ist) könnten sich dann aus 2 und den entsprechenden Metallat-Anionen  $[M]^-$  im Prinzip drei-, vier-, fünf- und sechskernige Cluster bilden.



( M = M' = Pd, Pt;  
M = Pd; M' = Pt;  
L = PR<sub>3</sub> etc. )

( [M'']<sup>-</sup> = [Co(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [V(CO)<sub>6</sub>]<sup>-</sup>,  
[M(CO)<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>-</sup>, M = Cr, Mo, W;  
Y = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, 2-RC<sub>3</sub>H<sub>4</sub> etc. )



Wie die vorliegende Arbeit zeigt, erfüllte sich die in Gl. (2) formulierte Erwartung allerdings nicht. Die von uns gewählten Anionen  $[\text{M}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]^-$  bewirken vielmehr eine Spaltung der dimeren Kupferverbindungen in zwei Hälften und führen so zur Bildung neuartiger heterometallischer (Cu—Mo)- und (Cu—W)-Zweikernkomplexe. Ihre Eigenschaften, Struktur und Reaktivität werden nachfolgend beschrieben. Über die ersten Ergebnisse liegt eine Kurzmittteilung vor<sup>5)</sup>.

### Synthese und Eigenschaften der (Cu—Mo)- und (Cu—W)-Zweikernkomplexe

Die Reaktion der Kupfer(II)-acetat-Addukte **3a—c** mit  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$  in Benzol führt zu hellroten, diamagnetischen Feststoffen **4a—c**, die laut Elementaranalyse Cu und Mo im Verhältnis 1:1 enthalten. Aus den Intensitäten der <sup>1</sup>H-NMR-Signale (Tab. 1) geht hervor, daß pro Cyclopentadienylring ein Molekül der Pyridinbase und zwei Acetatliganden vorhanden sind. Die Beobachtung von zwei CO-Valenzschwingungen im IR weist darüber hinaus auf das Vorliegen von zwei CO-Gruppen hin.

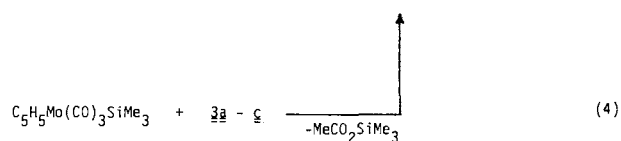
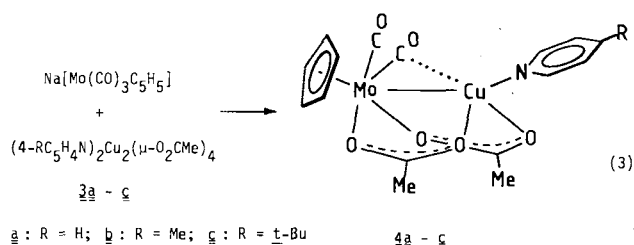
Die Komplexe **4a—c** entstehen auch (neben  $\text{MeCO}_2\text{SiMe}_3$ ), wenn an Stelle des Metallats  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]^-$  die Trimethylsilyl-Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{SiMe}_3$  eingesetzt wird. Als Nebenprodukt wird dabei — wie auch bei der Umsetzung von **3a—c** mit  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$  — die Zweikernverbindung  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  gebildet. Bei allen Reaktionen erhält man außerdem kupferhaltige, in den üblichen organischen Solvenzien unlösliche Feststoffe, die nicht einheitlich zusammengesetzt sind.

Der zu **4b** analoge (Cu—Mo)-Komplex **5** mit zwei Trifluoracetat-Brücken ist ausgehend von  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$ ,

$(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{Cu}$  und 4-Methylpyridin erhältlich. Kupfer(II)-trifluoracetat ist im Gegensatz zu Kupfer(II)-acetat vermutlich polymer<sup>6)</sup>, während das 1:1-Addukt von  $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{Cu}$  mit 4-MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N monomer aufgebaut ist<sup>7)</sup>. **5** bildet purpurrote Kristalle, die sich in Lösung — selbst in Benzol — wesentlich rascher als **4b** zersetzen. Der Zersetzungspunkt von **5** (30°C) liegt ebenfalls deutlich niedriger als derjenige von **4b** (73°C), was darauf hinweist, daß Trifluoracetat-Brücken zwischen zwei Metallen weniger stabil als Acetat-Brücken sind.

Tab. 1. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Komplexe **4—9** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (δ in ppm, int. TMS; alle Signale Singulets; Signale der Pyridin-Liganden sind für **4—9** wenig charakteristisch und daher nicht angegeben)

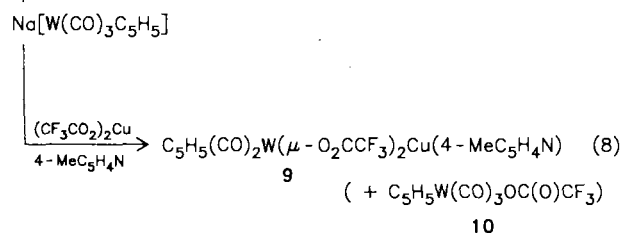
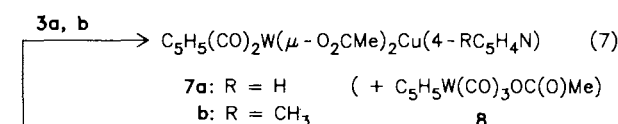
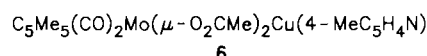
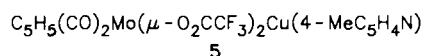
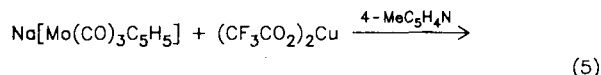
Komplex	δ(C <sub>5</sub> R <sub>5</sub> )	δ(O <sub>2</sub> CCCH <sub>3</sub> )	δ(C <sub>5</sub> R <sub>5</sub> )	δ(O <sub>2</sub> CCR <sub>3</sub> )	δ(O <sub>2</sub> CCR <sub>3</sub> )	δ(CO)
<b>4a</b>	5.30	2.27	98.01	177.04	22.72	252.36
<b>4b</b>	5.30	2.27	98.05	177.09	22.78	252.49
<b>4c</b>	5.30	2.27	98.00	176.95	22.74	252.40
<b>5</b>	5.02		98.64	165.01	106.51	247.15
<b>6</b>	1.84	2.24				
<b>7a</b>	5.38	2.24	96.00	176.79	22.64	242.92
<b>7b</b>	5.38	2.24	95.03	176.66	22.54	243.26
<b>8</b>	4.95	2.07	92.72	177.32	21.25	236.47, 222.50
<b>9</b>	4.97		96.68	165.30	106.49	240.02



Die Reaktion von **3b** mit  $\text{Li}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{Me}_5]$  ergibt die Pentamethylcyclopentadienyl-Zweikernverbindung **6**, die in Form eines fleischfarbenen mikrokristallinen Pulvers anfällt. Ein Nebenprodukt der Zusammensetzung  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  wird hierbei nicht gebildet. Der Komplex **6** unterscheidet sich in seinen Eigenschaften nur wenig von den Verbindungen **4a—c**, ist allerdings in gesättigten Kohlenwasserstoffen wie Pentan oder Hexan besser löslich als diese.

Die für **4a—c** und **5** beschriebenen Darstellungsmethoden lassen sich auch auf die entsprechenden Wolframverbindungen übertragen. Bei der Einwirkung von  $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$  auf **3a, b** in Benzol bei Raumtemperatur entstehen die orangefarbenen Zweikernkomplexe **7a, b** mit ca. 60% Ausbeute. Als weitere Produkte erhält man  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$  sowie eine ebenfalls orangefarbene Verbindung der Zusammensetzung

$\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$  (**8**), die von **7a**, **b** und  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$  durch Chromatographie und fraktionierte Kristallisation abgetrennt werden kann. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur von 20 auf 40–60°C entsteht ein Produktgemisch, das die Verbindung **8** nicht enthält.



Bei einem Vergleich des Verhaltens von  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$  und  $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$  gegenüber den Pyridin-Addukten des Kupfer(II)-acetats kann man Folgendes feststellen: 1) Die Geschwindigkeit der Umsetzung von  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$  mit **3a, b** ist größer als diejenige der entsprechenden Wolframverbindung. 2) Die Ausbeute an Heterometall-Zweikernkomplex ist für  $\text{M} = \text{W}$  deutlich höher als für  $\text{M} = \text{Mo}$ . 3) Der Anteil an Nebenprodukt  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3]_2$  nimmt von Wolfram nach Molybdän zu.

Die Reaktion von  $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$  mit Kupfer(II)-trifluoracetat und 4-Methylpyridin führt immer (auch bei  $60^\circ\text{C}$ ) zu **9**,  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Q}(\text{OC})\text{CF}_3$  (**10**). Die Einkern-Verbindung kann durch fraktionierte Kristallisation abgetrennt werden. Beim Stehenlassen der Lösungen von **9** in THF, Ether oder Benzol wird **10** innerhalb kurzer Zeit durch Zerfall erneut gebildet. **10** wurde schon früher von Wilkinson et al.<sup>8)</sup> sowie von Watson und Bergman<sup>9)</sup> aus  $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$  (**11**) und Trifluoressigsäure erhalten. Die Synthese von **8** auf analoge Weise, d.h. aus **11** und  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , gelingt jedoch nicht.

### Molekülstrukturen von 4b und 8

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **4b** ist in Tab. 2 und 3 zusammengefaßt; Abb. 1 gibt die Molekülstruktur wieder. Die gestrichelte Linie von C (1) zu Cu soll andeuten, daß eine schwache Wechselwirkung zwischen diesen Atomen existiert, d.h. die betreffende Carbonylgruppe als "semi-bridging" anzusehen ist<sup>10)</sup>. Der Winkel Mo—C1—O1 von 164.5(6)° bestätigt diese Aussage. In dem (Cu—Co)-Zweikernkomplex (tmeda)CuCo(CO)<sub>4</sub> (tmeda =

$\text{C}_2\text{H}_4(\text{NMe}_2)_2$  liegt eine sehr ähnliche Bindungsbeziehung zwischen dem Kupferatom und einem der CO-Liganden vor<sup>11)</sup>. Der im Kristall zu beobachtende Unterschied zwischen den beiden Carbonylliganden von **4b** ist in Lösung wahrscheinlich nicht vorhanden, da das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Tab. 1) selbst bei  $-78^\circ\text{C}$  nur *ein* Signal für die CO-Kohlenstoffatome zeigt.

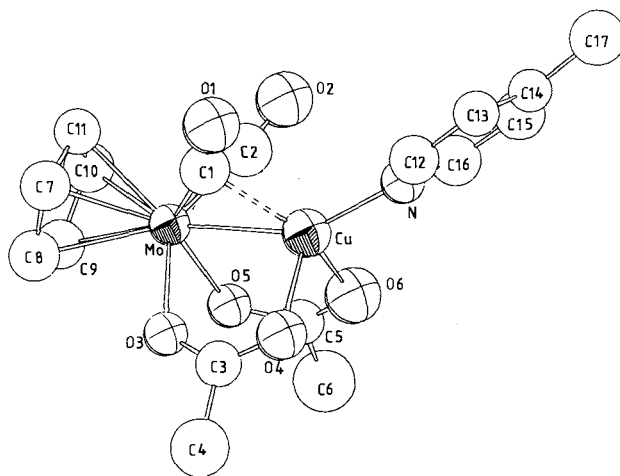


Abb. 1. Molekülstruktur von **4b**. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet

Tab. 2. Ausgewählte interatomare Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]  
in **4b**

Mo-Cu	2.558(1)	Cu-N	1.995(6)	Mo-C1-01	164.5(6)
Mo-C1	1.966(9)	C1-O1	1.206(11)	Mo-C2-02	172.6(7)
Mo-C2	1.953(9)	C2-O2	1.184(11)	Mo-Cu-04	93.7(1)
Mo-O3	2.169(6)	C3-O3	1.268(9)	Mo-Cu-06	94.1(1)
Mo-O5	2.165(5)	C3-O4	1.234(9)	Mo-Cu-N	150.4(2)
Cu-C1	2.137(9)	C5-O5	1.277(8)	Cu-Mo-03	79.6(1)
Cu-C2	2.460(8)	C5-O6	1.223(9)	Cu-Mo-05	77.3(1)
Cu-O4	2.116(6)	C3-C4	1.495(14)	Cu-O4-C3	112.2(3)
Cu-O6	2.107(5)	C5-C6	1.530(12)	Cu-O6-C5	112.5(4)
Mo-C7	2.261(8)	C7-C8	1.481(12)	Mo-O3-C3	128.3(5)
Mo-C8	2.295(7)	C8-C9	1.418(11)	C1-Mo-C2	76.9(4)
Mo-C9	2.376(7)	C9-C10	1.359(11)	O3-Mo-O5	77.1(2)
Mo-C10	2.388(7)	C10-C11	1.417(12)	O4-Cu-O6	94.4(2)
Mo-C11	2.307(8)	C11-C7	1.395(11)	O4-Cu-N	100.5(2)
				O6-Cu-N	110.4(2)
				C1-Cu-N	110.4(3)
				C1-Cu-O4	141.3(2)
				C2-Cu-O6	139.4(2)
				C1-Mo-O3	131.4(3)
				O3-C3-O4	126.5(8)
				O5-C5-O6	127.3(7)

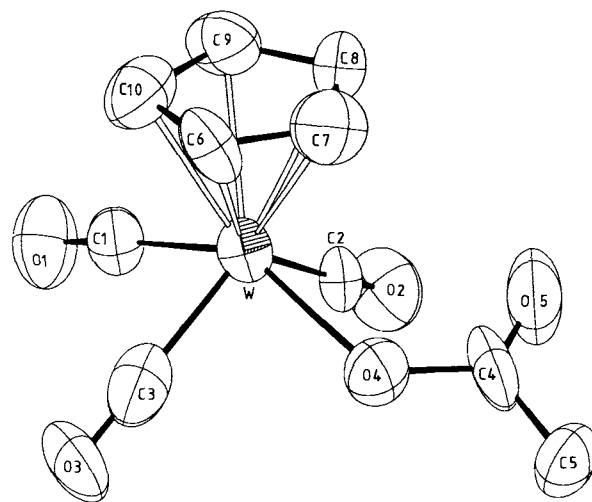
Unter den Bindungsabständen fällt vor allem der recht kurze Cu—Mo-Abstand auf, der mit 255.8(1) pm noch etwas kürzer als in der kürzlich von Doyle und Eriksen<sup>12)</sup> beschriebenen Verbindung  $C_5H_5(CO)_3MoCu(tmeda)$  (259.2(0)

Tab. 3. Atomparameter von **4b**

Atom	x	y	z
Mo	0.3044(1)	0.7734(1)	0.8420(1)
Cu	0.0824(1)	0.6586(1)	0.7396(1)
N	-0.1188(8)	0.6295(4)	0.6480(4)
O1	0.2287(7)	0.7630(4)	0.6421(4)
O2	-0.0485(7)	0.8534(4)	0.8262(4)
O3	0.2107(6)	0.7070(3)	0.9292(3)
O4	-0.0114(6)	0.6260(4)	0.8438(4)
O5	0.4320(6)	0.6471(3)	0.8175(3)
O6	0.2443(7)	0.5502(3)	0.7184(3)
C1	0.2465(10)	0.7545(5)	0.7150(5)
C2	0.0795(11)	0.8174(6)	0.8308(5)
C3	0.0842(10)	0.6529(5)	0.9137(5)
C4	0.0532(11)	0.6189(6)	0.9886(5)
C5	0.3770(10)	0.5689(5)	0.7674(5)
C6	0.4913(11)	0.4929(5)	0.7787(6)
C7	0.3987(9)	0.9166(5)	0.8565(5)
C8	0.3655(10)	0.9154(5)	0.9393(5)
C9	0.4841(9)	0.8593(5)	0.9690(5)
C10	0.5828(10)	0.8267(5)	0.9065(5)
C11	0.5303(9)	0.8609(5)	0.8345(5)
C12	-0.2654(10)	0.6453(5)	0.6770(5)
C13	-0.4136(10)	0.6399(5)	0.6193(5)
C14	-0.4103(9)	0.6177(5)	0.5301(5)
C15	-0.2594(9)	0.5992(5)	0.4997(5)
C16	-0.1175(10)	0.6045(5)	0.5617(5)
C17	-0.5691(9)	0.6165(6)	0.4669(5)

pm) und erheblich kürzer als in den von Müller et al.<sup>13)</sup> intensiv untersuchten (Cu–Mo)-Komplexen mit  $\mu$ -S-Brücken ist. Die Annahme einer Metall-Metall-Bindung in **4b** scheint somit (auch aufgrund des Diamagnetismus) zwingend. Die Wechselwirkung zwischen den Metallen könnte im Sinn einer dativen Bindung von Mo zu Cu interpretiert werden, wenn man davon ausgeht, daß sich die Verbindung **4b** formal aus einem  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{L}_2]^+$ -Kation (wobei L ein Sauerstoffatom einer Acetatgruppe ist) und einem  $[\text{Cu}(\text{OC}(\text{O})\text{Me})_2(4\text{-MeC}_5\text{H}_4\text{N})]^-$ -Anion zusammensetzt. In diesen Fragmenten würde das Molybdänatom eine 18-Elektronen- und das Kupferatom eine 16-Elektronen-Konfiguration erreichen. Die dadurch implizierte Unsymmetrie in der Elektronenverteilung gibt sich auch darin zu erkennen, daß die Acetatbrücken nicht völlig symmetrisch gebaut und – wie die kürzeren Abstände C(3)–O(4) und C(5)–O(6) gegenüber C(3)–O(3) und C(5)–O(5) zeigen – etwas fester an das Kupfer als an das Molybdän gebunden sind. Die Fünfringe Mo–O(3)–C(3)–O(4)–Cu und Mo–O(5)–C(5)–O(6)–Cu sind planar; sie bilden miteinander einen Winkel von 84.29°.

Die Molekülstruktur von **8** ist in Abb. 2 dargestellt. Die Atomkoordinaten sowie ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 4 und 5 aufgeführt. Die Liganden am Wolframatom sind in einem "Four-legged-piano-stool-arrangement" angeordnet, wie es für Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{R}_5\text{ML}_4$  typisch ist. Andere Cyclopentadienylwolfram-Verbindungen mit dieser Ligandenanordnung sind  $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2$ , für die ebenfalls Röntgenstrukturdaten vorliegen<sup>14,15)</sup>.

Abb. 2. Molekülstruktur von **8**. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnetTab. 4. Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Winkel [°] in **8**

W–C1	2.00(2)	C2–O2	1.09(3)	C1–W–C2	78.3(9)	W–C1–O1	176.1(20)
W–C2	2.06(2)	C3–O3	1.15(3)	C1–W–C3	80.0(10)	W–C2–O2	174.3(20)
W–C3	1.96(3)	C6–C7	1.37(3)	C2–W–C3	111.7(10)	W–C3–O3	177.6(20)
W–C6	2.31(2)	C7–C8	1.40(4)	O4–W–C1	141.5(7)	C6–C7–C8	109.8(22)
W–C7	2.35(3)	C8–C9	1.40(3)	O4–W–C2	82.8(7)	C7–C8–C9	107.8(21)
W–C8	2.33(2)	C9–C10	1.44(4)	O4–W–C3	80.5(8)	C8–C9–C10	107.5(20)
W–C9	2.31(2)	C10–C6	1.42(4)	W–O4–C4	123.9(14)	C9–C10–C6	106.4(21)
W–C10	2.30(2)	C4–O4	1.32(2)	O4–C4–O5	122.3(23)	C10–C6–C7	108.5(21)
W–O4	2.17(1)	C4–O5	1.17(4)	O4–C4–C5	113.4(20)		
C1–O1	1.11(3)	C4–C5	1.52(4)				

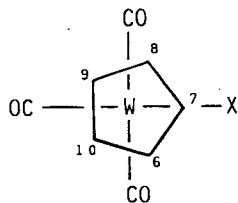
Tab. 5. Atomparameter von **8**

Atom	x	y	z
W	0.1874(1)	0.2303(1)	0.0041(1)
O1	0.0338(15)	0.1617(13)	0.1690(10)
O2	0.0364(14)	0.0589(12)	-0.0877(11)
O3	0.3443(14)	0.1404(15)	0.1582(11)
O4	0.3144(12)	0.1677(11)	-0.0876(9)
O5	0.2121(17)	0.1515(16)	-0.2144(11)
C1	0.0866(20)	0.1894(17)	0.1100(15)
C2	0.0926(21)	0.1168(17)	-0.0594(14)
C3	0.2865(22)	0.1716(18)	0.1001(17)
C4	0.2980(26)	0.1416(19)	-0.1771(14)
C5	0.4018(21)	0.1045(19)	-0.2270(16)
C6	0.2579(20)	0.3974(18)	0.0107(14)
C7	0.2331(24)	0.3800(19)	-0.0827(17)
C8	0.1199(22)	0.3629(18)	-0.0927(15)
C9	0.0716(19)	0.3730(16)	-0.0031(17)
C10	0.1587(25)	0.3945(17)	0.0636(17)

Der Acetatligand, der in **8** nur über ein Sauerstoffatom an das Wolfram gebunden ist, übt auf die *trans*-ständige W–CO-Bindung keinen nachweisbaren Einfluß aus. Dafür sind die Abstände des Wolframs zu den Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatomen in *trans*-Stellung zur Acetat-Gruppe signifikant kürzer als diejenigen zu den C-Atomen in *cis*-Stel-

lung. Wie ein Vergleich der Strukturdaten der Komplexe  $C_5H_5W(CO)_3Cl$ ,  $C_5H_5W(CO)_3SC(S)NMe_2$  und **8** zeigt (siehe Schema 1), ist die Wirkung des Acetat-Liganden in diesen Verbindungen allerdings schwächer als diejenige des Chlors und des Xanthogenats.

Schema 1



X =	OC(O)Me	Cl	SC(S)NMe <sub>2</sub>
W–C7	235(3) pm	238(1) pm	238.3(3) pm
W–C9	231(2) pm	226(1) pm	229.7(3) pm
W–C10	230(2) pm	230(1) pm	230.7(4) pm
[C7–C9,10]	4.5 pm	10.0 pm	8.1 pm

Der Cyclopentadienylring in **8** ist planar und schließt mit der Ebene, die durch die Kohlenstoffatome C(1), C(2) und C(3) geht, einen Winkel von 16.8° ein. Auch die Atome der Acetat-Gruppe liegen in einer Ebene, zu der das Metall einen Abstand von 7.0(1) pm besitzt. Die Abstände und Winkel in der  $CH_3CO_2$ -Einheit entsprechen innerhalb der Standardabweichungen sehr gut denjenigen von Essigsäure<sup>16)</sup> und Essigsäure-methylester<sup>17)</sup> und zeigen auch gegenüber denen von  $CF_3CO_2$ -Liganden nur geringfügige Abweichungen<sup>18)</sup>.

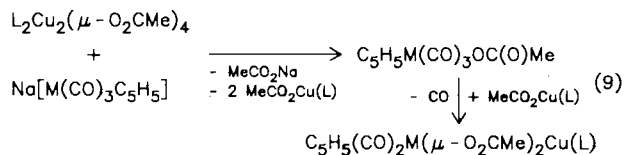
### Studien zum Bildungsmechanismus der (Cu–M)-Zweikernkomplexe

Das unerwartete Resultat, daß die  $[C_5R_5M(CO)_3]^-$ -Anionen mit **3a–c** nicht unter Brückenligandenaustausch, sondern unter Spaltung der dimeren (bzw. polymeren) Kupfer(II)-carboxylat-Verbindungen reagieren, war für uns der Anlaß, den Bildungsmechanismus der neuartigen Zweikernkomplexe etwas näher zu untersuchen. Die Studien wurden exemplarisch für die Verbindungen **7b** und – weniger intensiv – für **4b** durchgeführt. Als ein wichtiger Anhaltspunkt galt die Beobachtung, daß bei der Umsetzung von **3b** mit  $Na[W(CO)_3C_5H_5]$  bei Raumtemperatur neben **7b** auch **8**, bei 40°C jedoch nur noch **7b** (in jedem Fall außerdem auch  $[C_5H_5W(CO)_3]_2$ ) entsteht. Ist **8** also eine Zwischenstufe bei der Bildung von **7b**?

Die Antwort auf diese Frage ist eindeutig Ja! Verfolgt man die Reaktion von **3b** mit  $Na[W(CO)_3C_5H_5]$  in benzolischer Lösung bei 40°C im NMR-Rohr, so beobachtet man zunächst das Auftauchen der Signale von **8**, die jedoch bei fortschreitendem Umsatz wieder vollständig verschwinden. Mit  $Na[Mo(CO)_3C_5H_5]$  reagiert **3b** ganz analog. Nach 5 Minuten bei Raumtemperatur beobachtet man in diesem Fall neben den Signalen der Edukte und der Verbindung  $[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$  zwei Singulets bei  $\delta = 5.13$  und 2.10 im Intensitätsverhältnis 5:3, die vermutlich dem Analogon von **8**,  $C_5H_5Mo(CO)_3OC(O)CH_3$ , entsprechen. Versuche, diesen

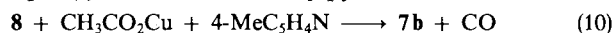
Komplex zu isolieren, scheiterten. Nach ca. 2 1/2 Stunden sind die Signale dieser Zwischenstufe nicht mehr zu sehen, während dafür der (Cu–Mo)-Zweikernkomplex **4b** dominiert.

Der in (9) skizzierte Bildungsmechanismus erscheint somit plausibel.



Im ersten Schritt der Reaktion wird Kupfer(II) zu Kupfer(I) reduziert und durch Übertragung eines Acetatliganden auf das Metallat das Metall M (Mo oder W) von Null zu +II oxidiert. In einer Folgereaktion zwischen dem Acetatometall-Komplex und der Kupfer(I)-Verbindung werden zwei Acetatbrücken zwischen den beiden unterschiedlichen Metallen gebildet und gleichzeitig ein CO-Ligand verdrängt. Das Entstehen von  $[C_5H_5M(CO)_3]_2$  ließe sich durch eine Nebenreaktion von noch nicht umgesetztem Metallat  $[C_5H_5M(CO)_3]^-$  mit  $C_5H_5M(CO)_3OC(O)CH_3$  erklären.

Die Bestätigung des in (9) angegebenen Vorschlags liefert die praktisch quantitativ verlaufende Synthese von **7b** aus **8**, Kupfer(I)-acetat und 4-Methylpyridin.



Die intermolekulare Verdrängung eines CO-Liganden unter Bildung verbrückter Zweikernkomplexe war bisher nur für Verbindungen mit zwei gleichen Metallatomen bekannt. Ein Beispiel ist die Reaktion von zwei Molekülen  $C_5H_5W(CO)_3SMe$  zu  $[C_5H_5(CO)_2W(\mu-SMe)]_2$ <sup>19)</sup>. Über eine vergleichbare Umsetzung eines Carboxylat-Metallkomplexes liegt unseres Wissens noch keine Mitteilung vor.

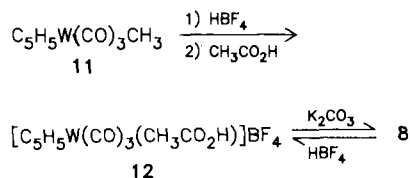
Eine Übertragung des in Gl.(10) angegebenen Synthesepinzips auf Verbindungen mit zwei verschiedenen Brückenliganden gelang bisher nicht.  $C_5H_5W(CO)_3Cl$  reagiert mit Kupfer(I)-acetat und 4-Methylpyridin bei 60°C nur sehr langsam und ergibt nach 5 Tagen in sehr geringer Ausbeute lediglich den Komplex **8**. Bei der Umsetzung von  $C_5H_5W(CO)_3S-t-Bu$  mit äquimolaren Mengen  $CH_3CO_2Cu$  und 4-MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N entsteht sehr rasch ein komplexes Produktgemisch, in dem neben mehreren schwefelhaltigen und schwefelfreien Verbindungen der Komplex **7b** identifiziert werden kann. Bei Einsatz von zwei Äquivalenten  $CH_3CO_2Cu$  und 4-MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N bildet sich **7b** nahezu quantitativ. Die Reaktion von  $C_5H_5W(CO)_3OC(O)CF_3$  mit Kupfer(I)-acetat und 4-Methylpyridin ergibt ein Gemisch von **7b**, **9** und einer weiteren Verbindung, die möglicherweise das gesuchte Produkt  $C_5H_5(CO)_2W(\mu-O_2CCF_3)(\mu-O_2CMe)Cu(4-MeC_5H_4N)$  ist. Versuche zur Trennung durch Chromatographie oder fraktionierte Kristallisation scheiterten.

### Weitere Synthesewege für **8** und die (Cu–M)-Zweikernkomplexe

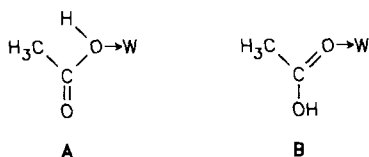
Da sich der Zweikernkomplex **7b** sehr glatt aus **8**,  $CH_3CO_2Cu$  und 4-MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N bildet, suchten wir noch nach einer günstigeren Darstellungsmethode für die Acetatowolfram-Verbindung, als es die Umsetzung von  $Na[W(CO)_3]$

$C_5H_5]$  mit **3a** oder **3b** ist. Am einfachsten schien es, **8** aus  $C_5H_5W(CO)_3Cl$  und einem geeigneten Metallacetat durch Ligandenaustausch herzustellen, doch alle diese Versuche, durchgeführt mit  $CH_3CO_2Na$ ,  $CH_3CO_2Ag$  und  $CH_3CO_2Tl$ , brachten keinen Erfolg.

Dieser stellte sich erst ein, als wir noch einmal auf **11** als Ausgangsverbindung zurückgriffen. Da **11** mit  $CF_3CO_2H$ , nicht jedoch mit Essigsäure unter Spaltung der  $W-CH_3$ -Bindung reagiert, setzten wir **11** gleichzeitig mit  $CH_3CO_2H$  und  $HBf_4$  als einer stärkeren Säure mit schlecht koordinierendem Anion um. Es entsteht hierbei ein feinkristalliner, orangeroter Feststoff, der laut Analyse die Zusammensetzung **12** besitzt. Wir nehmen an, daß sich bei Einwirkung von  $HBf_4$  auf **11** zunächst das Kation  $[C_5H_5W(CO)_3]^+$  bildet, das ein koordinativ ungesättigtes Metallatom enthält und daher ein Molekül Essigsäure aufnehmen kann. Die nachfolgende Deprotonierung von **12** mit  $K_2CO_3$  führt in ca. 80proz. Ausbeute zu der gewünschten Wolframverbindung **8**. Diese Reaktion ist reversibel, d. h. aus **8** und  $HBf_4$  erhält man wieder **12**.



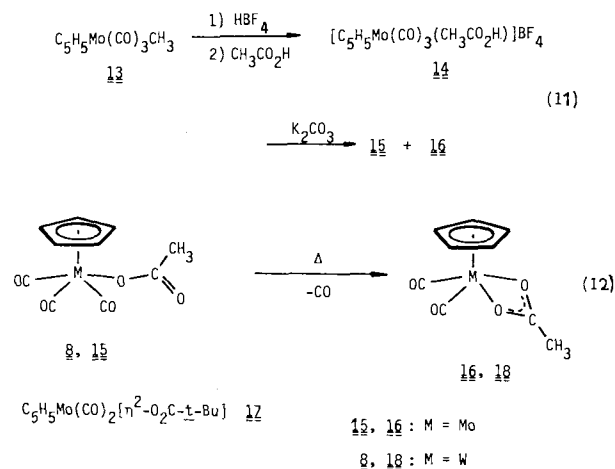
Eine Entscheidung darüber, ob der  $CH_3CO_2H$ -Ligand in **12** gemäß **A** oder **B** an das Metall gebunden ist, läßt sich an Hand der IR-Daten nicht treffen. In dem mit **12** vergleichbaren Komplex  $[C_5H_5W(CO)(PMe_3)(CF_3CO_2H)CF_3CO_2]$ , über dessen Darstellung Alt und Hayen kürzlich berichteten<sup>20)</sup>, wird eine Bindung des Trifluoressigsäuremoleküls über ein freies Elektronenpaar der OH-Gruppe an das Metall postuliert.



Der ionische Molybdän-Komplex **14** ist ausgehend von  $C_5H_5Mo(CO)_3CH_3$  (**13**) auf gleiche Weise wie **12** erhältlich. Die nachfolgende Umsetzung mit  $K_2CO_3$  führt jedoch zu einem Produktgemisch, in dem IR- und NMR-spektroskopisch neben  $[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$  die Verbindungen **15** und **16** nachweisbar sind. Während die Abtrennung von  $[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$  keine Schwierigkeiten bereitet, gelingt die Isolierung von **15** in reiner Form nicht. In benzolischer Lösung wandelt sich **15** rasch in den Chelatkomplex **16** um, dessen Charakterisierung problemlos möglich ist.

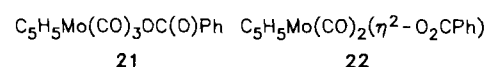
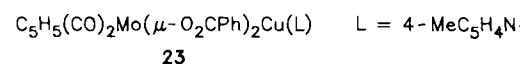
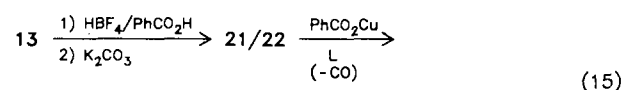
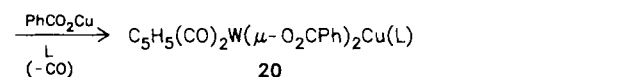
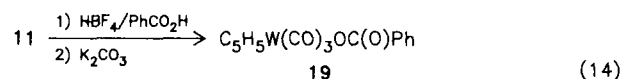
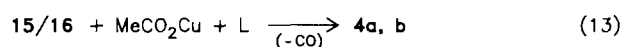
Wesentlich stabiler als **16** ist die entsprechende Pivalat-Verbindung **17**, die in  $CH_2Cl_2$  eindeutig monomer vorliegt.

Der zu **16** analoge Wolfram-Komplex **18** ist ebenfalls erhältlich, bildet sich allerdings aus **8** in Benzol erst nach mehrstündigem Erwärmen unter Rückfluß. Die  $^1H$ -NMR-Daten sind in Tab. 6, die IR-Daten im Experimentellen Teil aufgeführt.



Auch die Umsetzung des aus **14** erhaltenen Produktgemisches von **15** und **16** mit Kupfer(I)-acetat und Pyridin oder 4-Methylpyridin führt zu dem entsprechenden (Cu—Mo)-Zweikernkomplex. Die Bildung von **4a, b** erfolgt in diesem Fall in wenigen Minuten, während für eine vollständige Umwandlung von **8** in **7a, b** eine Reaktionszeit von 24 Stunden notwendig ist.

Die für **8** und **15/16** erfolgreiche Darstellungsmethode, die von den Methyl-Metallverbindungen **11** und **13** ausgeht, läßt sich auch auf **19** und das Gemisch von **21** und **22** anwenden. Durch Umsetzung von **11** mit  $HBf_4$ /Benzoessäure und anschließende Deprotonierung mit  $K_2CO_3$  entsteht in sehr guter Ausbeute der Benzoato-Komplex **19**, der mit  $PhCO_2Cu$  und 4-Methylpyridin glatt zu **20** reagiert. Auf ganz analoge Weise ist ausgehend von **13** über **21/22** die Zweikernverbindung **23** erhältlich.



Bei einem Vergleich der Bis- $\mu$ -(acetato)- und Bis- $\mu$ -(benzoato)-Komplexe hinsichtlich ihrer Stabilität fällt auf, daß die Zersetzungstemperaturen von **20** und **23** in fester Form deutlich höher als diejenigen von **4b** und **7b** liegen (was auf eine größere thermodynamische Stabilität hinweist), während in Lösung die letzteren weniger rasch zerfallen. Auch gegenüber Luftsauerstoff ist eine geringere Empfindlichkeit von **4b** und **7b** festzustellen. Die größere Labilität von **20** und **23** in Lösung erklärt wahrscheinlich auch, warum bisher kein Vertreter mit zwei verschiedenen Brückenliganden isoliert werden konnte; bei den Darstellungsversuchen [z. B. von  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})(\mu\text{-O}_2\text{CMe})\text{Cu}(4\text{-MeC}_5\text{H}_4\text{N})$  aus **19**,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Cu}$  und 4-Methylpyridin] entstanden jeweils nur Produktgemische.

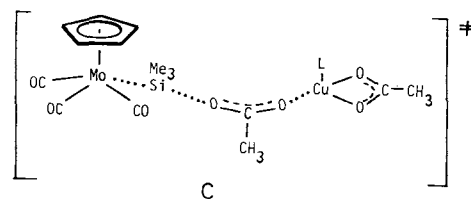
Tab. 6.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Komplexe **12** und **14–28** (**12** und **14** in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , sonst in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  in ppm, int. TMS)

Kom- plex	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ (s)	$\delta(\text{O}_2\text{CR})$	Kom- plex	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(\text{O}_2\text{CR})$	$\delta(\text{PR}_3)$
<b>12</b>	6.01	2.16(s)	<b>21</b>	4.59(s)	8.14(m), 7.05(m)	
<b>14</b>	5.92	2.17(s)	<b>22</b>	4.84(s)	8.14(m), 7.05(m)	
<b>15</b>	4.84	2.10(br)	<b>23</b>	5.22(s)	8.16(m), 7.05(m)	
<b>16</b>	5.13	1.50(s)	<b>24</b>	5.30(s)	2.20(s)	7.45(m)
<b>17</b>	5.10	1.10(s)	<b>25</b>	5.19(br)	2.15(s)	7.45(m)
<b>18</b>	5.24	1.30(s)	<b>26</b>	5.15(br)	2.07(s)	7.45(m)
<b>19</b>	4.85	8.20(m), 7.05(m)	<b>27</b>	5.04(d) <sup>a)</sup>	2.12(s)	1.04(d) <sup>b)</sup>
<b>20</b>	5.38	8.20(m), 7.05(m)	<b>28</b>	5.14(d) <sup>c)</sup>	2.05(s)	1.19(d) <sup>d)</sup>

<sup>a)</sup>  $J(\text{PH}) = 0.4 \text{ Hz}$ . — <sup>b)</sup>  $J(\text{PH}) = 10.0 \text{ Hz}$ . — <sup>c)</sup>  $J(\text{PH}) = 0.6 \text{ Hz}$ . — <sup>d)</sup>  $J(\text{PH}) = 9.8 \text{ Hz}$ .

Überraschenderweise können die (Cu–M)-Zweikernkomplexe **4** und **7** aus den Methyl-Metallverbindungen **11** und **13** nicht nur auf dem Umweg über die Zwischenstufen **8** und **15/16**, sondern auch direkt durch Umsetzung mit den Pyridinaddukten des Kupfer(II)-acetats erhalten werden. Nach Baird et al.<sup>21)</sup> reagieren Kupfer(II)-halogenide mit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{R}$  ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ ) unter Elektronentransfer, wobei über ein intermediär gebildetes Ionenpaar  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{R}]^+[\text{CuX}_2]^-$  das 17-Elektronen-Teilchen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$  entsteht. Dieses wird durch ein geeignetes Radikal stabilisiert. Eine entsprechende Reaktion von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{-CH}_3$  mit  $\text{Cu}_2\text{X}_4\text{L}_2$  ( $\text{X} = \text{CH}_3\text{CO}_2$ ;  $\text{L} = 4\text{-MeC}_5\text{H}_4\text{N}$ ) findet unter thermischen Bedingungen (20–50°C) nicht statt. Bestrahlt man jedoch eine Lösung der Reaktanden in Tetrahydrofuran, so kann für  $\text{M} = \text{Mo}$  nach 20 Minuten und für  $\text{M} = \text{W}$  nach 2 Stunden ein 50proz. Umsatz festgestellt werden. Neben **4b** bzw. **7b** sind IR- und NMR-spektroskopisch als weitere Produkte **15/16** (bzw. **8**),  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Cu}$  und Essigsäure-methylester nachweisbar. Wir nehmen an, daß der auslösende Schritt auch hierbei eine Elektronenübertragung von **11** bzw. **13** auf **3b** ist und das nachfolgend gebildete  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3]$ -Radikal das Kupfer(II)-acetat unter Übernahme eines Acetatrestes zu  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Cu}$  reduziert. Bei der Reaktion von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{SiMe}_3$  mit **3b** zu **4b** ist

(siehe oben) eine photochemische Anregung nicht notwendig, was möglicherweise auf die bereitwillige Bildung eines Übergangszustandes gemäß **C** zurückzuführen ist.

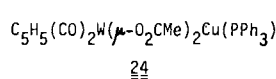
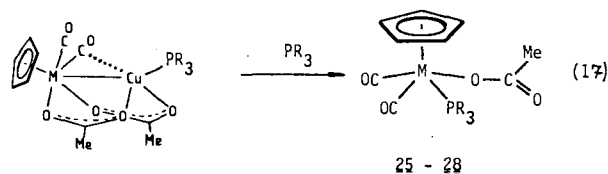
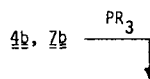
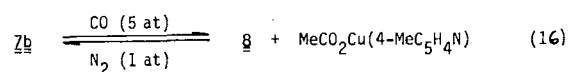


## Reaktionen der (Cu–M)-Zweikernkomplexe

Die Reaktivität der hinsichtlich ihrer Struktur völlig neuartigen (Cu–M)-Zweikernkomplexe wurde vor allem im Hinblick auf die Frage untersucht, unter welchen Bedingungen eine Brückenspaltung möglich ist und ob auch ein Austausch der verbrückenden Carboxylat-Gruppen gelingt. Die Mehrzahl dieser Studien wurde mit den Verbindungen **4b** und **7b**, die sehr bequem zugänglich sind, durchgeführt.

Gegenüber Kohlenmonoxid ist **4b** erstaunlich inert; selbst bei einem Druck von 10 at CO tritt keine Aufspaltung der Acetat-Brücken ein. Im Gegensatz dazu reagiert **7b** mit CO (5 at) zu **8** und  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Cu}(4\text{-MeC}_5\text{H}_4\text{N})$ . Nach 2 Stunden beträgt der Umsatz ca. 30%. Ersetzt man das CO-Gas durch  $\text{N}_2$ , so bildet sich der Zweikernkomplex **7b** zurück. Bei einer mehrfachen Wiederholung der Reaktionsfolge wird allerdings ein nicht unerheblicher Anteil an Zersetzungsprodukten beobachtet.

Eine unterschiedliche Neigung von **4b** und **7b** zur Brückenspaltung zeigt sich auch bei den Reaktionen mit  $\text{PMe}_3$  und  $\text{PPh}_3$ . Während man bei der Einwirkung von Triphenylphosphan auf **4b** als einziges Molybdän-haltiges Produkt die Verbindung  $\text{cis-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$  (**25**) erhält, kann bei der Umsetzung von **7b** mit einer äquimolaren Menge  $\text{PPh}_3$  der Zweikernkomplex  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}(\mu\text{-O}_2\text{C-CH}_3)_2\text{Cu}(\text{PPh}_3)$  (**24**) isoliert werden. Mit überschüssigem Triphenylphosphan reagiert dieser zu  $\text{cis-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$  (**26**).

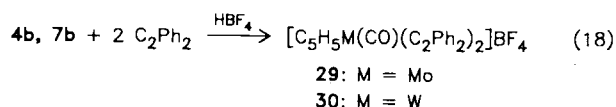


	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>
M	Mo	W	Mo	W
R	Ph	Ph	Me	Me

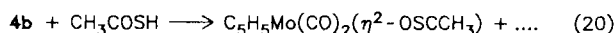
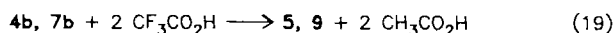
Die Reaktionen von **4b** und **7b** mit einem Überschuß an  $\text{PMe}_3$  führen übereinstimmend zu den Verbindungen **27** und **28**, wobei für die Bildung der letzteren eine längere Reak-

tionszeit erforderlich ist. Wir nehmen an, daß beide Komplexe über eine Zwischenstufe des Typs  $C_5H_5(CO)_2M(\mu-O_2-CCH_3)_2Cu(PMe_3)$  entstehen, da sich nach Zugabe von  $PMe_3$  zu Lösungen von **4b** und **7b** die PH-Kopplungskonstante des Phosphans signifikant ändert und erst danach die Signale der einkernigen Produkte **27** und **28** [neben denjenigen einer Kupferverbindung der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $CH_3CO_2Cu(PMe_3)_n$  mit  $n = 2$  oder 3] auftreten. Bemerkenswert an den Umsetzungen von **4b** und **7b** mit  $PPh_3$  und  $PMe_3$  ist, daß die Anordnung der Liganden des  $C_5H_5(CO)_2M$ -Fragments erhalten bleibt, d.h. stereospezifisch nur die *cis*-konfigurierten Produkte gebildet werden.

Bei der Einwirkung von Diphenylacetylen auf **4b** oder **7b** findet auch nach mehrtägigem Erwärmen keine Reaktion statt. Setzt man jedoch der benzolischen Lösung ein Mol-äquivalent  $HBf_4$  zu, so entsteht spontan ein Niederschlag, dessen Hauptanteil der betreffende Bis(alkin)-Komplex **29** bzw. **30** ist. Diese Verbindungen wurden erstmals von Beck und Schloter ausgehend von  $[C_5H_5M(CO)_3]BF_4$  und  $C_2Ph_2$  hergestellt<sup>22)</sup>. Die Ausbeuten liegen bei der Synthese aus **4b** bzw. **7b** jedoch deutlich höher. Wir vermuten, daß bei der Bildung von **29** und **30** aus den  $(Cu-M)$ -Zweikernverbindungen zuerst eine Spaltung der Acetat-Brücken durch die Tetrafluoroborsäure eintritt und sich durch Anlagerung von  $C_2Ph_2$  ein  $[C_5H_5M(CO)_2(C_2Ph_2)]^+-Kation$  bildet, das mit einem weiteren Molekül Tolan unter Substitution einer CO-Gruppe reagiert.



Ein Austausch der Brückenliganden in **4b** und **7b** erfolgt bei der Umsetzung mit  $CF_3CO_2H$ . Führt man den Versuch im NMR-Rohr (bei Raumtemperatur in Benzol) durch, so beobachtet man schon nach wenigen Minuten nur noch die Signale von **5** bzw. **9** und diejenigen von freier Essigsäure. Selbst bei Einsatz äquimolarer Mengen von **4b** bzw. **7b** und  $CF_3CO_2H$  ist spektroskopisch kein Hinweis auf das Vorliegen von  $C_5H_5(CO)_2M(\mu-O_2CCH_3)(\mu-O_2CCF_3)Cu(4-MeC_5H_4N)$ , d.h. eines Zweikernkomplexes mit zwei verschiedenen Brückenliganden, zu finden. Im Gegensatz dazu läßt sich bei der Umsetzung der vierfach Acetat-verbrückten Verbindung  $Rh_2(\mu-O_2CCH_3)_4$  mit zwei Äquivalenten  $CF_3CO_2H$  die Bildung von  $Rh_2(\mu-O_2CCH_3)_2(\mu-O_2CCF_3)_2$  nachweisen<sup>23)</sup>.



31

Ein ähnlicher Brückenaustausch wie zwischen **4b** und  $CF_3CO_2H$  findet bei der entsprechenden Reaktion mit Thioessigsäure nicht statt. Aufgrund der hohen Thiophilie des Kupfers hatten wir erwartet, daß sich ein Komplex der Zusammensetzung  $C_5H_5(CO)_2Mo(\mu-OC(CH_3)S)_2Cu(4-MeC_5H_4N)$  bildet. Als einziges definiertes Reaktionsprodukt

konnte jedoch nur die Verbindung **31** (ein Analogon von **16**) mit chelatartig gebundenem Thioacetat isoliert werden. Ein vergleichbarer Komplex mit Dithiobenzoat,  $C_5H_5Mo(CO)_2(S_2CPh)$ , ist ebenfalls bekannt<sup>24)</sup>.

Versuche, eine oder beide Acetatbrücken in **4b** durch ein Carbonylmetallat- oder ein Carbonyl(cyclopentadienyl)metallat-Anion zu ersetzen, blieben erfolglos. Mit  $Na[W(CO)_3C_5H_5]$  entsteht z.B. ein komplexes Produktgemisch, das als Hauptanteile die Einkernverbindung **16** sowie einen Cu- und W-haltigen, in allen organischen Solvenzien unlöslichen Feststoff enthält. Der Verlauf der Reaktionen von **4b** mit  $Na[Fe(CO)_2C_5H_5]$  und  $Na[Ru(CO)_2C_5H_5]$  ist ähnlich.

Auch der Aufbau eines Zweikernkomplexes mit Ru und Cu als Zentralatome ließ sich nicht realisieren. Bei der Einwirkung von  $Na[Ru(CO)_2C_5H_5]$  auf **3b** entsteht hauptsächlich  $[C_5H_5Ru(CO)_2]_2$ , während sich als Nebenprodukt in sehr geringer Menge die Acetatoruthenium-Verbindung  $C_5H_5Ru(CO)_2OC(O)CH_3$  bildet. Die Darstellung dieser Verbindung gelingt in sehr viel besserer Ausbeute durch Umsetzung von  $C_5H_5Ru(CO)_2CH_3$  mit  $CH_3CO_2H/HBF_4$  und nachfolgender Behandlung mit  $K_2CO_3$ , d.h. auf dem gleichen Wege, auf dem auch die Wolframkomplexe **8** und **19** zugänglich sind.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln sowie der BASF AG für wertvolle Chemikalien-spenden. Herrn Dr. W. Buchner und Herrn Dr. D. Scheutzwow sind wir für  $^{13}C$ -NMR-Spektren, Frau U. Neumann und Herrn C. P. Kneis für Elementaranalysen sowie Frau R. Schedl für DTA-Messungen sehr zu Dank verbunden.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in  $N_2$ -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen **3a-c**<sup>25)</sup>,  $Na[M(CO)_3C_5H_5]$  (M = Mo, W)<sup>26)</sup>,  $C_5H_5Mo(CO)_3SiMe_3$ <sup>27)</sup>,  $Li[Mo(CO)_3C_5Me_5]$ <sup>28)</sup>, **11**, **13**<sup>29)</sup> und  $C_5H_5Ru(CO)_2CH_3$ <sup>30)</sup> erfolgte nach Literaturangabe. — Schmelzpunkte mit DTA. — Kieselgel: Merck 60.

**Darstellung der Komplexe 4a-c:** Eine Suspension von 1.00 mmol **3a-c** in 10 ml Benzol wird mit 403 mg (1.50 mmol)  $Na[Mo(CO)_3C_5H_5]$  versetzt und 2 Tage bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird filtriert und der Rückstand zweimal mit je 3 ml Benzol gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden i. Vak. auf ca. die Hälfte ihres Volumens eingeengt und an Kieselgel chromatographiert. Mit Benzol wird zunächst eine rote Zone eluiert, die  $[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$  enthält. Nachfolgendes Eluieren mit THF/Benzol (2:1) ergibt eine zweite rote Zone, die i. Vak. zur Trockne gebracht wird. Nach Umkristallisation aus Benzol/Hexan erhält man hellrote Kristalle. Ausb. 25–30%.

**Di- $\mu$ -acetato-dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[(pyridin)kupfer]-molybdän(Cu-Mo) (4a):** Schmp. 67°C (Zers.). — IR (KBr):  $\nu(CO)$  1905, 1795, 1570, 1440  $cm^{-1}$ .

$C_{16}H_{16}CuMoNO_6$  (477.8)

Ber. C 40.21 H 3.35 Cu 13.30 Mo 20.09 N 2.93

Gef. C 39.17 H 3.46 Cu 13.30 Mo 20.36 N 2.74



*Di-μ-acetato-dicarbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)[(4-methylpyridin)-kupfer/molybdän(Cu–Mo) (4b)*: Schmp. 73°C (Zers.). – IR (KBr): ν(CO) 1905, 1800, 1570, 1440 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>CuMoNO<sub>6</sub> (491.8)

Ber. C 41.51 H 3.66 Cu 12.92 Mo 19.52 N 2.85

Gef. C 41.76 H 3.85 Cu 12.12 Mo 18.68 N 2.67

*Di-μ-acetato-[(4-tert-butylpyridin)kupfer]dicarbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)molybdän(Cu–Mo) (4c)*: Schmp. 63°C (Zers.). – IR (KBr): ν(CO) 1905, 1805, 1575, 1425 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>CuMoNO<sub>6</sub> (533.9)

Ber. C 44.98 H 4.49 Cu 12.09 Mo 18.23 N 2.62

Gef. C 44.83 H 4.62 Cu 11.91 Mo 17.98 N 3.10

**Darstellung von 4b aus C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub>**: Eine Lösung von 200 mg (0.63 mmol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub> in 7 ml Benzol wird mit 400 mg (0.73 mmol) **3b** versetzt und 22 h bei Raumtemp. gerührt. Die tiefrote Lösung wird vom Rückstand abpipettiert und auf eine mit Kieselgel beschickte Säule gegeben. Die Abtrennung von [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> und die weitere Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben. Ausb. 100 mg (32%). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung (vor der Chromatographie) zeigt Signale bei δ = 1.97(s) und 0.25(s) im Intensitätsverhältnis 1:3, die den Acetyl-CH<sub>3</sub>- und SiMe<sub>3</sub>-Protonen von CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> entsprechen.

*Dicarbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)[(4-methylpyridin)kupfer]bis-(μ-trifluoracetato)molybdän(Cu–Mo) (5)*: Eine Suspension von 340 mg (1.16 mmol) (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu in 5 ml Benzol wird bei Raumtemp. zunächst mit 111 μl (1.16 mmol) 4-Methylpyridin und danach mit 160 mg (0.59 mmol) Na[Mo(CO)<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>] versetzt. Nach 30 h Rühren wird die Lösung filtriert und das Filtrat an Kieselgel chromatographiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie für **4a–c** beschrieben. Man erhält einen purpurfarbenen, mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 62 mg (18%), Zers.-P. ab 30°C. – IR (KBr): ν(CO) 1925, 1850, 1525 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>CuF<sub>6</sub>MoNO<sub>6</sub> (599.8)

Ber. C 34.04 H 2.02 Cu 10.88 Mo 16.43 N 2.34

Gef. C 34.56 H 2.18 Cu 10.59 Mo 16.10 N 2.87

*Di-μ-acetato-dicarbonyl[(4-methylpyridin)kupfer](η<sup>5</sup>-pentamethylcyclopentadienyl)molybdän(Cu–Mo) (6)*: Eine Suspension von 315 mg (0.57 mmol) **3b** in 7 ml Benzol wird mit 160 mg (0.50 mmol) Li[Mo(CO)<sub>3</sub>C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>] versetzt und bei Raumtemp. 24 h gerührt. Die Lösung wird filtriert und i. Vak. zur Trockne gebracht. Nach Umkristallisation aus Benzol/Pentan (1:10) erhält man einen fleischfarbenen Feststoff. Ausb. 135 mg (48%), Schmp. 57°C (Zers.). – IR (KBr): ν(CO) 1890, 1790, 1570, 1390 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>CuMoNO<sub>6</sub> (562.0)

Ber. C 47.02 H 5.02 Cu 11.31 Mo 17.07 N 2.49

Gef. C 46.47 H 5.14 Cu 11.65 Mo 17.30 N 3.02

**Darstellung der Komplexe 7a, b**: Analog wie für **4a–c** beschrieben, allerdings wird das Reaktionsgemisch 2 Tage bei 50–60°C gerührt. Zum Eluieren von **7a, b** bei der Chromatographie wird Benzol/THF (5:1) verwendet. Orangefarbene Feststoffe. Ausb. 55–60%.

*Di-μ-acetato-dicarbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)[(pyridin)kupfer]-wolfram(Cu–W) (7a)*: Schmp. 76°C (Zers.). – IR (KBr): ν(CO) 1890, 1770, 1575, 1445 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>CuNO<sub>6</sub>W (565.7)

Ber. C 33.96 H 2.83 Cu 11.23 N 2.47 W 32.49

Gef. C 33.70 H 2.96 Cu 11.10 N 2.46 W 32.20

*Di-μ-acetato-dicarbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)[(4-methylpyridin)-kupfer]wolfram(Cu–W) (7b)*: Schmp. 80°C (Zers.). – IR (KBr): ν(CO) 1890, 1780, 1575, 1445 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>CuNO<sub>6</sub>W (579.7)

Ber. C 35.21 H 3.11 Cu 10.96 N 2.42 W 31.73

Gef. C 34.84 H 3.00 Cu 10.87 N 2.30 W 31.70

*(Acetato)tricarbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)wolfram (8)*: Eine Suspension von 600 mg (1.68 mmol) Na[W(CO)<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>] in 12 ml Benzol wird mit 1.37 g (2.50 mmol) **3b** versetzt und bei Raumtemp. 3 Tage gerührt. Die Lösung wird filtriert und der Rückstand zweimal mit je 3 ml Benzol gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden i. Vak. auf ca. die Hälfte ihres Volumens eingeeengt und an Kieselgel chromatographiert.

Mit Benzol wird zunächst [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>W(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> eluiert und danach mit THF eine zweite rote Zone, die **7b** und **8** enthält. Das Eluat wird zur Trockne gebracht und der Rückstand mehrmals aus Toluol/Pentan fraktioniert kristallisiert. Orangerote Kristalle, Ausb. 66 mg (10%), Schmp. 75°C (Zers.) (für eine günstigere Herstellung aus **11** s. u.). – IR (KBr): ν(CO) 2030, 1930, 1920(sh), 1630 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>W (392.0) Ber. C 30.62 H 2.04 Gef. C 30.42 H 1.90

*Dicarbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)[(4-methylpyridin)kupfer]bis-(μ-trifluoracetato)wolfram(Cu–W) (9)*: Eine Suspension von 400 mg (1.12 mmol) Na[W(CO)<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>] in 8 ml Benzol wird mit 800 mg (2.74 mmol) (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu und 260 μl (2.47 mmol) 4-Methylpyridin versetzt und 2 Tage bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird filtriert und der Rückstand zweimal mit je 3 ml Benzol gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden i. Vak. auf ca. die Hälfte ihres Volumens eingeeengt und über Kieselgel chromatographiert. Mit Benzol wird zunächst eine rote Zone, die [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>W(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> enthält, und danach mit Benzol/THF (1:1) eine orangebraune Zone eluiert. Letztere wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand mehrmals aus Ether/Pentan umkristallisiert. Orangebrauner Feststoff, Ausb. 115 mg (15%), Schmp. 53°C (Zers.). – IR (KBr): ν(CO) 1955, 1810, 1520 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>CuF<sub>6</sub>NO<sub>6</sub>W (687.7) Ber. C 29.69 H 1.76 N 2.03

Gef. C 29.71 H 1.72 N 2.11

*Tricarbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)(essigsäure)wolfram(II)-tetrafluorborat (12)*: Eine Lösung von 250 mg (0.72 mmol) **11** in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei Raumtemp. zuerst mit 42 μl (0.72 mmol) Eisessig und danach tropfenweise mit 114 μl (0.80 mmol) einer 54proz. Lösung von HBF<sub>4</sub> in Ether versetzt. Die Lösung färbt sich dabei unter Gasentwicklung tiefrot. Nach Abkühlen auf –20°C bildet sich ein feinkristalliner, orangeroter Niederschlag, der durch Dekantieren von der überstehenden Lösung getrennt, mehrmals mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 310 mg (90%), Zers.-P. ab 134°C. – IR (KBr): ν(CO) 2083, 2017, 1969, 1615 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>BF<sub>4</sub>O<sub>5</sub>W (479.8) Ber. C 25.08 H 1.89

Gef. C 25.43 H 1.75

**Darstellung von 8 aus 12**: Eine Lösung von 300 mg (0.63 mmol) **12** in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird mit 1.5 g (10.85 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und der Rückstand solange mit Ether extrahiert, bis die Lösung farblos ist. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man **8** in 81proz. Ausbeute.

*Tricarbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)(essigsäure)molybdän(II)-tetrafluorborat (14)*: Durch Reaktion von **13** mit CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H und HBF<sub>4</sub> bei 0°C, ansonsten analog wie für **12** beschrieben. Orangeroter, mikrokristalliner Feststoff, Ausb. 72%, Zers.-P. ab 98°C. – IR (KBr): ν(CO) 2077, 1998, 1954, 1620 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>BF<sub>4</sub>MoO<sub>5</sub> (391.9) Ber. C 30.65 H 2.29

Gef. C 30.53 H 2.27

( $\eta^2$ -Acetato)dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)molybdän (**16**): Eine Lösung von 180 mg (0.69 mmol) **13** in 3 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei Raumtemp. zunächst mit 41  $\mu\text{l}$  (0.70 mmol) Eisessig und danach tropfenweise mit 101  $\mu\text{l}$  (0.71 mmol) einer 54proz. Lösung von  $\text{HBF}_4$  in Ether versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung gibt man zu der nun violetten Lösung 2.0 g (14.46 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und rührt noch 15 min. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand solange mit Ether extrahiert, bis die Lösung farblos ist. Die vereinigten Ether-Extrakte werden über Kieselgel chromatographiert, wobei zuerst  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  eluiert wird. Mit THF erhält man danach eine rotbraune Fraktion, aus der nach Entfernen des Solvens i. Vak. ein orangebrauner Feststoff isoliert wird, der ein Gemisch von **15** und **16** ist [**15**, MS:  $m/z$  (%) = 276 (2;  $\text{M}^+$ ), 248 (10;  $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 217 (4;  $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}_2$ ). — IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  2005, 1960, 1930(sh), 1630  $\text{cm}^{-1}$ ]. Der Feststoff wird in ca. 20 ml Benzol gelöst und die Lösung 6 h bei Raumtemp. gerührt. Entfernen des Solvens ergibt ein braunes, mikrokristallines Pulver, Ausb. 38 mg (20%), Schmp. 51°C (Zers.). — IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  1925, 1865, 1580(br)  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{MoO}_4$  (276.1) Ber. C 39.15 H 2.92  
Gef. C 38.98 H 2.74

Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -pivalato)molybdän (**17**): Eine Lösung von 150 mg (0.57 mmol) **13** in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird zuerst mit 58 mg (0.57 mmol) Pivalinsäure und danach tropfenweise mit 83  $\mu\text{l}$  (0.58 mmol) einer 54proz. Lösung von  $\text{HBF}_4$  in Ether versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung (ca. 15 min) werden zu der rotvioletten Lösung 2.0 g (14.46 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gegeben, und die Lösung wird 3 h gerührt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mehrmals mit Ether extrahiert. Die Ether-Extrakte werden i. Vak. zur Trockne gebracht, und der Rückstand wird aus Ether/Pentan umkristallisiert. Violetter Feststoff, Ausb. 105 mg (58%), Schmp. 82°C (Zers.). — IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  1930, 1855, 1580(br)  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{MoO}_4$  (318.2) Ber. C 45.15 H 4.42  
Gef. C 44.80 H 4.52  
Molmasse 301 (osmometr.)

( $\eta^2$ -Acetato)dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)wolfram (**18**): Eine Lösung von 60 mg (0.15 mmol) **8** in 2 ml Benzol wird 6 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Benzol/Pentan umkristallisiert. Purpurfarbene Kristalle, Ausb. quantitativ, Schmp. 63°C (Zers.). — IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  1930, 1840 1620(br)  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4\text{W}$  (364.0) Ber. C 29.70 H 2.22  
Gef. C 29.77 H 2.06

(Benzoato)tricarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)wolfram (**19**): Eine Lösung von 180 mg (0.52 mmol) **11** in 3 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei Raumtemp. zuerst mit 65 mg (0.52 mmol) Benzoesäure und danach mit 80  $\mu\text{l}$  (0.54 mmol) einer 54proz. Lösung von  $\text{HBF}_4$  in Ether versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung wird die nun rotviolette Lösung mit 2.0 g (14.46 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. wird der Rückstand solange mit Ether extrahiert, bis die Lösung farblos ist. Die vereinigten Extrakte werden zur Trockne gebracht, der Rückstand wird in wenig Benzol gelöst und an Kieselgel chromatographiert. Mit Benzol wird zuerst eine rote Zone, die  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$  enthält, und danach mit THF eine orangefarbene Zone eluiert, die i. Vak. vom Solvens befreit wird. Nach mehrmaligem Waschen mit Pentan und Trocknen i. Vak. verbleibt eine orangefarbener, mikrokristalliner Feststoff, Ausb. 170 mg (72%), Schmp. 90°C (Zers.). — IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  2020, 1930, 1900(sh), 1630  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{W}$  (454.1) Ber. C 39.44 H 2.22  
Gef. C 39.44 H 2.27

Di- $\mu$ -benzoato-dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[(4-methylpyridin)kupfer]wolfram(Cu—W) (**20**): Eine Lösung von 150 mg (0.33 mmol) **19** in 3 ml Benzol wird bei Raumtemp. mit 61 mg (0.33 mmol) Kupfer(I)-benzoat und 64  $\mu\text{l}$  (0.66 mmol) 4-Methylpyridin versetzt. Nach 36 h Rühren wird die orangefarbene Lösung über Kieselgel (Füllhöhe über die Fritte ca. 2 cm) filtriert und das Solvens i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird zweimal aus Benzol/Pentan umkristallisiert. Fleischfarbener, mikrokristalliner Feststoff, Ausb. 205 mg (87%), Schmp. 81°C (Zers.). — IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  1895, 1775, 1570, 1435  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{CuNO}_6\text{W}$  (703.9)  
Ber. C 46.07 H 3.15 Cu 9.01 N 1.99 W 26.08  
Gef. C 46.72 H 3.20 Cu 8.93 N 2.41 W 25.85

Di- $\mu$ -benzoato-dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[(4-methylpyridin)kupfer]molybdän(Cu—Mo) (**23**): Eine Lösung von 260 mg (0.99 mmol) **13** in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei Raumtemp. zuerst mit 122 mg (1.00 mmol) Benzoesäure und danach tropfenweise mit 150  $\mu\text{l}$  (1.05 mmol) einer 54proz. Lösung von  $\text{HBF}_4$  in Ether versetzt. Nach 1 h Rühren gibt man zu der tiefroten Lösung 2.0 g (14.46 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und rührt noch 2 h. Das Solvens wird danach entfernt, der Rückstand zweimal mit je 5 ml Benzol extrahiert und der Extrakt auf ca. 3 ml eingeeengt. In der Benzol-Lösung sind  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch **21** [ $\delta$  4.59(s)] und **22** [ $\delta$  4.84(s)] im Verhältnis von ca. 1:9 nachweisbar. — Die Lösung von **21/22** wird mit 183 mg (0.99 mmol)  $\text{PhCO}_2\text{Cu}$  und 112  $\mu\text{l}$  4-Methylpyridin versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nachfolgende Chromatographie an Kieselgel mit THF liefert eine dunkelrote Fraktion, die i. Vak. zur Trockne gebracht wird. Der Rückstand wird aus Benzol/Pentan umkristallisiert. Blaßroter Feststoff, Ausb. 317 mg (52%), Schmp. 69°C (Zers.). — IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  1915, 1795, 1570, 1430  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{CuMoNO}_6$  (616.0) Ber. C 52.65 H 3.60 Cu 10.32 N 2.27  
Gef. C 52.74 H 4.07 Cu 9.58 N 2.38

Photolyse von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CH}_3$  (**11**, **13**) in Gegenwart von **3b**: Eine Lösung von 0.33 mmol **11** bzw. **13** in 15 ml THF wird mit 181 mg (0.33 mmol) **3b** versetzt und 20 min ( $\text{M} = \text{Mo}$ ) bzw. 2 h ( $\text{M} = \text{W}$ ) bei Raumtemp. mit einer Hg-Dampflampe HPK 125 W bestrahlt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. können im Rückstand  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch neben **11** bzw. **13** die Verbindungen **4b**, **15** und **16** ( $\text{M} = \text{Mo}$ ) bzw. **7b** und **8** ( $\text{M} = \text{W}$ ) nachgewiesen werden. Der Umsatz beträgt ca. 50%. Im flüchtigen Anteil, der i. Vak. entfernt wird, ist Essigsäure-methylester nachweisbar (NMR).

Di- $\mu$ -acetato-dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[(triphenylphosphan)kupfer]wolfram(Cu—W) (**24**): Eine Lösung von 90 mg (0.15 mmol) **7b** in 5 ml THF wird mit 39 mg (0.15 mmol)  $\text{PPH}_3$  versetzt und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und mehrmaligem Waschen des Rückstands mit Pentan wird dieser dreimal aus Benzol/Pentan fraktioniert kristallisiert. Man erhält orangefarbene Kristalle, Ausb. 44 mg (39%), Zers.-P. ab 71°C. — IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  1890, 1770, 1575, 1445  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{CuO}_6\text{PW}$  (748.9) Ber. C 46.51 H 3.50  
Gef. C 46.47 H 3.72

Darstellung der Komplexe cis- $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2(\text{PR})_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3]$  (**25**–**28**): Eine Lösung von 0.30 mmol **4b** bzw. **7b** in 3 ml Benzol wird mit 1.80 mmol  $\text{PR}_3$  versetzt und 2 h ( $\text{R} = \text{Me}$ ) bzw. 16 h ( $\text{R} = \text{Ph}$ ) bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung, deren Farbe sich während der Reaktion deutlich aufhellt, wird über Kieselgel chromatographiert. Nach einmaligem Durchwaschen mit Benzol eluiert man mit THF eine orangefarbene Zone, die i. Vak. zur Trockne gebracht wird. Der verbleibende ölige Rückstand wird ca. 15 h mit Pentan digeriert. Es bildet sich ein orangerotes Kristallpulver, das aus Benzol/Pentan umkristallisiert wird.

(Acetato)dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)-molybdän (**25**): Ausb. 62%, Schmp. 112°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  1930, 1850, 1620  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 54.37(\text{s})$ .

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{MoO}_4\text{P}$  (538.4) Ber. C 60.23 H 4.31  
Gef. C 59.49 H 4.53

(Acetato)dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)-wolfram (**26**): Ausb. 72%, Schmp. 128°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  1950, 1810, 1620  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 31.41$ ,  $J(\text{PW}) = 285.0$  Hz.

(Acetato)dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)-molybdän (**27**): Ausb. 40%, Schmp. 100°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  1955, 1845, 1620  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 13.19(\text{s})$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{MoO}_4\text{P}$  (352.2) Ber. C 40.92 H 4.86 Mo 27.24  
Gef. C 40.49 H 4.97 Mo 26.39

(Acetato)dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)-wolfram (**28**): Ausb. 58%, Schmp. 121°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  1950, 1850, 1630  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 16.46$ ;  $J(\text{PW}) = 288.8$  Hz.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{PW}$  (440.0) Ber. C 32.76 H 3.89 W 41.78  
Gef. C 32.70 H 3.82 W 42.00

**Darstellung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})(\text{C}_2\text{Ph}_2)_2]\text{BF}_4$  (**29**, **30**):** Eine Lösung von 0.20 mmol **4b** bzw. **7b** in 5 ml Benzol wird bei Raumtemp. zuerst mit 214 mg (1.20 mmol)  $\text{C}_2\text{Ph}_2$  und danach tropfenweise mit 57  $\mu\text{l}$  (0.40 mmol) einer 54proz. Lösung von  $\text{HBF}_4$  in Ether versetzt. Es bildet sich sehr rasch ein brauner öliges Niederschlag, der von der überstehenden Lösung dekantiert und in 3 ml Nitromethan gelöst wird. Die Lösung wird an Kieselgel mit  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  chromatographiert, das Eluat i. Vak. auf ca. 5 ml eingengt und mit Ether versetzt. Man erhält einen orangegelben ( $\text{M} = \text{Mo}$ ) bzw. hellgelben ( $\text{M} = \text{W}$ ) feinkristallinen Feststoff, der IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert wird (vgl. ref.<sup>22</sup>). Ausb. 46% (für **29**) bzw. 59% (für **30**).

**Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -thioacetato)molybdän (**31**):** Eine Lösung von 100 mg (0.20 mmol) **4b** in 5 ml Toluol wird bei 0°C unter Rühren mit 151  $\mu\text{l}$  (0.40 mmol) Thioessigsäure versetzt. Es tritt rasch ein Farbwechsel von Rot nach Braun ein. Die Lösung wird filtriert und über Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Nach Einengen des Eluats auf ca. 3 ml und Zugabe von Pentan bildet sich ein feinkristalliner brauner Feststoff, Ausb. 20 mg (34%), Schmp. 47°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  1955, 1855, 1630  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.00$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 1.77 (s,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{MoO}_3\text{S}$  (292.2) Ber. C 37.00 H 2.73  
Gef. C 37.05 H 2.30

(Acetato)dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ruthenium: Eine Lösung von 195 mg (0.82 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CH}_3$  und 50  $\mu\text{l}$  (0.82 mmol) Eisessig in 2 ml Methylenchlorid wird tropfenweise mit 117  $\mu\text{l}$  (0.82 mmol) einer 54proz. Lösung von  $\text{HBF}_4$  in Ether versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 1.0 g (7.23 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  tritt innerhalb 1 h ein Farbwechsel von Orangefarben nach Gelbbraun ein. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und der Rückstand viermal mit je 10 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden i. Vak. zur Trockne gebracht. Man erhält einen orangebraunen, etwas weichen Feststoff, Ausb. 150 mg (65%), Schmp. 57°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  2040, 1995, 1620  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.50$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 2.30 (s,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{Ru}$  (281.2) Ber. C 38.44 H 2.87  
Gef. C 38.41 H 2.72

**Daten zur Kristallstrukturanalyse von **4b**:** Einkristalle aus Toluol/Pentan; Kristallgröße 0.25  $\times$  0.3  $\times$  0.15 mm, Kristallfarbe rot. Trichloride Elementarzelle, Raumgruppe  $P\bar{1}$  ( $Z = 4$ );  $a = 812.8(2)$ ,  $b =$

1534.9(8),  $c = 1608.6(5)$  pm,  $\alpha = 106.61(4)$ ,  $\beta = 98.11(3)$ ,  $\gamma = 90.25(3)^\circ$ ,  $V = 1901.75 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $d_{\text{calcd.}} = 1.72$  g  $\cdot$  cm<sup>-3</sup>,  $d_{\text{exp.}} = 1.77$  g  $\cdot$  cm<sup>-3</sup>; Strahlung Mo- $K_\alpha$  71.069 pm; Graphitmonochromator, Meßbereich  $2^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ ; gemessene Reflexe 3690, Strukturfaktoren 3195 ( $F_0 \geq 5.92\sigma(F_0)$ ), verfeinerte Parameter 235, Reflex/Parameter-Verhältnis 13.6;  $R_{\text{iso}} = 0.076$ ,  $R_{\text{anis}} = 0.053$ ,  $R_w = 0.036$  ( $R_w = \Sigma[|F_o| - 1/\sigma|F_o|]/\Sigma 1/\sigma|F_o|$ ).

**Daten zur Kristallstrukturanalyse von **8**:** Einkristalle aus Toluol ( $-20^\circ\text{C}$ ); Kristallgröße 0.20  $\times$  0.45  $\times$  0.05 mm, Kristallfarbe rot. Orthorhombische Elementarzelle, Raumgruppe  $Pbca$  ( $Z = 8$ );  $a = 1212.9(5)$ ,  $b = 1285.2(14)$ ,  $c = 1411.1(6)$  pm,  $V = 2200 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $d_{\text{calcd.}} = 2.37$  g  $\cdot$  cm<sup>-3</sup>,  $d_{\text{exp.}} = 2.40$  g  $\cdot$  cm<sup>-3</sup>; Strahlung Mo- $K_\alpha$  71.069 pm,  $\mu(\text{Mo}-K_\alpha)$  111.1 cm<sup>-1</sup>, Graphitmonochromator, Meßbereich  $5^\circ \leq 2\theta \leq 49^\circ$ ; gemessene Reflexe 1799, Strukturfaktoren 1229 ( $F_0 \geq 5.92\sigma(F_0)$ ), verfeinerte Parameter 145, Reflex/Parameter-Verhältnis 8.5;  $R_1$  0.060,  $R_2 = 0.075$ , GOF 5.70.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 50532 (für **4b**) und CSD 52321 (für **8**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

#### CAS-Registry-Nummern

**3a**: 15227-71-1 / **3b**: 82149-44-8 / **3c**: 87969-74-2 / **4a**: 87969-75-3 / **4b**: 87969-76-4 / **4c**: 87969-77-5 / **5**: 108451-85-0 / **6**: 108451-86-1 / **7a**: 108451-88-3 / **7b**: 108451-89-4 / **8**: 105373-32-8 / **9**: 108451-90-7 / **11**: 12082-27-8 / **12**: 108451-91-8 / **13**: 12082-25-6 / **14**: 108451-93-0 / **15**: 108451-92-9 / **16**: 108451-94-1 / **17**: 108451-95-2 / **18**: 108451-96-3 / **19**: 108451-97-4 / **20**: 108451-98-5 / **21**: 108452-00-2 / **22**: 108452-01-3 / **23**: 108451-99-6 / **24**: 108452-02-4 / **25**: 108452-03-5 / **26**: 108452-04-6 / **27**: 108452-05-7 / **28**: 108452-06-8 / **29**: 66615-17-6 / **30**: 68893-50-5 / **31**: 108452-07-9 /  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ : 108452-08-0 /  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$ : 12107-35-6 /  $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$ : 12107-36-7 /  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{SiMe}_3$ : 12282-32-5 /  $\text{Li}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$ : 108451-87-2 /  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ : 53449-90-4 /  $(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{Cu}$ : 16712-25-7 /  $\text{PhCO}_2\text{Cu}$ : 14604-51-4 / 4-MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N: 108-89-4 /  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CCO}_2\text{H}$ : 75-98-9 /  $\text{PhCO}_2\text{H}$ : 65-85-0 /  $\text{H}_3\text{CCOSH}$ : 507-09-5 /  $\text{C}_2\text{Ph}_2$ : 501-65-5 / Cu: 7440-50-8 / W: 7440-33-7 / Mo: 7439-98-7

<sup>1</sup>) H. Werner, H.-J. Kraus, P. Thometzek, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2914.

<sup>2a</sup>) H. Werner, P. Thometzek, *Angew. Chem.* **94** (1982) 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 692. – <sup>2b</sup>) H. Werner, P. Thometzek, K. Krüger, H.-J. Kraus, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2777.

<sup>3a</sup>) P. Thometzek, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **252** (1983) C 29. – <sup>3b</sup>) P. Thometzek, H. Werner, *Organometallics* **6** (1987) 1169.

<sup>4</sup>) V. M. Rao, D. N. Sathyanarayana, H. Manohar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2167; zit. Lit.

<sup>5</sup>) H. Werner, J. Roll, K. Linse, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1023; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 982.

<sup>6</sup>) M. J. Baillie, D. H. Brown, K. C. Moss, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 104.

<sup>7</sup>) S. F. A. Kettle, A. J. P. Pioli, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 1243.

<sup>8</sup>) A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3653.

<sup>9</sup>) P. L. Watson, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2055.

<sup>10</sup>) F. A. Cotton, *Prog. Inorg. Chem.* **21** (1974) 1.

<sup>11</sup>) G. Doyle, K. A. Eriksen, D. Van Engen, *Organometallics* **4** (1985) 877.

<sup>12</sup>) G. Doyle, K. A. Eriksen, D. Van Engen, *Organometallics* **4** (1985) 2201.

<sup>13</sup>) A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* **93** (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 934; zit. Lit.

<sup>14</sup>) C. Bueno, M. R. Churchill, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2197.

<sup>15</sup>) H. B. Abrahamson, M. L. Freeman, M. B. Hossain, D. van der Helm, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 2286.

<sup>16</sup>) P.-G. Jönsson, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **27** (1971) 893.

- <sup>17)</sup> J. M. O'Gorman, W. Shand jr., V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 4222.
- <sup>18)</sup> J. A. Beck, S. A. R. Knox, G. H. Riding, G. E. Taylor, M. J. Winter, *J. Organomet. Chem.* **202** (1980) C49.
- <sup>19)</sup> R. Havlin, G. R. Knox, *Z. Naturforsch., Teil B*, **21** (1966) 1108.
- <sup>20)</sup> H. G. Alt, H. I. Hayen, *J. Organomet. Chem.* **316** (1986) 301.
- <sup>21)</sup> W. N. Rogers, J. A. Page, M. C. Baird, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3521.
- <sup>22)</sup> W. Beck, K. Schlöter, *Z. Naturforsch. Teil B*, **33** (1978) 1214.
- <sup>23)</sup> J. L. Bear, J. Kitchens, M. R. Willcott III, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33** (1971) 3479.
- <sup>24)</sup> W. K. Miller, R. C. Haltiwanger, M. C. van der Veer, M. Rakowski DuBois, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2973.
- <sup>25)</sup> E. Kokot, R. L. Martin, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 1306.
- <sup>26)</sup> E. O. Fischer, *Inorg. Synth.* **7** (1963) 136.
- <sup>27)</sup> W. Malisch, M. Kuhn, *Chem. Ber.* **107** (1974) 979.
- <sup>28)</sup> R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **8** (1967) 287.
- <sup>29)</sup> T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3** (1956) 104.
- <sup>30)</sup> A. Davison, J. A. McCleverty, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1133.

[88/87]