

Addition von metallorganischen Nucleophilen an koordinierte 1,3-Diene, Trimethylenmethan und Cycloheptatrienyl: Heterobimetallische Carbonyl-Molybdän-Rhenium-Komplexe mit σ, π -C₄- und -C₇-Kohlenwasserstoffbrücken

Hans-Joachim Müller, Ulrich Nagel¹⁾, Manfred Steimann¹⁾, Kurt Polborn¹⁾ und Wolfgang Beck*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, 8000 München 2

Eingegangen am 1. Februar 1989

Key Words: Binuclear molybdenum rhenium carbonyl complexes / σ, π -C₄ and σ, π -C₇ hydrocarbon bridges

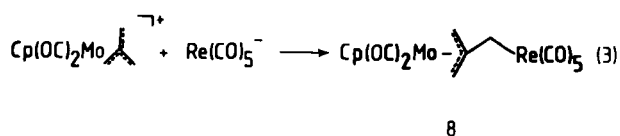
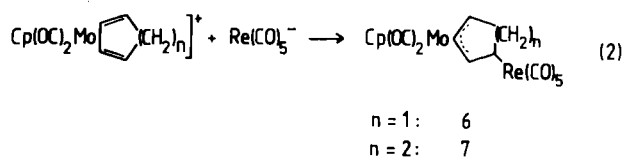
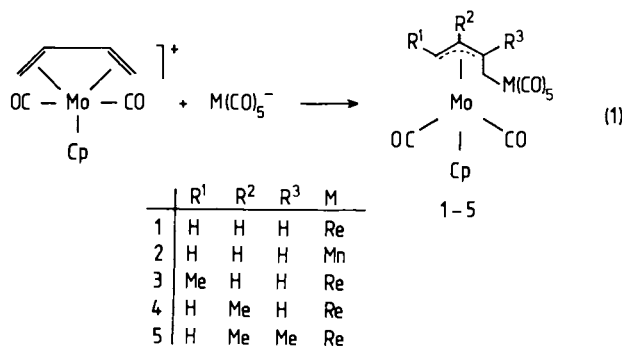
Die Addition der metallorganischen Nucleophile $[M(CO)_5]^-$ ($M = Mn, Re$) an $[CpMo(CO)_2(dien)]^+$, $[CpMo(CO)_2(cyclopentadien)]^+$, $[CpMo(CO)_2(cyclohexadien)]^+$ und $[CpMo(CO)_2(trimethylenmethan)]^+$ liefert die heterobimetallischen $\eta^1:\eta^3$ -Kohlenwasserstoff-verbrückten Komplexe 1–8. $[Re(CO)_5]^-$ setzt sich mit $[(OC)_3Mo(\eta^1-C_7H_7)]^+$ zum Produkt des nucleophilen Angriffs $(OC)_3Mo(\mu-\eta^1:\eta^6-C_7H_7)-exo-Re(CO)_5$ (9) und zum Redoxprodukt $(OC)_3Mo(\eta^6-C_7H_7-C_7H_7)$ (10) um. Die Strukturen von $Cp(OC)_2Mo(\mu-\eta^1:\eta^3-CH_3CHCHCH_2)Re(CO)_5$ (3) sowie von 9 und 10 wurden röntgenographisch gesichert.

Addition of Organometallic Nucleophiles to Coordinated 1,3-Dienes, Trimethylenmethane, and Cycloheptatrienyl: Heterobimetallic Carbonyl Molybdenum Rhenium Complexes with σ, π -C₄ and -C₇ Hydrocarbon Bridges

The addition of organometallic nucleophiles $[M(CO)_5]^-$ ($M = Mn, Re$) to $[CpMo(CO)_2(diene)]^+$, $[CpMo(CO)_2(cyclopentadiene)]^+$, $[CpMo(CO)_2(cyclohexadiene)]^+$, and $[CpMo(CO)_2(trimethylenemethane)]^+$ gives the heterobimetallic $\eta^1:\eta^3$ -hydrocarbon-bridged complexes 1–8. $[Re(CO)_5]^-$ reacts with $[(OC)_3Mo(\eta^1-C_7H_7)]^+$ to give the product of nucleophilic attack $(OC)_3Mo(\mu-\eta^1:\eta^6-C_7H_7)-exo-Re(CO)_5$ (9) and the redox product $(OC)_3Mo(\eta^6-C_7H_7-C_7H_7)$ (10). The crystal structures of $(Cp(OC)_2Mo(\mu-\eta^1:\eta^3-CH_3CHCHCH_2)Re(CO)_5$ (3), 9, and 10 have been determined by X-ray diffraction.

Metallcarbonyle mit η^4 -Dien-Liganden zählen zu den ältesten metallorganischen Verbindungen²⁾. Aufgrund des wachsenden Interesses an Übergangsmetall-unterstützten Synthesen mit C₄-Bausteinen wird die Reaktivität dieser Verbindungen intensiv erforscht³⁾. Viele dieser Arbeiten hatten – neben Cyclisierungsprozessen⁴⁾, elektrophilen Additions-⁵⁾ bzw. Substitutionsreaktionen⁶⁾ und Cycloadditionen⁷⁾ – die Reaktivität dieser Komplexe gegenüber Nucleophilen zum Gegenstand^{3,6)}. Kationische Dien-Komplexe des Molybdäns^{9,10)}, Eisens^{11a)}, Cobalts^{11b)}, Palladiums¹²⁾ werden durch Nucleophile – gemäß den Regeln von Davies, Mingos und Green^{8a)} – ladungskontrolliert am terminalen Dien-Kohlenstoff-Atom angegriffen. Dies führte in einigen Fällen zur Anwendung in der organischen Synthese¹³⁾. Die Reaktivität der kationischen Komplexe $[Cp(OC)_2Mo(dien)]^+$ gegenüber organischen Nucleophilen wurde von Faller, Green, Pearson und deren Mitarbeitern eingehend untersucht¹⁰⁾. $[MCp(CO)_3]^-$ ($M = Mo, W$) wird nicht am koordinierten Cyclobutadien von $[CpCo(C_4R_4)]^+$, sondern am Zentralatom addiert¹⁴⁾. Im Gegensatz dazu erfolgt der Angriff der metallorganischen Nucleophile $[M(CO)_5]^-$ ($M = Mn, Re$) an $[CpMo(CO)_2(dien)]^+$ ausschließlich am Dien-Liganden unter Bildung der $\eta^1:\eta^3$ -verbrückten Heterobimetallkomplexe 1–5 (Gl. 1). Diese Reaktion ist ein weiteres Beispiel für die gezielte Synthese von heterobimetallischen, Kohlenwasserstoff-verbrückten Komplexen^{15,16)}.

Analog zu den in Gl. (1) vorgestellten Reaktionen addiert sich $[Re(CO)_5]^-$ an Cyclohexa- und Cyclopentadien-Ligan-



den, wobei die $\eta^1:\eta^3$ -Kohlenwasserstoff-verbrückten Komplexe 6 und 7 entstehen (Gl. 2).

Als Vertreter dieser Klasse mit $\eta^1:\eta^3$ -C₄-Brücken waren bisher homometallische Verbindungen des Mangans und

des Rheniums^{17,18}) bekannt, die durch photochemische Umsetzungen von $M_2(CO)_{10}$ ($M = Mn, Re$) mit 1,3-Dienen erhalten wurden. Wie 1H -NMR-Messungen zeigen, ist das *exo-endo*-Isomerengleichgewicht des Allylliganden von **1** gegenüber dem Methallylkomplex $CpMo(CO)_2(\eta^3-C_3H_4Me)$ ¹⁹) auf die Seite des *exo*-Isomeren verschoben. Die Stabilität der Komplexe **1–7** ist in Lösung nur gering. Sie zersetzen sich zunächst in Verbindungen mit νCO -Absorptionen bei ca. 1820 und 1900 cm^{-1} . Beim längeren Stehenlassen kommt es zur vollständigen Zersetzung, wobei der – auch strukturell – bekannte Cluster $HRe_3(CO)_{14}$ ²⁰) isoliert und spektroskopisch sowie durch Kristallstrukturanalyse²¹) nachgewiesen wurde.

Die Kristallstrukturanalyse von **3** (Abb. 1 und Tab. 1) zeigt, daß sich $Re(CO)_5^-$ an die unsubstituierte, terminale Methylengruppe des Dienliganden addiert. In festem Zustand liegt der $Re(CO)_5$ -substituierte Allyl-Komplex **3** in der *exo*-Form vor. Der $Re-C$ -Abstand entspricht dem einer $Re-C-\sigma$ -Bindung. Im Gegensatz zum Allyl-Komplex $(\eta^3-C_3H_3)Mo(CO)_2Cp$ ²²) sind die $C-C$ -Bindungen im Allyl-System von **3** verschieden (Tab. 1). Durch den großen Raumbedarf der $Re(CO)_5$ -Gruppe ist die C12-Methylengruppe aus der Allyl-Ebene C9–C10–C11 herausgedreht, was auch die unterschiedlichen Bindungslängen im Allyl-System erklärt. **3** enthält vier stereogene Zentren ($Mo, C9, C10, C11$).

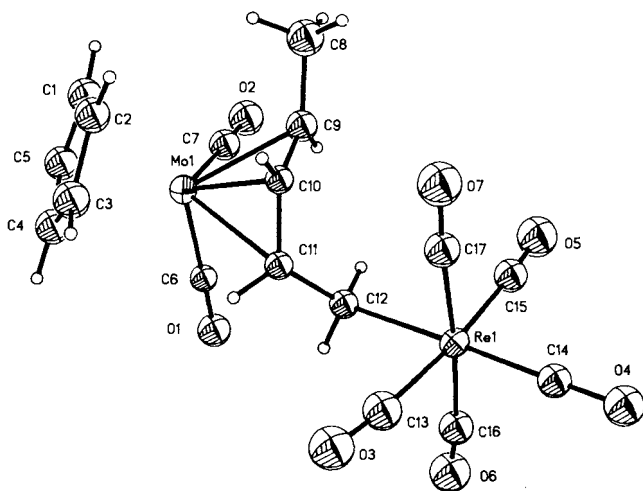


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Thermische Parameter entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Für einen nochmaligen Angriff von $Re(CO)_5^-$ am Allylsystem von **1**, der zu einer dreikernigen Verbindung führen würde, ist ein kationischer Komplex notwendig; dieser sollte (vgl. Lit.^{10a,23}) durch Umsetzung von **1** mit Nitrosylsalzen entstehen. Die Umsetzung von **1** mit $NO^+PF_6^-$ und anschließend mit $Na^+Re(CO)_5^-$ erbrachte jedoch ebenso wie die Reaktion von **3** mit Ph_3CBF_4 (vgl. Lit.^{10a,13}) bisher keine eindeutigen Ergebnisse²¹).

Die Reaktion des kationischen Trimethylenmethan-Komplexes $[Cp(CO)_2Mo(C(CH_2)_3)]BF_4$ – dessen Struktur und Reaktivität gegenüber organischen Nucleophilen von Green et al.²⁴) untersucht wurde – mit $[Re(CO)_5]^-$ führt zur Bildung von **8**. Nach den NMR-Spektren entsteht nur ein Isomer (*exo* oder *endo*). Gegenüber **1–7** zeichnet sich der gelbe

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) von **3**

Mo(1)–C(1)	232.8(13)	Mo(1)–C(2)	240.8(16)	Mo(1)–C(3)	242.0(17)
Mo(1)–C(4)	234.8(15)	Mo(1)–C(5)	229.0(14)	Mo(1)–C(6)	190.5(18)
Mo(1)–C(7)	193.9(26)	Mo(1)–C(9)	237.8(19)	Mo(1)–C(10)	221.0(19)
Mo(1)–C(11)	243.3(18)	C(8)–C(9)	148.0(28)	C(9)–C(10)	132.3(30)
C(10)–C(11)	143.0(23)	C(11)–C(12)	148.8(25)	C(12)–Re(1)	226.8(19)
Re(1)–C(13)	188.6(28)	Re(1)–C(14)	187.7(22)	Re(1)–C(15)	194.8(26)
Re(1)–C(16)	197.0(22)	Re(1)–C(17)	192.7(22)	Re(1)–C(12)	226.8(19)
C(6)–Mo(1)–C(7)	81.1(9)	C(6)–Mo(1)–C(9)	110.9(7)		
C(7)–Mo(1)–C(9)	73.1(9)	C(6)–Mo(1)–C(10)	106.4(7)		
C(7)–Mo(1)–C(10)	104.7(8)	C(9)–Mo(1)–C(10)	33.3(8)		
C(6)–Mo(1)–C(11)	74.4(7)	C(9)–Mo(1)–C(11)	61.4(7)		
C(7)–Mo(1)–C(11)	114.2(8)	Mo(1)–C(9)–C(8)	120.2(13)		
C(10)–Mo(1)–C(11)	35.5(6)	C(8)–C(9)–C(10)	128.7(21)		
Mo(1)–C(9)–C(10)	66.4(11)	Mo(1)–C(10)–C(11)	80.8(11)		
Mo(1)–C(10)–C(9)	80.4(13)	Mo(1)–C(11)–C(10)	63.7(10)		
C(9)–C(10)–C(11)	126.4(19)	C(10)–C(11)–C(12)	121.8(17)		
Mo(1)–C(11)–C(12)	120.9(14)	C(13)–Re(1)–C(12)	86.0(9)		
C(11)–C(12)–Re(1)	114.9(13)	C(15)–Re(1)–C(12)	86.2(9)		
C(14)–Re(1)–C(12)	177.8(8)	C(17)–Re(1)–C(12)	89.9(8)		
C(16)–Re(1)–C(12)	84.8(8)				

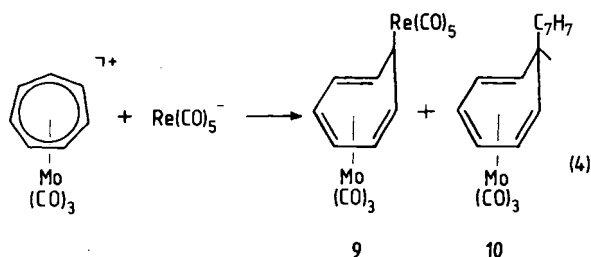
Komplex **8** durch bemerkenswerte Stabilität im festen Zustand wie auch in Lösung aus. Als Vertreter mit diesem Bindungsmodus wurde von Kemmit et al. ein homometallischer Diplatin-Komplex beschrieben²⁵). Eine Allylbrücke mit Metall–C- σ -Bindung am mittleren C-Atom der Allylgruppe entsteht durch Addition von $Pt(PPh_3)_2$ an den Allen-Komplex $[Cp(HPh_2P)(OC)Fe(CH_2=C=CH_2)]^+$ ²⁶).

Das Verhalten des Tropylium-Komplexes $[(\eta^7-C_7H_7)Mo(CO)_3]BF_4$ ²⁷) gegenüber Nucleophilen wurde in einer Reihe von Arbeiten studiert. Dabei ist – abhängig von der Art des Nucleophils und den gewählten Bedingungen – das elektrophile Zentrum entweder das Zentralatom²⁸), der Carbonyl-Ligand²⁹) oder der Tropylium-Ring³⁰) der nucleophile Angriff am aromatischen Ring führt, wie Strukturanalyse³¹) und spektroskopische Daten³²) belegen, meist nur zum *exo*-Addukt. Diese hohe Selektivität kann durch MO-Berechnungen erklärt werden³³). Allein bei der Umsetzung mit BD_4^- wird neben dem *exo*-Hauptprodukt in 28proz. Ausbeute auch der *endo*-Komplex $(OC)_3Mo(\eta^6-C_7H_7D)$ erhalten³⁴). Durch Tieftemperatur-IR-Spektroskopie ließ sich an $[(\eta^7-C_7H_7)Mo(CO)_3]^+$ der Angriff von MeO^- am Zentralatom, dann dessen Wanderung an einen Carbonylliganden und schließlich die Bildung des thermodynamisch stabilen *exo*-(C_7H_7OMe) $Mo(CO)_3$ belegen³⁵).

Vor diesem Hintergrund wurde früher in unserem Arbeitskreis die Reaktivität von $[(\eta^7-C_7H_7)M(CO)_3]^+$ ($M = Cr, Mo, W$) gegenüber $[WCp(CO)_3]^-$ bzw. $Mn(CO)_5^-$ untersucht³⁶). Ein nucleophiler Angriff ließ sich nicht nachweisen. Stattdessen kam es im Zuge einer Redoxreaktion zur reduktiven Kopplung von zwei Tropylium-Liganden und Bildung der bekannten Dimeren $(OC)_3M(C_7H_7-C_7H_7)M(CO)_3$ ³⁷).

Das gegenüber $[WCp(CO)_3]^-$ und $[Mn(CO)_5]^-$ stärkere metallorganische Nucleophil $[Re(CO)_5]^-$ ³⁸) setzt sich mit $[(OC)_3Mo(\eta^7-C_7H_7)]BF_4$ zu dem tiefroten, luftstabilen **9** mit $\eta^1:\eta^6$ -Cycloheptatrien-Brücke um. Daneben lassen sich die Produkte einer Redoxreaktion in Form von **10**³⁹) und $Re_2(CO)_{10}$ nachweisen.

Vor kurzem gelang uns die Addition von $[Re(CO)_5]^-$ an koordiniertes Benzol⁴⁰). Der Cyclohexadienyl-verbrückte



Komplex (OC)₃Mn(μ - η^1 : η^5 -C₆H₆)Re(CO)₅ zeichnet sich in Lösung durch fluktuierendes Verhalten bei Raumtemperatur aus. Für **9** ist Koaleszenz in [D₈]Toluol erst ab ca. 75°C zu beobachten. Dies hängt wohl mit der gegenüber dem Tropylium-Kation höheren Resonanzstabilisierungsenergie des Benzols zusammen. Der σ -Komplex (η^1 -C₇H₇)Re(CO)₅⁴¹⁾ fluktuiert dagegen in Lösung schon bei Raumtemperatur (1,2-Shift). Für das zweite „Fragment“ von **9** – den Komplex (OC)₃Mo(η^6 -C₇H₈) – wurde bei 100°C eine durch H-Wanderung verursachte Doppelbindungsverschiebung festgestellt⁴²⁾.

Die Struktur von **9** ist in Abb. 2, und zugehörige Bindungsparameter sind in Tab. 2 wiedergegeben. In **9** sitzt die Re(CO)₅-Gruppe wie bei (OC)₃Mn(μ - η^1 : η^5 -C₇H₈)Re(CO)₅¹⁶⁾ und (OC)₃Mn(μ - η^1 : η^5 -C₆H₆)Re(CO)₅⁴⁰⁾ in *exo*-Position.

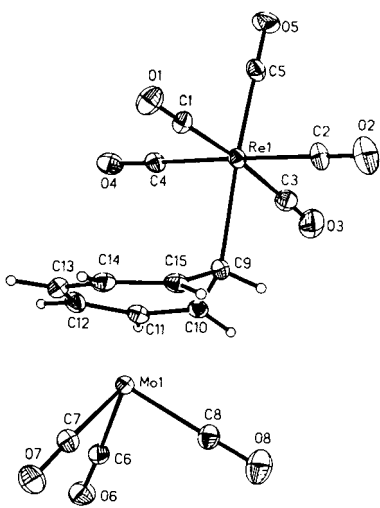


Abb. 2. Struktur von **9** im Kristall. Thermische Parameter entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **9**

Re(1)-C(1)	200.9(8)	Re(1)-C(2)	200.9(9)	Re(1)-C(3)	202(2)
Re(1)-C(4)	199.4(9)	Re(1)-C(5)	197.3(8)	Re(1)-C(9)	232.0(7)
Mo(1)-C(6)	195.9(8)	Mo(1)-C(7)	197.9(8)	Mo(1)-C(8)	199(2)
Mo(1)-C(10)	249.2(8)	Mo(1)-C(11)	236.3(8)	Mo(1)-C(12)	234(1)
Mo(1)-C(13)	234(2)	Mo(1)-C(14)	236.6(9)	Mo(1)-C(15)	249.8(7)
C(9)-C(10)	152(2)	C(9)-C(15)	150(2)	C(10)-C(11)	137(1)
C(11)-C(12)	145(1)	C(12)-C(13)	141(1)	C(13)-C(14)	144(1)
C(14)-C(15)	140(1)	Mo(1)-C(9)	297.4(7) [keine Bindung]		
C(6)-Mo(1)-C(7)	83.0(4)	C(6)-Mo(1)-C(8)	90.5(4)		
C(7)-Mo(1)-C(8)	90.7(4)	C(8)-Mo(1)-C(10)	87.0(3)		
C(8)-Mo(1)-C(11)	114.8(3)	C(8)-Mo(1)-C(12)	150.0(3)		
C(8)-Mo(1)-C(13)	151.0(3)	C(8)-Mo(1)-C(14)	116.2(4)		
C(8)-Mo(1)-C(15)	87.5(3)	C(7)-Mo(1)-C(10)	169.0(4)		
C(7)-Mo(1)-C(11)	153.7(3)	C(7)-Mo(1)-C(12)	119.3(4)		
C(7)-Mo(1)-C(13)	95.4(4)	C(7)-Mo(1)-C(14)	90.8(3)		
C(7)-Mo(1)-C(15)	108.9(3)	C(6)-Mo(1)-C(10)	107.8(3)		
C(6)-Mo(1)-C(11)	89.7(3)	C(6)-Mo(1)-C(12)	94.1(4)		
C(6)-Mo(1)-C(13)	118.3(4)	C(6)-Mo(1)-C(14)	152.7(4)		
C(6)-Mo(1)-C(15)	167.9(3)	Re(1)-C(9)-C(10)	113.3(5)		
Re(1)-C(9)-C(15)	114.6(6)	C(11)-Re(1)-C(9)	92.0(4)		
C(2)-Re(1)-C(9)	87.6(3)	C(3)-Re(1)-C(9)	82.4(3)		
C(4)-Re(1)-C(9)	89.1(3)	C(5)-Re(1)-C(9)	175.0(3)		

Das Molybdän-Atom ist in **9** oktaedrisch von den drei Carbonylgruppen und den drei „Doppelbindungen“ (C10-C11, C12-C13, C14-C15) des konjugierten Triensystems umgeben. Dies wird auch bei (OC)₃Mo(η^6 -C₇H₈) gefunden⁴³⁾. Die Atome C10 bis C15 des Rings liegen innerhalb der Fehlergrenze in einer Ebene. Wie bei (OC)₃Mo(η^6 -C₇H₈)⁴³⁾ werden in **9** die Atome C10, C12, C13 und C15 unterhalb der idealen Ebene und C11, C14 oberhalb der

selben gefunden. Wie die Bindungsabstände des Molybdäns zu den Ring-Kohlenstoffatomen belegen, sitzt das η^6 -koordinierte Mo-Atom aus dem Zentrum der Trienebene entfernt im jeweils gleichen Abstand unter den Atomen C11-C14.

Die Molekülstruktur des Redoxproduktes **10** im Kristall zeigt Abb. 3; Tab. 3 enthält Bindungsabstände und -winkel.

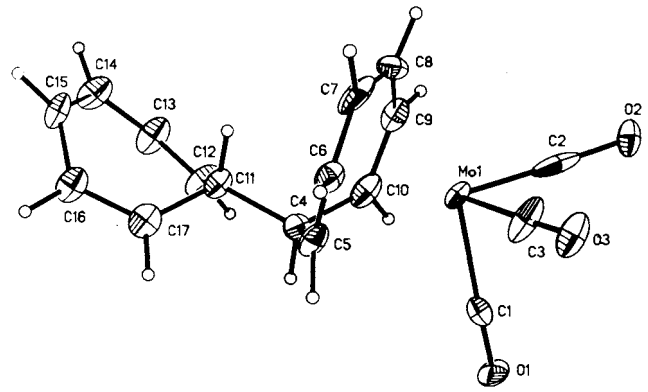


Abb. 3. Struktur von **10** im Kristall. Thermische Parameter entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **10**

Mo(1)-C(1)	202.6(19)	Mo(1)-C(2)	176.8(32)	Mo(1)-C(3)	199.0(22)
Mo(1)-C(5)	241.7(19)	Mo(1)-C(6)	233.1(17)	Mo(1)-C(7)	237.7(17)
Mo(1)-C(8)	234.4(16)	Mo(1)-C(9)	231.0(19)	Mo(1)-C(10)	244.1(21)
C(4)-C(5)	151.8(28)	C(4)-C(10)	148.0(29)	C(4)-C(11)	155.5(22)
C(5)-C(6)	136.0(26)	C(6)-C(7)	136.2(30)	C(7)-C(8)	147.0(31)
C(8)-C(9)	139.7(28)	C(9)-C(10)	140.0(30)	C(11)-C(12)	149.9(28)
C(11)-C(17)	147.4(28)	C(12)-C(13)	132.3(24)	C(13)-C(14)	142.9(27)
C(14)-C(15)	134.1(30)	C(15)-C(16)	144.5(26)	C(16)-C(17)	135.2(25)
C(1)-Mo(1)-C(2)	90.0(8)	C(1)-Mo(1)-C(3)	88.3(9)		
C(2)-Mo(1)-C(3)	82.7(9)	C(1)-Mo(1)-C(5)	86.1(7)		
C(2)-Mo(1)-C(5)	168.4(8)	C(3)-Mo(1)-C(5)	108.1(8)		
C(1)-Mo(1)-C(6)	114.3(7)	C(2)-Mo(1)-C(6)	154.7(7)		
C(3)-Mo(1)-C(6)	90.9(8)	C(5)-Mo(1)-C(6)	33.2(6)		
C(1)-Mo(1)-C(7)	146.8(8)	C(2)-Mo(1)-C(7)	123.0(8)		
C(3)-Mo(1)-C(7)	98.0(8)	C(5)-Mo(1)-C(7)	60.9(7)		
C(6)-Mo(1)-C(7)	33.6(8)	C(1)-Mo(1)-C(8)	149.8(8)		
C(2)-Mo(1)-C(8)	96.4(7)	C(3)-Mo(1)-C(8)	121.8(7)		
C(5)-Mo(1)-C(8)	81.7(6)	C(6)-Mo(1)-C(8)	66.4(6)		
C(7)-Mo(1)-C(8)	36.3(7)	C(1)-Mo(1)-C(9)	115.8(9)		
C(2)-Mo(1)-C(9)	91.4(7)	C(3)-Mo(1)-C(9)	155.3(8)		
C(5)-Mo(1)-C(9)	80.5(6)	C(6)-Mo(1)-C(9)	84.3(7)		
C(7)-Mo(1)-C(9)	65.3(7)	C(8)-Mo(1)-C(9)	34.9(7)		
C(1)-Mo(1)-C(10)	85.6(8)	C(2)-Mo(1)-C(10)	108.1(8)		
C(3)-Mo(1)-C(10)	167.6(8)	C(5)-Mo(1)-C(10)	60.8(7)		
C(6)-Mo(1)-C(10)	81.9(7)	C(7)-Mo(1)-C(10)	81.5(7)		
C(8)-Mo(1)-C(10)	64.3(6)	C(9)-Mo(1)-C(10)	34.1(7)		
C(5)-C(4)-C(10)	110.2(16)	C(10)-C(4)-C(11)	114.4(14)		
C(5)-C(4)-C(11)	112.2(13)	Mo(1)-C(5)-C(6)	69.9(11)		
Mo(1)-C(5)-C(4)	94.3(11)	Mo(1)-C(6)-C(5)	76.9(10)		
C(4)-C(5)-C(6)	126.9(16)	C(5)-C(6)-C(7)	126.4(19)		
Mo(1)-C(6)-C(7)	75.1(11)	Mo(1)-C(7)-C(8)	70.6(9)		
Mo(1)-C(7)-C(6)	71.3(9)	Mo(1)-C(8)-C(7)	73.1(9)		
C(6)-C(7)-C(8)	129.1(16)	C(7)-C(8)-C(9)	123.9(17)		
Mo(1)-C(8)-C(9)	71.2(9)	Mo(1)-C(9)-C(10)	78.1(11)		
Mo(1)-C(9)-C(8)	73.8(11)	Mo(1)-C(10)-C(9)	94.3(12)		
C(8)-C(9)-C(10)	131.3(19)	C(4)-C(10)-C(9)	122.3(17)		
Mo(1)-C(10)-C(9)	67.8(12)	C(4)-C(11)-C(17)	114.9(14)		
C(4)-C(11)-C(12)	113.0(14)	C(11)-C(12)-C(13)	122.6(17)		
C(12)-C(11)-C(17)	103.9(17)	C(13)-C(14)-C(15)	125.8(16)		
C(12)-C(13)-C(14)	125.9(21)	C(15)-C(16)-C(17)	123.6(20)		
C(14)-C(15)-C(16)	124.6(16)	C(11)-C(17)-C(16)	124.0(17)		

Im Gegensatz zu **9** scheint (die Standardabweichungen sind groß) der C₇H₇-C₇H₇-Ligand in **10** nicht wie in bekannten Beispielen⁴⁴⁾ dreimal als η^2 -Donor, sondern zweimal als η^3 -Donor zu fungieren. Der freie Cycloheptatrienring in **10** zeigt alternierende Doppel- und Einfachbindungen.

Schließlich sei erwähnt, daß sich andere C₇-Ring-verbrückte Komplexe, (OC)₃Fe(μ - η^3 : η^4 -C₇H₇)ML₂ (L = CO, PPh₃; M = Rh, Ir) durch die gegenüber Gl. (4) umgepolte Reaktion aus Ir(CO)₃Cl bzw. [Rh(CO)₂Cl]₂ und [(OC)₃Fe(η^4 -C₇H₇)]⁻ darstellen lassen⁴⁵⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung. Herrn Professor H. D. Kaesz, Los Angeles und Herrn Dipl.-Chem. J. Breimair danken wir für Diskussionen.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden in Schlenkrohren und unter Argon mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Edukt-Komplexe $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{dien})]\text{BF}_4$ (aus $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ und Dien^{10d,46b}), $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{trimethylenmethan})]\text{BF}_4$ ²⁴ und $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ ²⁷ wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

$\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)\text{Re}(\text{CO})_5$ (1): Zu der hellgelben Suspension von 596 mg (1.66 mmol) $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]\text{BF}_4$ (in 5 ml THF) wird bei -78°C eine aus 902 mg (1.38 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ synthetisierte $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ Lösung (7 ml THF) gegeben, wobei es zum Farbumschlag nach braun gelb kommt. Man läßt 45 min reagieren und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. bei Raumtemperatur. Anschließend werden 10 ml CH_2Cl_2 zugesetzt, es wird zentrifugiert und die Lösung vom NaBF_4 -Rückstand abgetrennt. Diese Extraktion wiederholt man viermal und engt dann die vereinigten Produkt-Lösungen ein. Das verbleibende orangefarbene Pulver I wird mit kaltem Et_2O (0°C) gewaschen (fünfmal mit je 5 ml) und dann 6 h i. Vak. getrocknet. Ausb. 615 mg (62%). Zers. ab 128°C . — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2125$ m, 2045 w, 2012 vs, 1980 s, 1928 s, 1843 s cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.20$ (t, br, 1H), 1.60 (dd, br, 1H), 1.82 (dd, 1H), 2.70 (m, 1H), 3.91 (m, 1H), 5.20 (m, 1H), 5.21 (s, Cp, 5H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{MoO}_7\text{Re}$ (597.4) Ber. C 32.17 H 1.86
Gef. C 31.41 H 1.69

$\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)\text{Mn}(\text{CO})_5$ (2): 544 mg (1.52 mmol) $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]\text{BF}_4$ werden in THF bei -78°C vorgelegt. Man setzt eine $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ -Lösung [aus 349 mg (0.89 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$; in 10 ml THF] zu, rührt 15 min und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der gelbbraune Rückstand wird in 5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Nach Zentrifugieren wird die gelbe Lösung über einen Teflonschlauch in ein Schlenkrohr übergeführt. Der grauschwarze Rückstand wird noch dreimal mit je 4 ml CH_2Cl_2 gewaschen und dann verworfen. Das nach Einengen der vereinigten CH_2Cl_2 -Phasen erhaltene orangefarbene Pulver wird mit Et_2O /Pentan (1:1; dreimal mit je 3 ml) gewaschen und 4 h i. Vak. getrocknet. Zers. ab 86°C . — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2104$ m, 2076 w, 2047 m, 2007 vs, 1977 m (sh), 1935 s, 1855 s cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.40$ (m, 1H), 1.60 (m, 1H), 1.80 (m, 1H), 2.83 (m, 1H), 4.08 (m, 1H), 5.05 (m, 1H), 5.23 (s, Cp, 5H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{MnMoO}_7$ (466.2) Ber. C 41.23 H 2.38
Gef. C 40.99 H 2.53

$\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-CH}_3\text{CHCHCH}_2)\text{Re}(\text{CO})_5$ (3): Zu einer Suspension von 602 mg (1.62 mmol) $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_5\text{CH}_3)]\text{BF}_4$ in 5 ml THF wird bei -78°C unter Rühren eine Lösung von $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ in 10 ml THF [aus 877 mg (1.35 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ durch Reduktion mit Na-Amalgam] gegeben. Nach 2 h läßt man auf Raumtemp. kommen, engt die Reaktionslösung auf 5 ml ein und bringt diese Lösung auf eine THF-gefüllte Al_2O_3 -Säule (Woelm N; Super I) auf. 3 läßt sich als orangefarbene Fraktion mit ca. 200 ml THF eluieren. Zwei weitere Fraktionen (grün dann braun) wandern nur langsam. Von der Produkt-Fraktion wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das gelbe 3 8 h i. Vak. (55°C) getrocknet. Ausb. 650 mg (66%). Zers. ab 115°C . — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2124$ m, 2045 m, 2010 vs, 1978 s, 1922 s, 1839 s cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.19$ (d, br, 1H), 1.20 (d, 1H),

1.81 (d, CH_3 , 3H), 1.86 (dd, 1H), 2.35 (m, br, 1H), 3.89 (dd, br, 1H), 5.23 (s, Cp, 5H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{MoO}_7\text{Re}$ (611.4) Ber. C 33.40 H 2.14
Gef. C 32.88 H 2.23

$\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-H}_2\text{CC}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{H})\text{CH}_2)\text{Re}(\text{CO})_5$ (4): 609 mg (0.93 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (in 10 ml THF) werden mit Na-Amalgam 2 h gerührt. Die dann orangefarbene Suspension wird im Schlenk-Rohr zentrifugiert. Die nun klare $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ -Lösung wird zu einer bei -78°C gerührten bräunlichen Suspension von 420 mg (1.12 mmol) $[\text{CpMo}(\text{CO})_2\{\eta^4\text{-H}_2\text{CCHC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\}]\text{BF}_4$ gegeben. Nach 2 h entfernt man das Trockeneis-Bad und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Aus dem gelbbraunen Rückstand kann 4 mit Hexan (ca. 8 mal mit je 8–10 ml) extrahiert werden. Die vereinigten Hexanlösungen engt man zur Trockne ein. 4 wird bei 60°C im Hochvak. getrocknet; dabei sublimiert $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ab. Ausb. 272 mg (48%). Zers. ab 140°C . — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2126$ m, 2085 vw, 2045 vw, 2012 vs, 1982 s, 1925 s, 1838 s cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.69$ (d, br, 1H), 1.43 (dd, 1H), 1.75 (d, 1H), 2.03 (s, CH_3 , 3H), 2.63 (dd, 1H), 3.98 (dd, br, 1H), 5.22 (s, Cp, 5H). — $^{95}\text{Mo-NMR}$ (13.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1497$ Hz, $h_{1/2} = 250$ Hz.

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{MoO}_7\text{Re}$ (611.4) Ber. C 33.40 H 2.14
Gef. C 32.79 H 2.25

$\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-H}_2\text{CC}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2)\text{Re}(\text{CO})_5$ (5): Eine fahlgelbe Suspension von 298 mg (0.70 mmol) $[(\text{CpMo}(\text{CO})_2\{\eta^4\text{-H}_2\text{CC}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2\})]\text{BF}_4$ in 10 ml THF wird bei -78°C mit einer Lösung von $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ [381 mg (0.58 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$] versetzt. Man läßt 1.5 h bei -78°C rühren, entfernt das Lösungsmittel bei Raumtemp. i. Vak. und löst den gelben Rückstand in Ether. Durch Zentrifugieren kann NaBF_4 und ein anionischer Dicarboxyl-Komplex (1970 und 1880 cm^{-1}) von der Lösung abgetrennt werden. Einengen der Et_2O -Lösung führt zu einem gelben Öl, das mit 15 ml Pentan versetzt wird. Nach Digerieren (1 h) trennt man den gelben Pentan-Extrakt vom öligen Rückstand ab. Abdestillieren des Pentans i. Vak. und Trocknen i. Vak. (55 – 60°C) führt zum intensiv gelben Komplex 5. Ausb. 144 mg (33%). Zers. ab 78°C . — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2148$ w, 2129 m, 2100 w, 2046 s, 2008 vs, 1982 s, 1925 s, 1841 s cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.85$ (m, br, 1H), 1.66 (m, br, 1H), 1.80 (s, 1H), 2.00 (s, CH_3 , 3H), 2.11 (s, CH_3 , 3H), 2.81 (d, 1H), 5.16 (s, Cp, 5H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{MoO}_7\text{Re}$ (625.5) Ber. C 34.57 H 2.42
Gef. C 34.24 H 2.63

Die entsprechenden Zweikern-Komplexe aus den Umsetzungen von $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ mit den Dien-Komplexen $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\text{dien})]^+$ (dien = 1,2-Dimethyl-, 1,4-Dimethyl-, 1,3-Dimethyl-1,3-butadien) sind sehr instabil und konnten nur spektroskopisch nachgewiesen werden²¹.

$\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-cyclopentenyl})\text{Re}(\text{CO})_5$ (6): Eine Lösung von $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ [10 ml THF; durch Amalgamreduktion aus 570 mg (0.87 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$] wird zu einer Suspension (10 ml THF, -78°C) von 419 mg (1.1 mmol) $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-cyclopentadien})]\text{BF}_4$ gegeben. Man rührt 15 min bei -78°C und entfernt dann i. Vak. bei Raumtemp. das Lösungsmittel. Die folgenden Operationen sind rasch auszuführen. Das dunkelbraune Öl wird in 10 ml CH_2Cl_2 digeriert (gelbe Lösung). Zentrifugiert man, so läßt sich eine grünliche Lösung von 6 abtrennen. Nach Entfernen des CH_2Cl_2 i. Vak. kann das Zersetzungsprodukt (grün) mit Et_2O (10 ml) herausgelöst werden. 6 wird noch dreimal mit Hexan (5 ml) gewaschen und dann 4 h i. Vak. (60°C) getrocknet. Ausb. 170 mg (25%). Zers. ab 95°C . — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2132$ vw, 2128 m, 2101 vw, 2083 vw, 2071 vw, 2044 w (sh), 2012 vs, 1952 s, 1917 s, 1857 s cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.33$ (m, 1H), 2.54

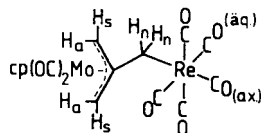
(dd, 1H), 2.59 (dd, 1H), 3.42 (td, 1H), 3.62 (t, br, 1H), 4.64 (s, Cp, 5H), 4.72 (dd, 1H).

C₁₇H₁₁MoO₇Re (609.4) Ber. C 33.51 H 1.82
Gef. C 32.64 H 2.31

Cp(OC)₂Mo(μ-η¹:η³-cyclohexenyl)Re(CO)₅ (7): Zu der hellgelben Suspension von 217 mg (0.44 mmol) [CpMo(CO)₂(η⁴-cyclohexadien)]BF₄ in 10 ml THF gibt man bei -78°C eine durch Na/Hg-Reduktion aus 239 mg (0.36 mmol) Re₂(CO)₁₀ erhaltene Lösung von Na[Re(CO)₅] (15 ml THF, 0°C). Nach 10 min wird das THF bei Raumtemp. i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand mit 10 ml Et₂O digeriert. 7 und carbonylhaltige Nebenprodukte gehen dabei in Lösung. Diese Extraktion wiederholt man ca. 10mal. Die vereinigten Et₂O-Extrakte werden zur Trockne eingengt. Mit Hexan läßt sich Re₂(CO)₁₀ und ein Nebenprodukt herauslösen. 7 wird ca. 6h i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 82 mg (30%). Zers. ab 96°C. — IR (Cyclohexan): $\tilde{\nu}$ = 2121 m, 2100 w, 2046 m, 2012 vs, 2007 vs, 1983 s, 1937 s, 1866 s cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR (90 MHz, C₆D₆): δ = 1.34 (m, CH₂, 2H), 1.97 (m, CH₂, 2H), 2.70 (m, 1H), 3.34 (m, 1H), 3.62 (t, br, 1H), 4.63 (s, Cp, 5H), 4.86 (m, 1H).

C₁₈H₁₃MoO₇Re (623.4) Ber. C 34.68 H 2.10
Gef. C 34.28 H 2.13

Cp(OC)₂Mo(μ-η¹:η³-(H₂C)₃C)Re(CO)₅ (8): 252 mg (0.70 mmol) [CpMo(CO)₂(η⁴-(CH₂)₃C)]BF₄ werden bei -78°C in 5 ml THF als beigefarbene Suspension vorgelegt. Zugabe des aus 380 mg (0.58 mmol) Re₂(CO)₁₀ synthetisierten Na[Re(CO)₅] (in 5 ml THF) führt schlagartig zur Reaktion (beige → gelbbraun). Man läßt 1 h rühren, dann auf Raumtemp. kommen und entfernt das THF i. Vak. Aus dem Rückstand kann 8 mit CH₂Cl₂ extrahiert werden (dreimal mit je 5 ml). Nach Einengen der vereinigten CH₂Cl₂-Lösungen erhält man ein braungelbes Pulver, das mehrmals mit je 2–3 ml kaltem Et₂O (0°C) gewaschen wird. Dabei geht Re₂(CO)₁₀ und ein nicht näher charakterisierter Carbonylkomplex in Lösung (braunrot). 8 wird bei 80°C i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 255 mg (61%). Zers. ab 147°C. — IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 2128 m, 2071 w, 2045 vw, 2013 vs, 1983 s, 1941 s, 1858 s cm⁻¹ (CO).



¹H-NMR (90 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.64 (s, H_n, 2H), 1.92 (s, H_a, 2H), 2.83 (s, H_s, 2H), 5.21 (s, Cp, 5H). — ¹³C-NMR (50.3 MHz, CD₂Cl₂): δ = 36.1 (C-3), 91.2 (Cp), 94.2 (C-2), 125.5 (C-1), 181.7 (ReCO_{ax}), 185.8 (ReCO_{aq}), 242.0 (MoCO).

C₁₆H₁₁MoO₇Re (597.4) Ber. C 32.17 H 1.86
Gef. C 32.02 H 1.92

(OC)₃Mo(μ-η¹:η⁶-C₇H₇)-exo-Re(CO)₅ (9) und *(OC)₃Mo(η⁶-C₇H₇-C₇H₇)* (10): Einer bei -30°C gerührten Suspension von 395 mg (1.1 mmol) [(OC)₃Mo(η⁷-C₇H₇)]BF₄ in 10 ml THF setzt man die Lösung (-20°C, 10 ml THF) des durch Na-Amalgam-Reduktion aus 410 mg (0.63 mmol) Re₂(CO)₁₀ erhaltenen Na[Re(CO)₅] zu. Direkt nach Vereinigung der Edukte kommt es zum Farbumschlag nach dunkelrot. Man läßt auf Raumtemp. kommen, engt zur Trockne ein und digeriert den verbleibenden ziegelroten Rückstand dreimal mit je 5 ml Et₂O. Aus den vereinigten Waschlösungen kann 10 (ca. 5%) und Re₂(CO)₁₀ nach Einengen zur Trockne isoliert werden. Re₂(CO)₁₀ wird i. Vak. bei 55°C von 10 absublimiert.

10: C₁₇H₁₄MoO₃ (362.4) Ber. C 56.37 H 3.90
Gef. C 55.88 H 4.21

Der ziegelrote Rückstand wird in CH₂Cl₂ (10 ml) aufgenommen. Es wird zentrifugiert und vom Rückstand (NaBF₄) abgetrennt. Nach fünfmaliger Extraktion kann dieser verworfen werden. Die CH₂Cl₂-Extrakte werden auf ca. 5 ml eingengt. Anschließend setzt man 5 ml Pentan zu, durchmischt und kühlt das Schlenk-Rohr auf -78°C. Nach 2 h wird vom mikrokristallinen 9 das Lösungsmittel abgehoben. 9 trocknet im Verlauf von 5 h i. Hochvak. Ausb. 486 mg (74%). Zers. ab 123°C. — IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 2126 m, 2102 vw, 2080 vw (sh), 2071 w, 2045 m, 2015 s, 1972 s, 1903 s, 1829 m cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR (90 MHz, CD₂Cl₂, Messung bei -4°C): δ = 3.56–3.76 (m, 1H), 4.25–4.35 (m, 4H), 6.19–6.29 (m, 2H). — ¹³C-NMR (50.3 MHz, CD₂Cl₂): δ = 16.16, 87.16, 98.40, 100.27, 181.2 (ReCO_{ax}), 185.1 (ReCO_{aq}). — ⁹⁵Mo-NMR (13.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1430, h_{1/2} = 12 Hz.

C₁₅H₇MoO₈Re (597.4) Ber. C 30.16 H 1.18
Gef. C 30.16 H 1.34

Kristallstrukturbestimmung von 3 (Tab. 4)⁷¹: 3 wurde aus CH₂Cl₂ durch Abdiffundieren kristallisiert und ein Bruchstück der Größe 0.35·0.2·0.1 mm³ i. Vak. in ein Markröhrchen eingeklebt. — Kristalldaten: C₁₇H₁₅MoO₇Re, *M* = 613.4 g/mol, Raumgruppe P $\bar{1}$, *a* = 670.4(2), *b* = 1068.6(5), *c* = 1416.9(9) pm, α = 83.98(4), β = 82.23(3), γ = 76.57(3)°, *V* = 0.9753(8) nm³, *Z* = 2, ρ_{ber} = 2.09 g·cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ = 69.5 cm⁻¹. — Datensammlung und Auswertung: Nicolet-R3-Diffraktometer, Meßtemperatur 30°C, ω -Scan, 2 θ -Bereich 4–50°, Scangeschwindigkeit 8–30°/min (Minimum bei *I* < 800, Maximum bei *I* > 3000 counts/s), 4834 Reflexe gemessen ($\pm h, \pm k, \pm l$), zu 3128 unabhängigen gemittelt (R_{Merge} = 0.0478), davon 2069 beobachtet [*I* > 2 σ (*I*)], empirische Absorptionskorrektur anhand von 396 Messungen im ψ -Scan (min. relative Transmission 0.634). — Strukturanalyse und Verfeinerung: Lösung mit dem SHELXTL-Programmsystem, Patterson- und Fourier-Recycling, 106 Parameter verfeinert, Cyclopentadienyl als regelmäßiges Fünfeck, H-Atome in berechnete Lagen eingesetzt, *R* = 0.0648, *R*_w = 0.0630 [*w* = 1/($\sigma^2(F)$ + 0.0006·*F*²)], maximale Restelektroendichte 1.86 e·Å⁻³ am Rhenium, minimale Restelektroendichte 1.38 e·Å⁻³.

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 3

	x	y	z	U
Mo (1)	3040 (3)	2094 (2)	1462 (1)	53 (1) *
C (1)	1116 (25)	4049 (13)	865 (11)	86 (7)
C (2)	-144	3156	838	80 (7)
C (3)	908	2226	191	90 (8)
C (4)	2817	2545	-183	83 (7)
C (5)	2946	3672	233	83 (7)
C (6)	5783 (31)	1091 (18)	1234 (14)	58 (5)
O (1)	7463 (25)	460 (15)	1073 (11)	89 (5)
C (7)	4389 (35)	2951 (21)	2246 (16)	77 (6)
O (2)	5127 (26)	3500 (16)	2709 (12)	104 (5)
C (8)	100 (36)	2762 (22)	3554 (17)	95 (8)
C (9)	1630 (33)	1723 (19)	3073 (14)	68 (6)
C (10)	1326 (29)	910 (17)	2492 (12)	53 (5)
C (11)	2860 (28)	-100 (16)	2063 (14)	55 (5)
C (12)	4505 (29)	-927 (17)	2604 (14)	59 (5)
Re (1)	6398 (1)	2653 (1)	6522 (1)	54 (1) *
C (13)	6915 (39)	3152 (23)	7687 (19)	92 (8)
O (3)	7410 (29)	3364 (18)	8405 (14)	118 (6)
C (14)	7040 (33)	4116 (21)	5804 (15)	71 (6)
O (4)	7422 (25)	5051 (16)	5320 (12)	97 (5)
C (15)	5695 (35)	1957 (21)	5425 (16)	79 (7)
O (5)	5261 (29)	1480 (18)	4812 (14)	120 (6)
C (16)	3479 (36)	3514 (22)	6828 (16)	83 (7)
O (6)	1795 (33)	3950 (18)	7084 (14)	123 (7)
C (17)	9204 (36)	1682 (21)	6307 (16)	76 (6)
O (7)	10899 (30)	1069 (17)	6100 (13)	113 (6)

* Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*_{ij}-Tensors.

Kristallstrukturbestimmung von 9 (Tab. 5)⁴⁷⁾: **9** wurde in ein Markröhrchen geklemmt und bei 21°C vermessen. – Kristalldaten: C₁₅H₇MoO₈Re, *M* = 597.4 g/mol, Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14), *a* = 974.7(1), *b* = 1268.5(2), *c* = 1443.0(2) pm, β = 106.688(2)°, *V* = 1.709 nm³, *Z* = 4, ρ_{ber} = 2.32 g·cm⁻³, μ(Mo-K_α) = 79.3 cm⁻¹. – Datensammlung und Auswertung: CAD-4-Diffraktometer, Meßtemperatur 21°C, ω-2θ-Scan, 2θ-Bereich 4–60°, Scangeschwindigkeit maximal 60 s/Reflex, 5345 Reflexe gemessen (±*h*, ±*k*, ±*l*), davon 3911 beobachtet [*I* > 3σ(*I*)], empirische Absorptionskorrektur im ψ-Scan (min. relative Transmission 0.682). – Strukturanalyse und Verfeinerung: Lösung mit dem SDP-Programmsystem (von Enraf-Nonius), Patterson-Synthese und Block-diagonale Verfeinerung, 257 Parameter verfeinert, H-Atome in berechnete Lagen eingesetzt, *R* = 0.032 (einheitliches Gewichtsschema), maximale Rest-

Tab. 5. Atomkoordinaten (× 10⁴) und isotrope thermische Parameter (pm² × 10⁻³) von **9**

	x	y	z	B
Re(1)	5749(1)	2776(1)	3569(1)	28(1)*
Mo(1)	424(1)	3423(1)	2017(1)	28(1)*
O(1)	6198(8)	4456(5)	2091(5)	50(2)*
O(2)	6610(10)	4592(6)	5094(6)	67(2)*
O(3)	4970(10)	1225(7)	5033(7)	73(3)*
O(4)	4732(7)	1239(5)	1816(5)	49(2)*
O(5)	8847(7)	1918(6)	4034(6)	56(2)*
O(6)	-2419(7)	2164(7)	1552(6)	60(2)*
O(7)	-1646(8)	5042(6)	681(5)	58(2)*
O(8)	-150(10)	4412(7)	3863(6)	65(2)*
C(1)	6033(9)	3849(6)	2617(6)	32(2)*
C(2)	6320(10)	3912(7)	4577(6)	41(2)*
C(3)	5270(10)	1763(8)	4516(7)	46(2)*
C(4)	5091(8)	1777(6)	2464(6)	32(2)*
C(5)	7735(9)	2255(7)	3860(6)	37(2)*
C(6)	-1352(8)	2605(8)	1747(6)	38(2)*
C(7)	-838(9)	4477(7)	1176(6)	38(2)*
C(8)	40(10)	4053(7)	3183(6)	39(2)*
C(9)	3391(8)	3292(6)	3334(5)	28(2)*
C(10)	2352(8)	2379(6)	3154(6)	32(2)*
C(11)	1759(8)	1841(6)	2309(6)	33(2)*
C(12)	1605(8)	2177(8)	1325(6)	38(2)*
C(13)	1908(9)	3182(8)	1012(6)	40(2)*
C(14)	2430(9)	4097(7)	1598(7)	37(2)*
C(15)	2895(8)	4166(6)	2611(7)	33(2)*

$$* B_{\text{eq}} = (4/3) \cdot [a^2 B(1,1) + b^2 B(2,2) + c^2 B(3,3) + ab(\cos\gamma) \cdot B(1,2) + ac(\cos\beta) \cdot B(1,3) + bc(\cos\alpha) \cdot B(2,3)].$$

Tab. 6. Atomkoordinaten (× 10⁴) und isotrope thermische Parameter (pm² × 10⁻¹) von **10**

	x	y	z	U
Mo(1)	3465(2)	1146(2)	2364(1)	38(1)*
C(1)	1897(26)	1340(21)	488(22)	64(8)*
O(1)	1051(21)	1393(20)	-584(15)	79(7)*
C(2)	3171(20)	-786(36)	2014(18)	95(12)*
O(2)	2972(20)	-2276(17)	1829(15)	61(6)*
C(3)	1525(22)	866(25)	3087(22)	81(9)*
O(3)	396(18)	644(18)	3477(15)	64(6)*
C(4)	5389(21)	3571(19)	1654(17)	51(7)*
C(5)	4161(19)	3750(21)	2490(18)	58(7)*
C(6)	4310(21)	3355(21)	3781(17)	52(7)*
C(7)	5321(26)	2373(29)	4418(17)	86(10)*
C(8)	6155(21)	1243(20)	3808(17)	54(7)*
C(9)	6204(21)	1121(21)	2431(21)	61(8)*
C(10)	5618(21)	2000(25)	1371(21)	63(8)*
C(11)	7015(18)	4550(20)	2322(17)	48(6)*
C(12)	8178(21)	4502(25)	1442(19)	71(8)*
C(13)	9745(21)	4988(25)	1928(21)	79(9)*
C(14)	10478(21)	5864(25)	3218(21)	74(9)*
C(15)	9710(23)	6787(22)	3887(19)	64(8)*
C(16)	8023(22)	7115(24)	3361(19)	66(8)*
C(17)	6815(23)	6125(23)	2580(19)	64(8)*

* Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U_{ij}*-Tensors.

elektronendichte 1.18 e·Å⁻³, minimale Restelektronendichte -2.09 e·Å⁻³.

Kristallstrukturbestimmung von 10 (Tab. 6)⁴⁷⁾: Ein Bruchstück von **10** der Größe 0.2·0.2·0.1 mm³ wurde i. Vak. in ein Markröhrchen eingeklebt. – Kristalldaten: C₁₇H₁₄MoO₃, *M* = 362.2 g/mol, Raumgruppe P $\bar{1}$, *a* = 849.5(8), *b* = 919.0(9), *c* = 1009.9(9) pm, α = 95.28(8)°, β = 105.85(7)°, γ = 93.11(8)°, *V* = 0.753(1) nm³, *Z* = 2, ρ_{ber} = 1.60 g/cm⁻³, μ(Mo-K_α) = 8.55 cm⁻¹. – Datensammlung und Auswertung: Nicolet-R3-Diffraktometer, Meßtemperatur 30°C, ω-Scan, 2θ-Bereich 4–50°, Scangeschwindigkeit 4–30°/min (Minimum bei *I* < 400, Maximum bei *I* > 3000 counts/s), 2701 Reflexe gemessen (±*h*, ±*k*, ±*l*), zu 2472 unabhängigen gemittelt (*R_{Merge}* = 0.0311), davon 1852 beobachtet [*I* > 2σ(*I*)], Absorptionskorrektur {1,0,0} anhand von 389 Messungen im ψ-Scan (min. relative Transmission 0.626). – Strukturanalyse und Verfeinerung: Lösung mit dem SHELXTL-Programmsystem, Patterson- und Fourier-Recycling, 190 Parameter verfeinert, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome in berechnete Lagen eingesetzt, *R* = 0.1088, *R_w* = 0.1078 [*w* = 1/(σ²(*F*) + 0.0011·*F*²)], maximale Restelektronendichte 2.06 e·Å⁻³ am Molybdän, minimale Restelektronendichte 1.88 e·Å⁻³.

CAS-Registry-Nummern

1: 115111-63-2 / 2: 115111-64-3 / 3: 115111-65-4 / 4: 115111-66-5 / 5: 115111-67-6 / 6: 119970-59-1 / 7: 119970-60-4 / 8: 115111-71-2 / 9: 115134-27-5 / 10: 115111-72-3 / [Cp(OC)₂Mo(η⁴-C₄H₆)]BF₄: 115203-01-5 / Re₂(CO)₁₀: 14285-68-8 / Na[Re(CO)₅]: 33634-75-2 / Na[Mn(CO)₅]: 13859-41-1 / Mn₂(CO)₁₀: 10170-69-1 / [CpMo(CO)₂(η⁴-C₄H₅CH₃)]BF₄: 120085-20-3 / [CpMo(CO)₂(η⁴-H₂CCHC(CH₃)-CH₂)]BF₄: 106286-84-4 / [CpMo(CO)₂(η⁴-H₂CC(Me)C(Me)CH₂)]BF₄: 120085-19-0 / [CpMo(CO)₂(η⁴-cyclopentadien)]BF₄: 119970-62-6 / [CpMo(CO)₂(η⁴-cyclohexadien)]BF₄: 115252-55-6 / [CpMo(CO)₂(η⁴-(CH₂)₃C)]BF₄: 120085-18-9 / [(OC)₃Mo(η⁷-C₇H₇)]BF₄: 12170-21-7

- Röntgenstrukturanalyse.
- H. Reihlen, A. Gruhl, G. von Heßling, O. Pfrengle, *Liebigs Ann. Chem.* **482** (1930) 161.
- J. A. S. Howell in *Reactions of Coordinated Ligands* (P. S. Braterman, Ed.), Bd. 1, S. 939, Plenum Press, New York 1986.
- C. R. Graham, L. M. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 7098; W. Brenner, P. Heimbach, H. Hey, E. W. Müller, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **727** (1969) 161.
- S. D. Ittel, F. A. Van-Catledge, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6905.
- B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. G. Parker, *J. Organomet. Chem.* **127** (1977) C37.
- A. Bond, M. Bottrill, M. Green, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2372.
- 8a) St. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos, *Tetrahedron* **34** (1978) 3047; in *Reactions of Coordinated Ligands* (P. S. Braterman, Ed.), Bd. 1, S. 897, Plenum Press, 1986. – 8b) Übersichtsartikel über nucleophilen Angriff an koordinierte ungesättigte Kohlenwasserstoffe: P. L. Pauson, *J. Organomet. Chem.* **200** (1980) 207; L. A. P. Kane-Maguire, E. D. Honig, D. A. Sweigart, *Chem. Rev.* **84** (1984) 525; L. S. Hegehdus in *The Chemistry of the Metal Carbon Bond* (F. R. Hartley, S. Patai, Eds.), Bd. 2, Wiley Interscience, New York 1985.
- M. L. H. Green, L. C. Mitchard, W. E. Silverthorn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1952; T. Aviles, M. L. H. Green, A. R. Dias, C. Romao, *ibid.* **1979**, 1367.
- 10a) J. W. Faller, A. M. Rosan, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4858. – 10b) M. Bottrill, M. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2365. – 10c) J. W. Faller, H. H. Murray, D. L. White, K. H. Chao, *Organometallics* **2** (1983) 400. – 10d) M. Green, S. Greenfield, M. Kersting, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985** 18. – 10e) A. J. Pearson, M. N. I. Khan, J. C. Clardy, H. Cuiheng, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 1872; **107** (1985) 2748.
- 11a) M. J. Hynes, M. F. T. Mahon, P. McArdle, *J. Organomet. Chem.* **320** (1987) C44. – 11b) L. S. Barinelli, K. Tao, K. M. Nicholas, *Organometallics* **5** (1986) 588.

- ¹² B. Akermark, A. Ljungqvist, M. Panunzio, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 1055; J.-E. Bäckvall, J.-E. Nyström, R. E. Nordberg, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3676.
- ¹³ A. J. Pearson, M. N. I. Khan, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 5276.
- ¹⁴ P. Härter, H. Pfisterer, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **98** (1986) 812; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 839.
- ¹⁵ Kurzmittteilung: H.-J. Müller, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **330** (1987) C13. Übersichtsartikel siehe W. Beck, *Polyhedron* **8** (1988) 2255; W. Beck, B. Niemer, J. Breimair, J. Heidrich, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- ¹⁶ R. C. Bush, R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **323** (1987) C25.
- ¹⁷ M. Zöller, M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **425** (1976) 265; E. Guggolz, F. Oberdorfer, M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 1060.
- ¹⁸ C. G. Kreiter, W. Lipps, *Angew. Chem.* **93** (1981) 191; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 201; *Chem. Ber.* **115** (1982) 973; C. G. Kreiter, *Adv. Organomet. Chem.* **26** (1986) 297.
- ¹⁹ J. W. Faller, B. C. Whitmore, *Organometallics* **5** (1986) 752.
- ²⁰ W. Fellmann, H. D. Kaesz, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **2** (1966) 63.
- ²¹ H. J. Müller, *Dissertation*, Universität München, 1988.
- ²² J. W. Faller, D. F. Chodosh, D. Katahira, *J. Organomet. Chem.* **187** (1980) 227.
- ²³ W. E. VanArsdale, R. E. K. Winter, J. K. Kochi, *Organometallics* **5** (1986) 645, und dort zitierte Literatur.
- ²⁴ S. R. Allen, S. G. Barnes, M. Green, G. Moran, L. Trollope, N. W. Murrall, A. J. Welch, D. M. Sharaiha, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1157.
- ²⁵ R. D. W. Kemmitt, A. W. G. Platt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1603.
- ²⁶ M. R. Gregg, J. Powell und J. F. Sawyer, *J. Organomet. Chem.* **352** (1988) 357.
- ²⁷ J. D. Munro, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3475; R. B. King, M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 785; A. Salzer, H. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **418** (1975) 88.
- ²⁸ E. E. Isaacs, W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.* **90** (1975) 319.
- ²⁹ R. B. King, A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1837.
- ³⁰ P. Hackett, G. Jaouen, *Inorg. Chim. Acta* **12** (1975) L19.
- ³¹ J. D. Munro, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3479.
- ³² P. L. Pauson, K. H. Todd, *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, 2315.
- ³³ D. A. Brown, N. J. Fitzpatrick, M. A. McGinn, T. H. Taylor, *Organometallics* **5** (1986) 152.
- ³⁴ J. W. Faller, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2857.
- ³⁵ D. A. Brown, N. J. Fitzpatrick, W. K. Glass, T. H. Taylor, *Organometallics* **5** (1986) 158.
- ³⁶ B. Olgemöller, W. Beck, *Chem. Ber.* **114** (1981) 867.
- ³⁷ J. D. Munro, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3484; R. Panter, M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **453** (1979) 14.
- ³⁸ R. E. Dessy, R. L. Pohl, R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 5121.
- ³⁹ E. W. Abel, M. A. Bennett, R. Burton, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4559.
- ⁴⁰ B. Niemer, M. Steimann, W. Beck, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1767.
- ⁴¹ D. M. Heinekey, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6115.
- ⁴² W. R. Roth, W. Grimme, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2347.
- ⁴³ J. D. Dunitz, P. Pauling, *Helv. Chim. Acta* **43** (1960) 2188.
- ⁴⁴ P. O. Tremmel, K. Weidenhammer, H. Wienand, M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **30** (1975) 699; M. Sommer, K. Weidenhammer, H. Wienand, M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **33** (1978) 361.
- ⁴⁵ M. J. Bennett, J. L. Pratt, K. A. Simpson, L. K. K. LiShing Man, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 4810; R. G. Ball, F. Edelmann, G.-Y. Kiel, J. Takats, R. Drews, *Organometallics* **5** (1986) 829; F. Edelmann und J. Takats, *J. Organomet. Chem.* **344** (1988) 351; S. T. Astley, J. Takats, *J. Organomet. Chem.* **363** (1989) 167.
- ⁴⁶ S. R. Allen, *Ph. D. Thesis*, Univ. of Bristol, 1982.
- ⁴⁷ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53640, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[30/89]