

# Addition von metallorganischen Nucleophilen an koordinierte 1,3-Diene, Trimethylenmethan und Cycloheptatrienyl: Heterobimetallische Carbonyl-Molybdän-Rhenium-Komplexe mit $\sigma, \pi$ -C<sub>4</sub>- und -C<sub>7</sub>-Kohlenwasserstoffbrücken

Hans-Joachim Müller, Ulrich Nagel<sup>1)</sup>, Manfred Steimann<sup>1)</sup>, Kurt Polborn<sup>1)</sup> 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 /  $\sigma, \pi$ -C<sub>4</sub> and  $\sigma, \pi$ -C<sub>7</sub> hydrocarbon bridges

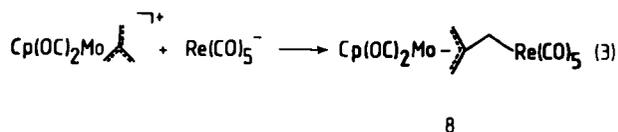
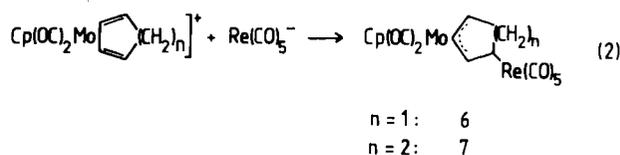
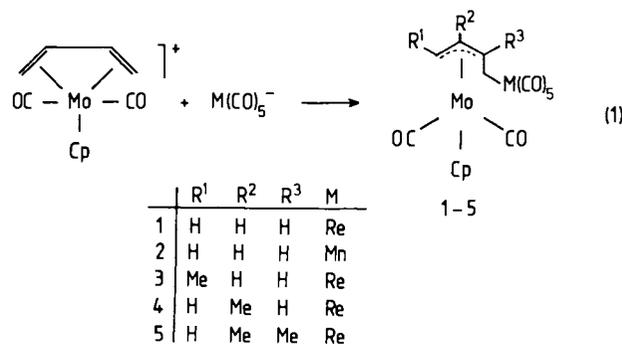
Die Addition der metallorganischen Nucleophile  $[M(CO)_5]^-$  ( $M = Mn, Re$ ) an  $[CpMo(CO)_2(dien)]^+$ ,  $[CpMo(CO)_2(cyclopentadien)]^+$ ,  $[CpMo(CO)_2(cyclohexadien)]^+$  und  $[CpMo(CO)_2(trimethylenmethan)]^+$  liefert die heterobimetallischen  $\eta^1:\eta^3$ -Kohlenwasserstoff-verbrückten 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  $Cp(OC)_2Mo(\mu-\eta^1:\eta^3-CH_2CHCHCH_2)Re(CO)_5$  (3) sowie von 9 und 10 wurden röntgenographisch gesichert.

**Addition of Organometallic Nucleophiles to Coordinated 1,3-Dienes, Trimethylenemethane, and Cycloheptatrienyl: Heterobimetallic Carbonyl Molybdenum Rhenium Complexes with  $\sigma, \pi$ -C<sub>4</sub> and -C<sub>7</sub> 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  $(Cp(OC)_2Mo(\mu-\eta^1:\eta^3-CH_2CHCHCH_2)Re(CO)_5$  (3), 9, and 10 have been determined by X-ray diffraction.

Metallcarbonyle mit  $\eta^4$ -Dien-Liganden zählen zu den ältesten metallorganischen Verbindungen<sup>2)</sup>. Aufgrund des wachsenden Interesses an Übergangsmetall-unterstützten Synthesen mit C<sub>4</sub>-Bausteinen wird die Reaktivität dieser Verbindungen intensiv erforscht<sup>3)</sup>. Viele dieser Arbeiten hatten – neben Cyclisierungsprozessen<sup>4)</sup>, elektrophilen Additions-<sup>5)</sup> bzw. Substitutionsreaktionen<sup>6)</sup> und Cycloadditionen<sup>7)</sup> – die Reaktivität dieser Komplexe gegenüber Nucleophilen zum Gegenstand<sup>3,6)</sup>. Kationische Dien-Komplexe des Molybdäns<sup>9,10)</sup>, Eisens<sup>11a)</sup>, Cobalts<sup>11b)</sup>, Palladiums<sup>12)</sup> werden durch Nucleophile – gemäß den Regeln von Davies, Mingos und Green<sup>8a)</sup> – ladungskontrolliert am terminalen Dien-Kohlenstoff-Atom angegriffen. Dies führte in einigen Fällen zur Anwendung in der organischen Synthese<sup>13)</sup>. Die Reaktivität der kationischen Komplexe  $[Cp(OC)_2Mo(dien)]^+$  gegenüber organischen Nucleophilen wurde von Faller, Green, Pearson und deren Mitarbeitern eingehend untersucht<sup>10)</sup>.  $[MCp(CO)_3]^-$  ( $M = Mo, W$ ) wird nicht am koordinierten Cyclobutadien von  $[CpCo(C_4R_4)]^+$ , sondern am Zentralatom addiert<sup>14)</sup>. 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<sup>15,16)</sup>.

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  $\eta^1:\eta^3$ -C<sub>4</sub>-Brücken waren bisher homometallische Verbindungen des Mangans und

des Rheniums<sup>17,18</sup>) 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  $CpMo(CO)_2(\eta^3-C_3H_4Me)$ <sup>19</sup>) 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  $\nu CO$ -Absorptionen bei ca. 1820 und 1900  $cm^{-1}$ . Beim längeren Stehenlassen kommt es zur vollständigen Zersetzung, wobei der – auch strukturell – bekannte Cluster  $HRe_3(CO)_{14}$ <sup>20</sup>) isoliert und spektroskopisch sowie durch Kristallstrukturanalyse<sup>21</sup>) 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  $(\eta^3-C_3H_3)Mo(CO)_2Cp$ <sup>22</sup>) 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 ( $Mo, C9, C10, C11$ ).

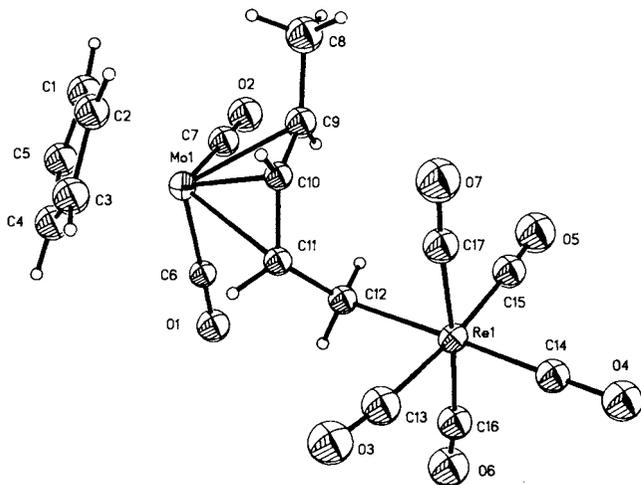


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Thermische Parameter entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

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.<sup>10a,23</sup>) 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.<sup>10a,13</sup>) bisher keine eindeutigen Ergebnisse<sup>21</sup>).

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.<sup>24</sup>) 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)				

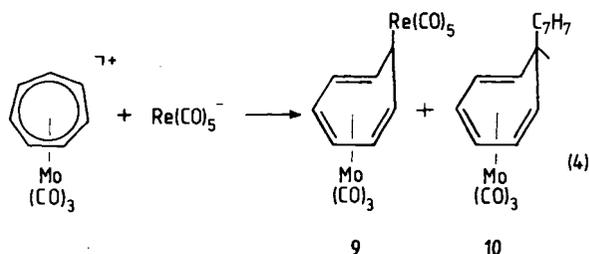
Komplex **8** durch bemerkenswerte Stabilität im festen Zustand wie auch in Lösung aus. Als Vertreter mit diesem Bindungsmodus wurde von Kemmit et al. ein homometallischer Diplatin-Komplex beschrieben<sup>25</sup>). Eine Allylbrücke mit Metall–C- $\sigma$ -Bindung am mittleren C-Atom der Allylgruppe entsteht durch Addition von  $Pt(PPh_3)_2$  an den Allen-Komplex  $[Cp(HPh_2P)(OC)Fe(CH_2=C=CH_2)]^+$ <sup>26</sup>).

Das Verhalten des Tropylium-Komplexes  $[(\eta^7-C_7H_7)Mo(CO)_3]BF_4$ <sup>27</sup>) 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 Zentralatom<sup>28</sup>), der Carbonyl-Ligand<sup>29</sup>) oder der Tropylium-Ring<sup>30</sup>) der nucleophile Angriff am aromatischen Ring führt, wie Strukturanalyse<sup>31</sup>) und spektroskopische Daten<sup>32</sup>) belegen, meist nur zum *exo*-Addukt. Diese hohe Selektivität kann durch MO-Berechnungen erklärt werden<sup>33</sup>). Allein bei der Umsetzung mit  $BD_4^-$  wird neben dem *exo*-Hauptprodukt in 28proz. Ausbeute auch der *endo*-Komplex  $(OC)_3Mo(\eta^6-C_7H_7D)$  erhalten<sup>34</sup>). 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*-( $C_7H_7OMe$ ) $Mo(CO)_3$  belegen<sup>35</sup>).

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.  $Mn(CO)_5^-$  untersucht<sup>36</sup>). 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  $(OC)_3M(C_7H_7-C_7H_7)M(CO)_3$ <sup>37</sup>).

Das gegenüber  $[WCp(CO)_3]^-$  und  $[Mn(CO)_5]^-$  stärkere metallorganische Nucleophil  $[Re(CO)_5]^-$ <sup>38</sup>) 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**<sup>39</sup>) und  $Re_2(CO)_{10}$  nachweisen.

Vor kurzem gelang uns die Addition von  $[Re(CO)_5]^-$  an koordiniertes Benzol<sup>40</sup>). Der Cyclohexadienyl-verbrückte



Komplex (OC)<sub>3</sub>Mn( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^5$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Re(CO)<sub>5</sub> zeichnet sich in Lösung durch fluktuierendes Verhalten bei Raumtemperatur aus. Für **9** ist Koaleszenz in [D<sub>8</sub>]Toluol erst ab ca. 75°C zu beobachten. Dies hängt wohl mit der gegenüber dem Tropylium-Kation höheren Resonanzstabilisierungsenergie des Benzols zusammen. Der  $\sigma$ -Komplex ( $\eta^1$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Re(CO)<sub>5</sub><sup>41</sup> fluktuiert dagegen in Lösung schon bei Raumtemperatur (1,2-Shift). Für das zweite „Fragment“ von **9** – den Komplex (OC)<sub>3</sub>Mo( $\eta^6$ -C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) – wurde bei 100°C eine durch H-Wanderung verursachte Doppelbindungsverschiebung festgestellt<sup>42</sup>.

Die Struktur von **9** ist in Abb. 2, und zugehörige Bindungsparameter sind in Tab. 2 wiedergegeben. In **9** sitzt die Re(CO)<sub>5</sub>-Gruppe wie bei (OC)<sub>3</sub>Mn( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^5$ -C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)Re(CO)<sub>5</sub><sup>16</sup> und (OC)<sub>3</sub>Mn( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^5$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Re(CO)<sub>5</sub><sup>40</sup> in *exo*-Position.

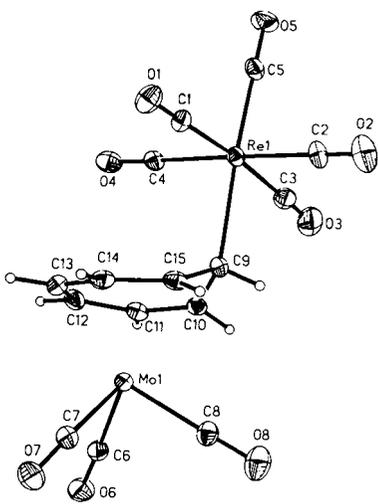


Abb. 2. Struktur von **9** im Kristall. Thermische Parameter entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

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)<sub>3</sub>Mo( $\eta^6$ -C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) gefunden<sup>43</sup>. Die Atome C10 bis C15 des Rings liegen innerhalb der Fehlergrenze in einer Ebene. Wie bei (OC)<sub>3</sub>Mo( $\eta^6$ -C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)<sup>43</sup> 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  $\eta^6$ -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.

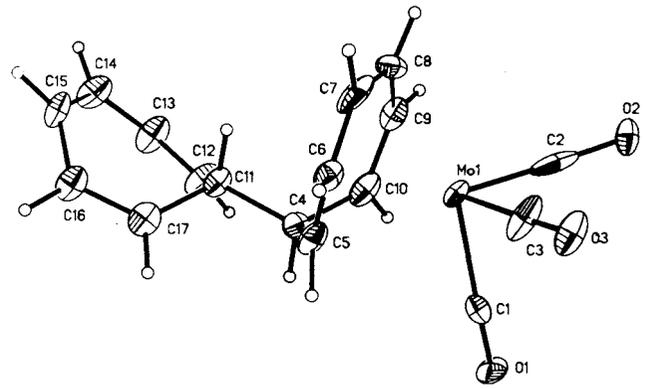


Abb. 3. Struktur von **10** im Kristall. Thermische Parameter entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

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 C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>-Ligand in **10** nicht wie in bekannten Beispielen<sup>44</sup> dreimal als  $\eta^2$ -Donor, sondern zweimal als  $\eta^3$ -Donor zu fungieren. Der freie Cycloheptatrienring in **10** zeigt alternierende Doppel- und Einfachbindungen.

Schließlich sei erwähnt, daß sich andere C<sub>7</sub>-Ring-verbrückte Komplexe, (OC)<sub>3</sub>Fe( $\mu$ - $\eta^3$ : $\eta^4$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)ML<sub>2</sub> (L = CO, PPh<sub>3</sub>; M = Rh, Ir) durch die gegenüber Gl. (4) umgepolte Reaktion aus Ir(CO)<sub>3</sub>Cl bzw. [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> und [(OC)<sub>3</sub>Fe( $\eta^4$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)]<sup>-</sup> darstellen lassen<sup>45</sup>.

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<sup>10d,46b</sup>),  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{trimethylenmethan})]\text{BF}_4$ <sup>24</sup> und  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ <sup>27</sup> 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  $-78^\circ\text{C}$  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 braungelb kommt. Man läßt 45 min reagieren und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. bei Raumtemperatur. Anschließend werden 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugesetzt, es wird zentrifugiert und die Lösung vom  $\text{NaBF}_4$ -Rückstand abgetrennt. Diese Extraktion wiederholt man viermal und engt dann die vereinigten Produkt-Lösungen ein. Das verbleibende orangefarbene Pulver I wird mit kaltem  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $0^\circ\text{C}$ ) gewaschen (fünfmal mit je 5 ml) und dann 6 h i. Vak. getrocknet. Ausb. 615 mg (62%). Zers. ab  $128^\circ\text{C}$ . — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2125$  m, 2045 w, 2012 vs, 1980 s, 1928 s, 1843 s  $\text{cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.20$  (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  $-78^\circ\text{C}$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Nach Zentrifugieren wird die gelbe Lösung über einen Teflonschlauch in ein Schlenkrohr übergeführt. Der grauschwarze Rückstand wird noch dreimal mit je 4 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und dann verworfen. Das nach Einengen der vereinigten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Phasen erhältliche orangefarbene Pulver wird mit  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan (1:1; dreimal mit je 3 ml) gewaschen und 4 h i. Vak. getrocknet. Zers. ab  $86^\circ\text{C}$ . — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2104$  m, 2076 w, 2047 m, 2007 vs, 1977 m (sh), 1935 s, 1855 s  $\text{cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.40$  (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  $-78^\circ\text{C}$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -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. ( $55^\circ\text{C}$ ) getrocknet. Ausb. 650 mg (66%). Zers. ab  $115^\circ\text{C}$ . — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2124$  m, 2045 m, 2010 vs, 1978 s, 1922 s, 1839 s  $\text{cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.19$  (d, br, 1H), 1.20 (d, 1H),

1.81 (d,  $\text{CH}_3$ , 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  $-78^\circ\text{C}$  gerührten bräunlichen Suspension von 420 mg (1.12 mmol)  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2\{\eta^4\text{-H}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\}]\text{BF}_4$  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  $60^\circ\text{C}$  im Hochvak. getrocknet; dabei sublimiert  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  ab. Ausb. 272 mg (48%). Zers. ab  $140^\circ\text{C}$ . — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2126$  m, 2085 vw, 2045 vw, 2012 vs, 1982 s, 1925 s, 1838 s  $\text{cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.69$  (d, br, 1H), 1.43 (dd, 1H), 1.75 (d, 1H), 2.03 (s,  $\text{CH}_3$ , 3H), 2.63 (dd, 1H), 3.98 (dd, br, 1H), 5.22 (s, Cp, 5H). —  $^{95}\text{Mo-NMR}$  (13.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1497$ ,  $h_{1/2} = 250$  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  $-78^\circ\text{C}$  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  $-78^\circ\text{C}$  rühren, entfernt das Lösungsmittel bei Raumtemp. i. Vak. und löst den gelben Rückstand in Ether. Durch Zentrifugieren kann  $\text{NaBF}_4$  und ein anionischer Dicarboxyl-Komplex ( $1970$  und  $1880$   $\text{cm}^{-1}$ ) von der Lösung abgetrennt werden. Einengen der  $\text{Et}_2\text{O}$ -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. ( $55$ – $60^\circ\text{C}$ ) führt zum intensiv gelben Komplex 5. Ausb. 144 mg (33%). Zers. ab  $78^\circ\text{C}$ . — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2148$  w, 2129 m, 2100 w, 2046 s, 2008 vs, 1982 s, 1925 s, 1841 s  $\text{cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.85$  (m, br, 1H), 1.66 (m, br, 1H), 1.80 (s, 1H), 2.00 (s,  $\text{CH}_3$ , 3H), 2.11 (s,  $\text{CH}_3$ , 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 werden<sup>21</sup>.

$\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-cyclopentenyl})\text{Re}(\text{CO})_5$  (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,  $-78^\circ\text{C}$ ) von 419 mg (1.1 mmol)  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-cyclopentadien})]\text{BF}_4$  gegeben. Man rührt 15 min bei  $-78^\circ\text{C}$  und entfernt dann i. Vak. bei Raumtemp. das Lösungsmittel. Die folgenden Operationen sind rasch auszuführen. Das dunkelbraune Öl wird in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  digeriert (gelbe Lösung). Zentrifugiert man, so läßt sich eine grünliche Lösung von 6 abtrennen. Nach Entfernen des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i. Vak. kann das Zersetzungsprodukt (grün) mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 ml) herausgelöst werden. 6 wird noch dreimal mit Hexan (5 ml) gewaschen und dann 4 h i. Vak. ( $60^\circ\text{C}$ ) getrocknet. Ausb. 170 mg (25%). Zers. ab  $95^\circ\text{C}$ . — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2132$  vw, 2128 m, 2101 vw, 2083 vw, 2071 vw, 2044 w (sh), 2012 vs, 1952 s, 1917 s, 1857 s  $\text{cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.33$  (m, 1H), 2.54

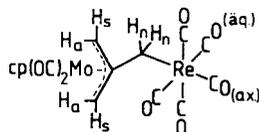
(dd, 1H), 2.59 (dd, 1H), 3.42 (td, 1H), 3.62 (t, br, 1H), 4.64 (s, Cp, 5H), 4.72 (dd, 1H).

C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>MoO<sub>7</sub>Re (609.4) Ber. C 33.51 H 1.82  
Gef. C 32.64 H 2.31

*Cp(OC)<sub>2</sub>Mo(μ-η<sup>1</sup>:η<sup>3</sup>-cyclohexenyl)Re(CO)<sub>5</sub>* (**7**): Zu der hellgelben Suspension von 217 mg (0.44 mmol) [CpMo(CO)<sub>2</sub>(η<sup>4</sup>-cyclohexadien)]BF<sub>4</sub> in 10 ml THF gibt man bei -78°C eine durch Na/Hg-Reduktion aus 239 mg (0.36 mmol) Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> erhaltene Lösung von Na[Re(CO)<sub>5</sub>] (15 ml THF, 0°C). Nach 10 min wird das THF bei Raumtemp. i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand mit 10 ml Et<sub>2</sub>O digeriert. **7** und carbonylhaltige Nebenprodukte gehen dabei in Lösung. Diese Extraktion wiederholt man ca. 10mal. Die vereinigten Et<sub>2</sub>O-Extrakte werden zur Trockne eingengt. Mit Hexan läßt sich Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> 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<sup>-1</sup> (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.34 (m, CH<sub>2</sub>, 2H), 1.97 (m, CH<sub>2</sub>, 2H), 2.70 (m, 1H), 3.34 (m, 1H), 3.62 (t, br, 1H), 4.63 (s, Cp, 5H), 4.86 (m, 1H).

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>MoO<sub>7</sub>Re (623.4) Ber. C 34.68 H 2.10  
Gef. C 34.28 H 2.13

*Cp(OC)<sub>2</sub>Mo(μ-η<sup>1</sup>:η<sup>3</sup>-(H<sub>2</sub>C)<sub>3</sub>C)Re(CO)<sub>5</sub>* (**8**): 252 mg (0.70 mmol) [CpMo(CO)<sub>2</sub>(η<sup>4</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C)]BF<sub>4</sub> werden bei -78°C in 5 ml THF als beigefarbene Suspension vorgelegt. Zugabe des aus 380 mg (0.58 mmol) Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> synthetisierten Na[Re(CO)<sub>5</sub>] (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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert werden (dreimal mit je 5 ml). Nach Einengen der vereinigten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösungen erhält man ein braungelbes Pulver, das mehrmals mit je 2–3 ml kaltem Et<sub>2</sub>O (0°C) gewaschen wird. Dabei geht Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> 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 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2128 m, 2071 w, 2045 vw, 2013 vs, 1983 s, 1941 s, 1858 s cm<sup>-1</sup> (CO).



<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 1.64 (s, H<sub>n</sub>, 2H), 1.92 (s, H<sub>a</sub>, 2H), 2.83 (s, H<sub>s</sub>, 2H), 5.21 (s, Cp, 5H). — <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 36.1 (C-3), 91.2 (Cp), 94.2 (C-2), 125.5 (C-1), 181.7 (ReCO<sub>ax</sub>), 185.8 (ReCO<sub>aq</sub>), 242.0 (MoCO).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>MoO<sub>7</sub>Re (597.4) Ber. C 32.17 H 1.86  
Gef. C 32.02 H 1.92

*(OC)<sub>3</sub>Mo(μ-η<sup>1</sup>:η<sup>6</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)-exo-Re(CO)<sub>5</sub>* (**9**) und *(OC)<sub>3</sub>Mo(η<sup>6</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)* (**10**): Einer bei -30°C gerührten Suspension von 395 mg (1.1 mmol) [(OC)<sub>3</sub>Mo(η<sup>7</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)]BF<sub>4</sub> in 10 ml THF setzt man die Lösung (-20°C, 10 ml THF) des durch Na-Amalgam-Reduktion aus 410 mg (0.63 mmol) Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> erhaltenen Na[Re(CO)<sub>5</sub>] 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 Et<sub>2</sub>O. Aus den vereinigten Waschlösungen kann **10** (ca. 5%) und Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> nach Einengen zur Trockne isoliert werden. Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> wird i. Vak. bei 55°C von **10** absublimiert.

**10**: C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>MoO<sub>3</sub> (362.4) Ber. C 56.37 H 3.90  
Gef. C 55.88 H 4.21

Der ziegelrote Rückstand wird in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) aufgenommen. Es wird zentrifugiert und vom Rückstand (NaBF<sub>4</sub>) abgetrennt. Nach fünfmaliger Extraktion kann dieser verworfen werden. Die CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-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 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2126 m, 2102 vw, 2080 vw (sh), 2071 w, 2045 m, 2015 s, 1972 s, 1903 s, 1829 m cm<sup>-1</sup> (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Messung bei -4°C):  $\delta$  = 3.56–3.76 (m, 1H), 4.25–4.35 (m, 4H), 6.19–6.29 (m, 2H). — <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 16.16, 87.16, 98.40, 100.27, 181.2 (ReCO<sub>ax</sub>), 185.1 (ReCO<sub>aq</sub>). — <sup>95</sup>Mo-NMR (13.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 1430, h<sub>1/2</sub> = 12 Hz.

C<sub>15</sub>H<sub>7</sub>MoO<sub>8</sub>Re (597.4) Ber. C 30.16 H 1.18  
Gef. C 30.16 H 1.34

*Kristallstrukturbestimmung von 3* (Tab. 4)<sup>71</sup>: **3** wurde aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch Abdiffundieren kristallisiert und ein Bruchstück der Größe 0.35·0.2·0.1 mm<sup>3</sup> i. Vak. in ein Markröhrchen eingeklebt. — Kristalldaten: C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>MoO<sub>7</sub>Re, *M* = 613.4 g/mol, Raumgruppe P $\bar{1}$ , *a* = 670.4(2), *b* = 1068.6(5), *c* = 1416.9(9) pm,  $\alpha$  = 83.98(4),  $\beta$  = 82.23(3),  $\gamma$  = 76.57(3)°, *V* = 0.9753(8) nm<sup>3</sup>, *Z* = 2,  $\rho_{\text{ber}}$  = 2.09 g·cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$  = 69.5 cm<sup>-1</sup>. — Datensammlung und Auswertung: Nicolet-R3-Diffraktometer, Meßtemperatur 30°C,  $\omega$ -Scan, 2 $\theta$ -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 ( $R_{\text{Merge}} = 0.0478$ ), davon 2069 beobachtet [*I* > 2 $\sigma(I)$ ], empirische Absorptionskorrektur anhand von 396 Messungen im  $\psi$ -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*<sub>w</sub> = 0.0630 [*w* = 1/( $\sigma^2(F) + 0.0006 \cdot F^2$ )], maximale Restelektroendichte 1.86 e·Å<sup>-3</sup> am Rhenium, minimale Restelektroendichte 1.38 e·Å<sup>-3</sup>.

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*<sub>ij</sub>-Tensors.

**Kristallstrukturbestimmung von 9** (Tab. 5)<sup>47)</sup>: **9** wurde in ein Markröhrchen geklemmt und bei 21°C vermessen. – Kristalldaten: C<sub>15</sub>H<sub>7</sub>MoO<sub>8</sub>Re, *M* = 597.4 g/mol, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14), *a* = 974.7(1), *b* = 1268.5(2), *c* = 1443.0(2) pm, β = 106.688(2)°, *V* = 1.709 nm<sup>3</sup>, *Z* = 4, ρ<sub>ber</sub> = 2.32 g·cm<sup>-3</sup>, μ(Mo-K<sub>α</sub>) = 79.3 cm<sup>-1</sup>. – 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 (× 10<sup>4</sup>) und isotrope thermische Parameter (pm<sup>2</sup> × 10<sup>-3</sup>) 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 (× 10<sup>4</sup>) und isotrope thermische Parameter (pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>) 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<sub>ij</sub>*-Tensors.

elektronendichte 1.18 e·Å<sup>-3</sup>, minimale Restelektronendichte -2.09 e·Å<sup>-3</sup>.

**Kristallstrukturbestimmung von 10** (Tab. 6)<sup>47)</sup>: Ein Bruchstück von **10** der Größe 0.2·0.2·0.1 mm<sup>3</sup> wurde i. Vak. in ein Markröhrchen eingeklebt. – Kristalldaten: C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>MoO<sub>3</sub>, *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) nm<sup>3</sup>, *Z* = 2, ρ<sub>ber</sub> = 1.60 g/cm<sup>-3</sup>, μ(Mo-K<sub>α</sub>) = 8.55 cm<sup>-1</sup>. – 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*<sub>Merge</sub> = 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<sub>w</sub>* = 0.1078 [*w* = 1/(σ<sup>2</sup>(*F*) + 0.0011·*F*<sup>2</sup>)], maximale Restelektronendichte 2.06 e·Å<sup>-3</sup> am Molybdän, minimale Restelektronendichte 1.88 e·Å<sup>-3</sup>.

#### 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)<sub>2</sub>Mo(η<sup>4</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)]BF<sub>4</sub>: 115203-01-5 / Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>: 14285-68-8 / Na[Re(CO)<sub>5</sub>]: 33634-75-2 / Na[Mn(CO)<sub>5</sub>]: 13859-41-1 / Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>: 10170-69-1 / [CpMo(CO)<sub>2</sub>(η<sup>4</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)]BF<sub>4</sub>: 120085-20-3 / [CpMo(CO)<sub>2</sub>(η<sup>4</sup>-H<sub>2</sub>CCHC(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>)]BF<sub>4</sub>: 106286-84-4 / [CpMo(CO)<sub>2</sub>(η<sup>4</sup>-H<sub>2</sub>CC(Me)C(Me)CH<sub>2</sub>)]BF<sub>4</sub>: 120085-19-0 / [CpMo(CO)<sub>2</sub>(η<sup>4</sup>-cyclopentadien)]BF<sub>4</sub>: 119970-62-6 / [CpMo(CO)<sub>2</sub>(η<sup>4</sup>-cyclohexadien)]BF<sub>4</sub>: 115252-55-6 / [CpMo(CO)<sub>2</sub>(η<sup>4</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C)]BF<sub>4</sub>: 120085-18-9 / [(OC)<sub>3</sub>Mo(η<sup>7</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)]BF<sub>4</sub>: 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. Cunngheng, *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.

- <sup>12</sup> 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.
- <sup>13</sup> A. J. Pearson, M. N. I. Khan, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 5276.
- <sup>14</sup> P. Härter, H. Pfisterer, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **98** (1986) 812; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 839.
- <sup>15</sup> 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.
- <sup>16</sup> R. C. Bush, R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **323** (1987) C25.
- <sup>17</sup> 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.
- <sup>18</sup> 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.
- <sup>19</sup> J. W. Faller, B. C. Whitmore, *Organometallics* **5** (1986) 752.
- <sup>20</sup> W. Fellmann, H. D. Kaesz, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **2** (1966) 63.
- <sup>21</sup> H. J. Müller, *Dissertation*, Universität München, 1988.
- <sup>22</sup> J. W. Faller, D. F. Chodosh, D. Katahira, *J. Organomet. Chem.* **187** (1980) 227.
- <sup>23</sup> W. E. VanArsdale, R. E. K. Winter, J. K. Kochi, *Organometallics* **5** (1986) 645, und dort zitierte Literatur.
- <sup>24</sup> 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.
- <sup>25</sup> R. D. W. Kemmitt, A. W. G. Platt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1603.
- <sup>26</sup> M. R. Gregg, J. Powell und J. F. Sawyer, *J. Organomet. Chem.* **352** (1988) 357.
- <sup>27</sup> 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.
- <sup>28</sup> E. E. Isaacs, W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.* **90** (1975) 319.
- <sup>29</sup> R. B. King, A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1837.
- <sup>30</sup> P. Hackett, G. Jaouen, *Inorg. Chim. Acta* **12** (1975) L19.
- <sup>31</sup> J. D. Munro, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3479.
- <sup>32</sup> P. L. Pauson, K. H. Todd, *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, 2315.
- <sup>33</sup> D. A. Brown, N. J. Fitzpatrick, M. A. McGinn, T. H. Taylor, *Organometallics* **5** (1986) 152.
- <sup>34</sup> J. W. Faller, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2857.
- <sup>35</sup> D. A. Brown, N. J. Fitzpatrick, W. K. Glass, T. H. Taylor, *Organometallics* **5** (1986) 158.
- <sup>36</sup> B. Olgemöller, W. Beck, *Chem. Ber.* **114** (1981) 867.
- <sup>37</sup> J. D. Munro, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3484; R. Panter, M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **453** (1979) 14.
- <sup>38</sup> R. E. Dessy, R. L. Pohl, R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 5121.
- <sup>39</sup> E. W. Abel, M. A. Bennett, R. Burton, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4559.
- <sup>40</sup> B. Niemer, M. Steimann, W. Beck, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1767.
- <sup>41</sup> D. M. Heinekey, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6115.
- <sup>42</sup> W. R. Roth, W. Grimme, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2347.
- <sup>43</sup> J. D. Dunitz, P. Pauling, *Helv. Chim. Acta* **43** (1960) 2188.
- <sup>44</sup> 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.
- <sup>45</sup> 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.
- <sup>46</sup> S. R. Allen, *Ph. D. Thesis*, Univ. of Bristol, 1982.
- <sup>47</sup> 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]