

Addition von Tetracarbonylosmat und -ruthenat an koordinierte ungesättigte Kohlenwasserstoffe: Dreikernige Komplexe mit zwei σ,π -Allyl-, Methylallyl-, Cyclohexadien-, Cycloheptadien-, Cyclohexadienyl-, Cycloheptatrien- und „Thiophen“-Brücken

Burkhard Niemer, Josef Breimair, Thomas Völkel, Barbara Wagner²⁾, Kurt Polborn²⁾ und Wolfgang Beck*

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

Eingegangen am 10. April 1991

Key Words: Trinuclear carbonyl complexes / Molybdenum complexes / Manganese complexes / Iron complexes / Ruthenium complexes / Osmium complexes / σ,π -Hydrocarbon bridges

Hydrocarbon-bridged Metal Complexes, XXI¹⁾. – Addition of Tetracarbonylosmate and -ruthenate to Coordinated Unsaturated Hydrocarbons: Trinuclear Complexes with two σ,π -Allyl, Methylallyl, Cyclohexadiene, Cycloheptadiene, Cyclohexadienyl, Cycloheptatrien, and “Thiophene” Bridges

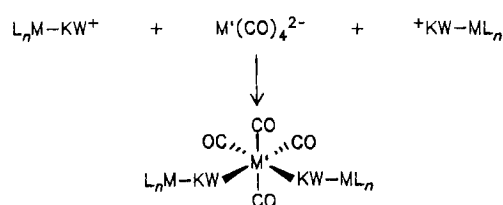
The addition of organometallic nucleophiles $[M(\text{CO})_4]^{2-}$ ($M = \text{Os, Ru}$) to $[(\text{Cp})(\text{ON})(\text{OC})\text{Mo}(\text{allyl})]^+$, $[(\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\text{butadiene}))]^+$, $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{cyclohexadienyl})]^+$, $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{cycloheptadienyl})]^+$, $[(\text{OC})_3\text{Mn}(\text{benzene})]^+$, $[(\text{OC})_3\text{Mn}(\text{thiophene})]^+$, $[(\text{OC})_3\text{Mo}(\text{cycloheptatrienyl})]^+$ leads to the heterotrimetallic $\eta^1:\eta^2-$, $\eta^1:\eta^3-$, $\eta^1:\eta^4-$, $\eta^1:\eta^5-$, $\eta^1:\eta^6$ -hydrocarbon-bridged complexes **1–7**. The structures of *cis*-(OC)₄Os[(μ - $\eta^1:\eta^4$ -C₇H₉)Fe(CO)₃]₂

(**4**), *cis*-(OC)₄Os[(μ - $\eta^1:\eta^5$ -C₆H₆-Mn(CO)₃]₂ (**6**), and *cis*-(OC)₄Os[(μ - $\eta^1:\eta^6$ -C₇H₇-Mo(CO)₃]₂ (**7b**) have been determined by X-ray analysis. The fluxional behaviour of **6** in solution has been studied in a temperature range from -70 to $+60^\circ\text{C}$. The comparison of observed and calculated ¹H-NMR data indicates a 1,2-shift mechanism ($\Delta G^\ddagger = 49$ kJ/mol).

Die Addition von organischen Nucleophilen an π -koordinierte Kohlenwasserstoffe³⁾ stellt eine besonders eingehend untersuchte, sehr nützliche^{3b)} Reaktion in der metallorganischen Chemie dar. Zweikernige Kohlenwasserstoff-verbrückte Übergangsmetall-Verbindungen⁴⁾ lassen sich gezielt durch Addition von monoanionischen Carbonylmetallaten [insbesondere von $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ an kationische Acetylen-^{4b)}, Olefin-^{4c,5)}, Allyl-^{4d)}, Butadien-^{4e)}, Dienyl-^{1,4a,4f)}, Benzol-^{4g)}, Cycloheptatrien-^{4h)} und Cycloheptatrienyl-Komplexe^{4e)} aufbauen. Die Addition verläuft im allgemeinen hinsichtlich der Regioselektivität nach den Regeln von Davies, Green und Mingos^{3c)}. Im Zuge dieser Arbeiten setzen wir nun die Dianionen $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$ ⁶⁾ und $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$ ⁷⁾ ein. Im folgenden berichten wir über die rationelle Synthese von heterotrimetallicen Komplexen mit σ,π -Kohlenwasserstoff-Brücken⁸⁾.

Gemäß Schema 1 lassen sich zwei π -gebundene Kohlenwasserstoffe in kationischen Komplexen an $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$ sowie $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$ addieren.

Schema 1

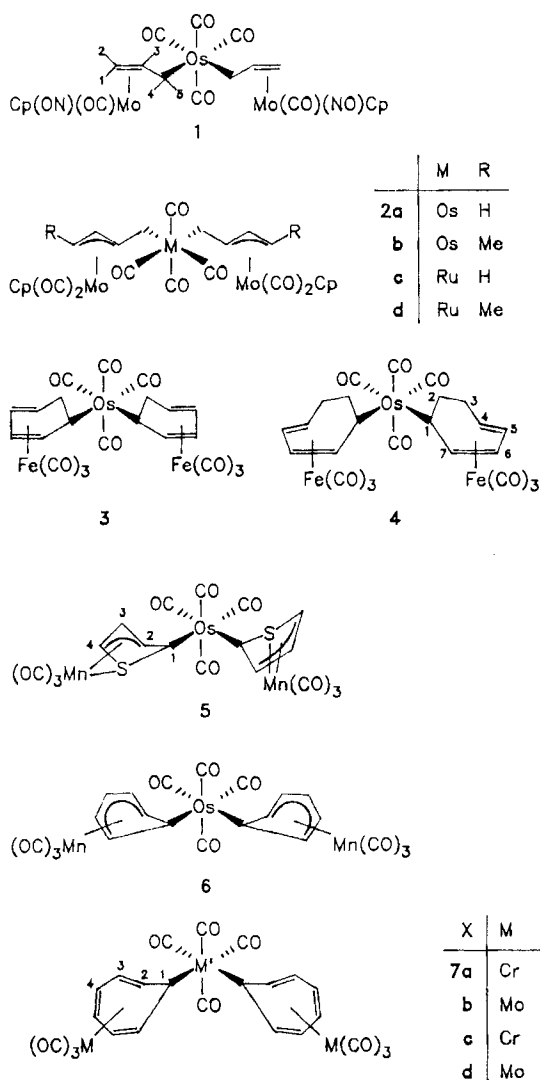


So gelingt die Darstellung der dreikernigen Komplexe **1–7** aus $[\text{M}(\text{CO})_4]^{2-}$ ($M = \text{Ru, Os}$) und den Kationen $[(\text{Cp})(\text{ON})(\text{OC})\text{Mo}(\text{allyl})]^+$, $[(\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\text{butadien}))]^+$, $[(\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\text{pentadien}))]^+$, $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{cyclohexadienyl})]^+$, $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{cycloheptadienyl})]^+$, $[(\text{OC})_3\text{Mn}(\text{benzol})]^+$, $[(\text{OC})_3\text{Mn}(\text{thiophen})]^+$ und $[(\text{OC})_3\text{Mo}(\text{cycloheptatrienyl})]^+$.

Über den zu *n*-Heptan isolobalen⁹⁾, zweifach Ethylen-verbrückten Komplex $(\text{OC})_5\text{ReCH}_2\text{CH}_2\text{Os}(\text{CO})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5$ haben wir bereits berichtet^{5,8)}.

Erwartungsgemäß sind die Osmium-Verbindungen wegen der vergleichsweise starken Os–C- σ -Bindung wesentlich stabiler als die analogen Ruthenium-Verbindungen. Die Aufarbeitung der Ruthenium-Komplexe **2c**, **2d**, **7c** und **7d** muß daher bei tiefen Temperaturen (unterhalb -30°C) erfolgen. Bei der Reaktion von $[\text{M}(\text{CO})_4]^{2-}$ ($M = \text{Ru, Os}$) mit $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3]^+$ werden primär keine Redoxprodukte, sondern nur die Produkte **7b** und **7d** des nucleophilen Angriffs gefunden. Das bekannte Redoxprodukt $(\text{OC})_3\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_7\text{-C}_7\text{H}_7\text{-}\eta^6)\text{Mo}(\text{CO})_3$ ^{4e,10)}, das sich IR-spektroskopisch nachweisen läßt [$\nu(\text{CO})$ in Nujol: 1985, 1974, 1910, 1862 cm^{-1}], entsteht durch allmähliche Zersetzung von **7b** und **7d** in Lösung.

Bereits aus den IR-Spektren von **1–7** ist durch Vergleich mit den *cis*-Dialkyl-Komplexen $\text{R}_2\text{Os}(\text{CO})_4$ ($\text{R} = \text{Me, Et}$)^{6,11)} die *cis*-Anordnung der beiden Kohlenwasserstoff-Brücken zu entnehmen; diese wird durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Dialkyltetracarbonylruthenium-Komplexe sind unseres Wissens bisher nur als Metallacyklen bekannt¹²⁾.



Das ¹H-NMR-Spektrum von **1** (Experimenteller Teil) ist denen von Cp(ON)(OC)Mo(μ-η²:η¹-C₃H₅)M(CO)₅ (M = Mn, Re)^{4d} sehr ähnlich. Sowohl die ¹H- als auch die ¹³C-NMR-Spektren von **2b, d** (siehe Experimenteller Teil) sprechen dafür, daß [M(CO)₄]²⁻ an das unsubstituierte terminale Kohlenstoff-Atom des Methylbutadien-Liganden addiert wird und in **2a–d** die *exo*-Konformation der Allyl-Liganden wie auch die *syn*-Orientierung der CH₂M-Einheiten in **2b** und **2d** vorliegen. Diese Annahme stützt sich auf Untersuchungen von Fallar an Cp(CO)₂Mo(allyl)-Komplexen¹³.

Die gleiche Regioselektivität haben wir bei der Addition an [Cp(CO)₂Mo(butadien)]⁺ auch für das Nucleophil [Re(CO)₅]⁻ gefunden^{4e}.

Die Addition von organischen Nucleophilen an den koordinierten Thiophen-Liganden wurde von Angelici untersucht¹⁴. Wie bei der Reaktion des Cyanid-Ions an [(OC)₃]Mn[η⁵-thiophen]⁺¹⁵ addiert sich auch [Os(CO)₄]²⁻ an C-2 des Thiophen-Liganden unter Ausbildung eines Allylsulfid-Donors am Mangan-Atom in **5**⁸. Angelici et al. berichteten auch über mehrkernige Komplexe mit η⁴,S-Thiophen-Brücken^{16,17}. Verschiedenartige C₇H₇-verbrückte zweikernige Komplexe sind in der Literatur¹⁸ beschrieben.

Strukturen von **4**, **5**⁸, **6**, **7b** im Kristall

Die Kristallstrukturanalyse der genannten Verbindungen zeigt ein oktaedrisch koordiniertes Osmium-Atom. Die beiden Kohlenwasserstoff-Liganden befinden sich jeweils in *cis*-Stellung. Die Os–C-σ-Bindungslängen betragen im Mittel 225 pm; sie sind damit ähnlich lang wie in *cis*-(OC)₄Os(CH₂-C₆F₅)₂¹⁹. Die σ-Metall-gebundenen Kohlenstoffatome in **3**, **4** und **5** sind stereogen. In den untersuchten Kristallen von **4** und **5**⁸ weisen die beiden an das Osmium-Atom gebundenen Kohlenstoff-Atome die gleiche Konfiguration auf. Der Erwartung entsprechend wird in allen vier Komplexen die *exo*-Stellung des Os(CO)₄-Fragments an den Ringliganden gefunden. Durch MO-Berechnungen²⁰ wurde die stereospezifische *exo*-Addition eines Nucleophils an (η⁷-C₇H₇)M(CO)₃⁺ (M = Cr, Mo, W) erklärt. Die Bindungslängen und -winkel der (η⁴-C₇H₇)Fe(CO)₃- (**4**), (η⁵-C₆H₆)Mn(CO)₃- (**6**) und (η⁶-C₇H₇)Mo(CO)₃- (**7b**) Fragmente stimmen gut mit denen in [(η⁴-C₇H₇)Fe(CO)₃]₂¹, (OC)₅Re(μ-η¹:η⁵-C₆H₆)Mn(CO)₃^{4g}, (OC)₅Re(η¹-C₇H₇)²¹ bzw. (OC)₅Re(μ-η¹:η⁶-C₇H₇)Mo(CO)₃^{4e} überein. In den Kohlenwasserstoff-Ringen werden für die Atome C6–C7–C10–C11 (**4**) (Abb. 1), S1–C11–C12–C13 (**5**)⁸ C5–C6–C7–C8–C9 (**6**) (Abb. 2), C11–C12–C13–C14–C15–C16 (**7b**) (Abb. 3) Interplanarwinkel zum jeweils anderen Ringsystem von 90.9° (**4**), 100.5° (**5**)⁸, 72.5° (**6**) bzw. 77° (**7b**) gefunden. In **5** wird so eine zu starke räumliche Annäherung des freien Elektronenpaares am Schwefelatom an die Carbonyl-Liganden am Os-Atom vermieden.

¹H-NMR-spektroskopische Charakterisierung von **6**

Interessanterweise zeigt **6** in Lösung – wie auch die zweikernige Verbindung (OC)₅Re–μ-(η¹:η⁵-C₆H₆)Mn(CO)₃^{4g} – fluktuierendes Verhalten. Im ¹H-NMR-Spektrum ([D₈]Toluol) sind bei –70°C die für das starre Cyclohexadienyl-Gerüst zu erwartenden vier Signalgruppen des ABB'CC'D-Spinsystems zu erkennen, während bei +40°C nur ein einziges Signal gefunden wird; die Koaleszenztemperatur liegt bei –14°C.

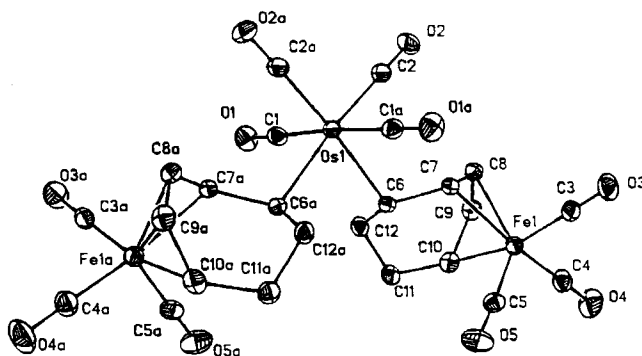


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Os–C(6) 225.3(3), C(6)–C(12) 152.0(4), C(11)–C(12) 152.3(5), C(10)–C(11) 151.4(5), C(9)–C(10) 142.3(5), C(8)–C(9) 140.7(5), C(7)–C(8) 142.8(5), C(6)–C(7) 151.0(5), Fe(1)–C(7) 215.9(3), Fe(1)–C(8) 205.3(3), Fe(1)–C(9) 204.8(3), Fe(1)–C(10) 210.6(3); C(6)–Os–C(6a) 83.2(2), C(6)–Os–C(2) 89.6(1), C(1)–Os–C(1a) 175.7(2)

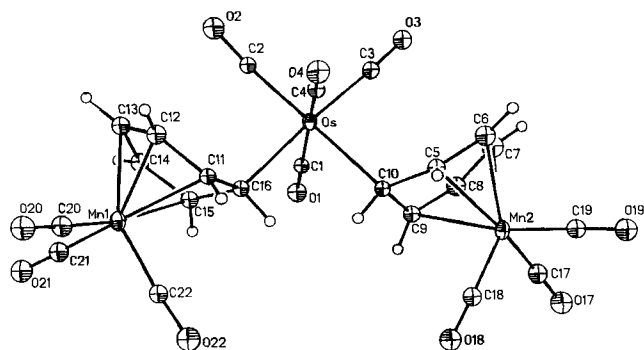


Abb. 2. Struktur von **6** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Os–C10 225(1), Mn2–C7 211(2), C5–C6 142(2), C7–C8 140(2), Mn2–C5 226(1), Mn2–C8 212(1), C5–C10 150(2), C8–C9 137(2), Mn2–C6 217(2), Mn2–C9 226(1), C6–C7 141(2), C9–C10 149(2); C10–Os–C16 87.7(4), Os–C10–C9 117.2(8), C5–C6–C7 117(1), C7–C8–C9 121(2), C5–C10–C9 103(1), Os–C10–C5 116.6(8), C6–C5–C10 121(1), C6–C7–C8 119(2), C8–C9–C10 121(1)

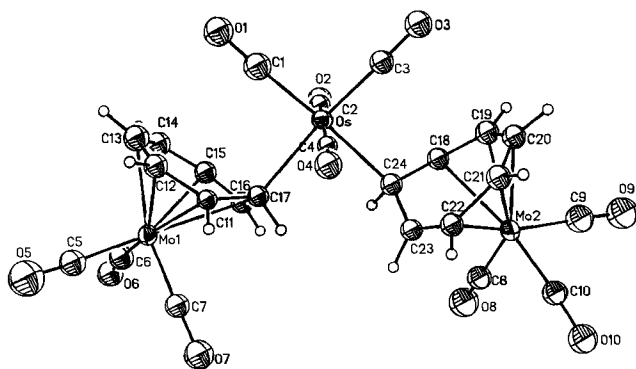


Abb. 3. Struktur von **7b** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Os–C17 225(2), Mo1–C12 236(2), Mo1–C15 231(2), Mo1–C13 235(2), Mo1–C16 243(2), Mo1–C11 248(2), Mo–C14 229(2); C17–Os–C24 85.2(7), Os–C17–C16 115(1), Os–C17–C11 115(1)

In einer Reihe von Untersuchungen von Cyclohexadienyl-Komplexen $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{X})\text{M}(\text{CO})_3$ wurden die durch Wanderung des σ -gebundenen organischen Substituenten X verursachten Austauschprozesse untersucht. Obwohl bei monometallischen Mangan-Komplexen mit Cyan- bzw. Alkylsubstituierten η^5 -Cyclohexadienyl-Liganden Cyanid-²²⁾ bzw. *endo*-Hydrid-Wanderung²³⁾ anhand der sich bildenden Isomeren nachgewiesen werden konnte, ließ sich das dynamische Verhalten wegen Zersetzung bei höheren Temperaturen zunächst nicht belegen. NMR-spektroskopisch läßt sich das fluktuierende Verhalten einerseits durch die Methode des Spin-Saturation-Transfer (SST)²⁴⁾, andererseits durch Linienformanalyse der koaleszenzverbreiterten Spektren²⁵⁾ nachweisen. Brookhart beschrieb erstmals die Anwendung beider Methoden zur Untersuchung des dynamischen Verhaltens in η^3 -Cyclohexenyl-²⁶⁾ sowie η^5 -Cyclohexadienyl-Mangantricarbonylkomplexen²⁷⁾.

Sowohl durch klassische kinetische wie auch durch NMR-spektroskopische Methoden konnten insbesondere Pauson und Brookhart die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger für

Tab. 1. Aktivierungsparameter für die Fluktuation von η^5 -Cyclohexadienyl-Metallkomplexen

$(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{X})$ X	ML_3	ΔG^\ddagger
H	$\text{ReH}_2(\text{PPh}_3)_2$	56 ²⁸⁾
H	$\text{Mn}(\text{CO})\text{L}_2^{\text{a)}$	43.1 ²⁹⁾
H	$\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}^{\text{a)}$	41.0 ²⁹⁾
H	$\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}^{\text{a)}$	50.6 ²⁹⁾
H	$\text{Ru}(\text{CO})\text{L}_2^{\text{a)}$	53.5 ²⁹⁾
H	$\text{Fe}(\text{CO})_3^+$	44.7 ³⁰⁾
OMe	$\text{Fe}(\text{CO})_3^+$	52.7 ²⁷⁾
Me	$\text{Mn}(\text{CO})_3$	34.7 ²⁷⁾
$(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Os}(\text{CO})_4$	$\text{Mn}(\text{CO})_3$	49.0

^{a)} L = cycl. Phosphit.

Verbindungen des Typs $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{X})\text{Mn}(\text{CO})_3$ bestimmen (Tab. 1).

Für die H-Wanderung am Cyclohexadienyl-Liganden werden in der Literatur drei Mechanismen vorgeschlagen: a) Werner und Werner³¹⁾ postulieren für den Spezialfall der Hydrido-Cyclohexadienyl-Komplexe die Wanderung eines Hydridliganden an den Ring unter Ausbildung einer Cyclohexadien-Zwischenstufe. b) Pauson et al.^{32,33)} favorisieren eine 1,5-Verschiebung des *exo*-Cyclohexadienylsubstituenten. c) Brookhart und Mitarbeiter^{23,26)} beschreiben eine Übernahme des *endo*-Wasserstoffatoms durch das Metall unter Ausbildung einer η^4 -Aren-Zwischenstufe (Insertion des Metalls in die C–H-Bindung).

Aus den bei -70°C aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren wurden die in Tab. 2 angegebenen Daten erhalten; die erhaltenen Werte konnten durch Simulation mit Hilfe des Programms DAVIN 2³⁴⁾ bestätigt werden.

Zur kinetischen Charakterisierung von entarteten Prozessen, die im thermodynamischen Gleichgewicht ablaufen, wurde von Binsch die Methode der „dynamischen NMR- oder DNMR-Spektroskopie“³⁵⁾ vorgeschlagen; diese Bezeichnung wurde mit dem Erscheinen der Monographie²⁵⁾ festgeschrieben. Es ist eine Reihe von Computerprogrammen³⁶⁾ verfügbar, die für zunehmend große Spinsysteme die Bestimmung der Aktivierungsparameter ermöglichen. Zur Aufklärung der Fluktuation von **6** wurde das Programm EXNMR³⁷⁾ auf das vorliegende Spinsystem erweitert und leicht modifiziert.

Folgerungen für den Mechanismus der Fluktuation bei **6**

Die Spektrensimulation erfolgte durch optischen Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Spektren im Temperaturintervall zwischen -70 und $+60^\circ\text{C}$ (schrittweise 5 bzw. 2°C) und anschließende Parameteroptimierung zum Spektrenfitting. Die rechnerische Bestimmung von Aktivierungsenthalpie und -entropie erfolgte in der in der Literatur angegebenen Weise³⁸⁾.

Die Größenordnung der erhaltenen Aktivierungsparameter stimmt mit den in Tab. 1 angegebenen Werten für $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{X})\text{ML}_3$ -Komplexe gut überein. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, kann die Fluktuation von **6** im wesentlichen auf 1,2-Shifts zurückgeführt werden; bei Raumtemperatur trägt der Random-Shift-Mechanismus zu weniger als 1% zu der Umlagerung bei.

Als Übergangszustand der Fluktuation erscheint uns die zweifach benzolverbrückte Struktur $[(\text{CO})_3\text{Mn}^-(\mu\text{-}\eta^4\text{-}\eta^2\text{-})$

Tab. 2. Berechnete Aktivierungsparameter von **6**

	Optimiert ^{a)}	Berechnet für Random-Shift ^{b)}	Berechnet für 1,2-Shift ^{c)}
ΔG^\ddagger (kJ/mol)	49.0(0.8)	54.9(0.3)	51.1(0.3)
ΔH^\ddagger (kJ/mol)	43.4(0.6)	35.8(2)	44.6(0.8)
ΔS^\ddagger (J/mol K)	-18.72(4)	-64(8)	-22(6)

^{a)} Die Werte wurden durch Variation der Parameter im simulierten Spektrum erhalten; die Optimierung erfolgte bis zur vollständigen optischen Übereinstimmung des simulierten mit dem gemessenen Spektrum. — ^{b)} Die Parameter wurden wie bei a) optimiert, jedoch unter der einschränkenden Annahme, daß nur Random-Shifts, nicht aber orbitalsymmetriekontrollierte [1,*n*]-Shifts auftreten dürfen. — ^{c)} Die Parameter wurden wie bei a) optimiert, jedoch unter der einschränkenden Annahme, daß nur [1,2]-Shifts, nicht aber andere orbitalsymmetrie- oder ladungskontrollierte Verschiebungen auftreten dürfen.

$C_6H_6)_2Os^{2+}(CO)_4$ mit je 18 Valenzelektronen an den Metallzentren wahrscheinlich; die bemerkenswert hohe Aktivierungsentropie der Fluktuation spricht für einen polaren Übergangszustand. Hervorzuheben ist, daß trotz der sehr ähnlichen Aktivierungsparameter im System $(\eta^5-C_6H_6X)Mn(CO)_3$ für X = H (Tab. 1) und für X = $Os(CO)_4(\eta^5-C_6H_6)Mn(CO)_3$ nicht auf den gleichen mechanistischen Ablauf der Fluktuation geschlossen werden kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie (Doktorandenstipendium an T. V.) gilt unser herzlichster Dank für großzügige Förderung. Herrn Professor G. Huttner, Heidelberg, danken wir für wertvolle Diskussionen.

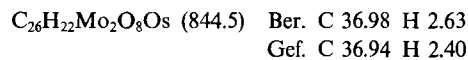
Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden in Schlenkrohren unter Argon mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. — FT-IR: Nicolet 5 ZDX. — NMR: Jeol FX 90 Q, GSX 270, EX 400 (Tiefemperaturmessungen).

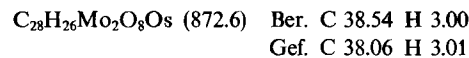
$[Cp(ON)(OC)Mo(\mu-\eta^2-\eta^1-C_3H_5)]_2Os(CO)_4$ (**1**): Zu einer Lösung von 75 mg (0.22 mmol) $Na_2[Os(CO)_4]^{6-}$ in 7 ml THF werden bei -78 °C 157 mg (0.43 mmol) $[Cp(ON)(OC)Mo(C_3H_5)]BF_4^{39)}$ gegeben. Es wird 1 h bei dieser Temp. gerührt, dann auf -30 °C erwärmt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der orangefarbene Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen und an Al_2O_3 [Woelm, sauer (anionotrop), Akt.-Stufe 1] chromatographiert. Hierbei wird eine zitronengelbe, klare Lösung erhalten, aus der **1** durch rasches Entfernen des CH_2Cl_2 bei -20 °C und anschließendes Trocknen i. Vak. spektroskopisch rein als orangegelbes Öl erhalten wird. — IR (Pentan): $\tilde{\nu} = 2132$ w, 2065 s, 2044 vs, 2032 vs, 1973 m, 1962 m (CO); 1649 cm^{-1} vs (NO). — ¹H-NMR (270 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 5.55$ (s, 5H, Cp), 4.29 (m, 1H, 3-H), 2.50 (dd, 1H, 5-H), 2.23 (m, 2H, 1-, 2-H), 0.87 (t, 1H, 4-H). — ¹³C-NMR (67.94 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 235.4$ (MoCO), 179.0 ($OsCO_{ax}$), 170.7 ($OsCO_{eq}$), 96.1 (Cp), 8.3 (CH_2 -Os). (Die olefinischen Kohlenstoff-Atome sind nicht nachweisbar.) — Wegen der extremen Zersetzlichkeit des erhaltenen Öls war auch nach säulenchromatographischer Reinigung keine befriedigende mikroanalytische Charakterisierung von **1** möglich.

$[Cp(OC)_2Mo(\mu-\eta^3-\eta^1-C_4H_6)]_2Os(CO)_4$ (**2a**): Eine Suspension von 90 mg (0.26 mmol) $Na_2[Os(CO)_4]^{6-}$ in 5 ml THF wird bei -78 °C mit $[Cp(OC)_2Mo(\eta^4-C_4H_6)]BF_4^{40)}$ (185 mg, 0.51 mmol) versetzt. Es wird 1 h gerührt, dann das Reaktionsgemisch auf -25 °C erwärmt und bis zur Trockne eingengt. Der grünbraune Rück-

stand wird mit wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und in eine mit saurem Al_2O_3 (siehe **1**) gefüllte Chromatographiesäule übergeführt. Die intensiv gelbe Hauptfraktion wird schnell bis zur Trockne eingengt und anschließend i. Vak. getrocknet. Ausb. 115 mg (53%), Zers. ab 80 °C. — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2125$ m, 2042 vs, 2010 s [$Os(CO)_4$]; 1935 vs, 1852 s, cm^{-1} [$Mo(CO)$]. — ¹H-NMR (90 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 5.22$ (s, 5H, Cp), 4.90 (m, 1H), 3.91 (m, 1H), 2.79 (ddd, 1H), 1.79 (ddd, 1H), 1.55 (dm, 1H), 0.20 (tm, 1H). — ¹³C-NMR (67.94 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 170.6$ ($OsCO$), 91.5 (Cp), 79.7, 79.5, 63.5, 33.1 ($OsCH_2$).



$[Cp(OC)_2Mo(\mu-\eta^3-\eta^1-C_3H_5)]_2Os(CO)_4$ (**2b**): 114 mg (0.31 mmol) $[Cp(OC)_2Mo(\eta^4-C_5H_9)]BF_4^{40)}$ werden unter Rühren bei -78 °C zu einer Suspension von 55 mg (0.16 mmol) $Na_2[Os(CO)_4]^{6-}$ in 5 ml THF gegeben. Innerhalb von 1 h läßt man auf -30 °C erwärmen und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Den dunkelgrünen Rückstand schlämmt man mit möglichst wenig CH_2Cl_2 auf und führt eine Säulenchromatographie mit saurem Al_2O_3 (siehe **1**) als stationärer Phase durch. **2b** wird als intensiv gelbes Eluat von der Säule gewaschen. Einengen der Lösung i. Vak. bis zur Trockne und anschließende Trocknung i. Vak. führen zu einem zitronengelben Pulver. Ausb. 59 mg (43%), Zers. ab 73 °C. — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2123$ m, 2040 vs, 2008 s [$Os(CO)_4$]; 1931 vs, 1847 vs, cm^{-1} [$Mo(CO)$]. — ¹H-NMR (90 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 5.25$ (s, 5H, Cp), 4.43 (m, 1H), 3.88 (dd, 1H), 2.30 (m, br, 1H), 1.82 (d, 3H, Me), 1.80 (m, 1H), 0.22 (dt, 1H). — ¹³C-NMR (67.94 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 206.5$ ($MoCO$), 179.4 ($OsCO_{ax}$), 170.8 ($OsCO_{eq}$), 92.3 (Cp), 69.5, 66.5, 58.7, 30.8 ($OsCH_2$), 20.9 (Me).



$[Cp(OC)_2Mo(\mu-\eta^3-\eta^1-C_4H_6)]_2Ru(CO)_4$ (**2c**): Eine Suspension von 35 mg (0.14 mmol) $Na_2[Ru(CO)_4]^{7-}$ in 5 ml THF wird auf -75 °C gekühlt, und 97 mg (0.27 mmol) $[Cp(OC)_2Mo(\eta^4-C_4H_6)]BF_4^{40)}$ werden zugegeben. Es wird 1 h gerührt, dann auf -30 °C erwärmt und durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ein klebriger brauner Rückstand erhalten. Rühren mit zweimal je 10 ml Pentan (zunächst bei -40 °C, dann bei Raumtemp.) führt zu einem beigefarbenen Pulver, aus dem mit 10 ml CH_2Cl_2 bei -40 °C der Komplex **2b** herausgelöst wird. Tiefemperaturzentrifugation, Einengen der orangefarbenen Lösung bei -20 °C und Rühren des gut getrockneten Rückstandes mit 10 ml Pentan (1 h bei Raumtemp.) liefern den beigefarbenen Komplex, der 2 h i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 70 mg (69%). — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2119$ w, 2052 vs, 2042 s [$Ru(CO)_4$]; 2024 m, 1936 vs, 1852 vs, cm^{-1} [$Mo(CO)$]. — ¹H-NMR (90 MHz, CD_2Cl_2 , -40 °C): $\delta = 5.21$ (s, 5H, Cp), 4.85 (m, 1H), 3.92 (dt, 1H), 2.72 (dm, 1H), 1.55 (m, 2H), 0.04 (tm, 1H). — ¹³C-NMR-Spektren können wegen rascher Zersetzung nicht erhalten werden.

$[Cp(OC)_2Mo(\mu-\eta^3-\eta^1-C_5H_8)]_2Ru(CO)_4$ (**2d**): Bei Zugabe von 129 mg (0.35 mmol) $[Cp(OC)_2Mo(\eta^4-C_5H_9)]BF_4^{40)}$ zu einer Suspension von 45 mg (0.17 mmol) $Na_2[Ru(CO)_4]^{7-}$ in 5 ml THF bei -70 °C entsteht eine dunkelgrüne Reaktionsmischung, die beim Erwärmen auf -40 °C eine moosgrüne Färbung annimmt. Entfernen des Lösungsmittels bei -30 °C und Pentanbehandlung (zweimal 10 ml, zunächst bei -40 °C, dann bei Raumtemp.) führen zu einem pulvrigen Rohprodukt. Die folgenden Operationen müssen bei Temperaturen unterhalb -30 °C durchgeführt werden: Das Rohprodukt wird in 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, nach Zentrifugieren die orangefarbene Lösung vom dunkelgrünen Rückstand abpipettiert und bis zur Trockne eingengt. Waschen mit Pentan und Trocknen i. Vak. liefern ein beigebraunes Pulver. Ausb. 65 mg (47%). — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2112$ w, 2048 m, 2022 m [$Ru(CO)_4$];

1944 s, 1872 s, cm^{-1} [$\text{Mo}(\text{CO})$]. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2 , -40°C): $\delta = 5.22$ (s, 5H, Cp), 4.33 (m, 1H), 3.86 (dd, 1H), 2.28 (m, br, 1H), 1.75 (d, 3H, Me), 1.71 (m, 1H), 0.07 (dt, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren können wegen rascher Zersetzung nicht erhalten werden.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{Mo}_2\text{O}_8\text{Ru}$ (783.5) Ber. C 42.93 H 3.35
Gef. C 40.58 H 3.40

$[(\text{OC})_3\text{Fe}(\mu\text{-}\eta^4\text{-}\eta^1\text{-}\text{C}_6\text{H}_7)]_2\text{Os}(\text{CO})_4$ (3): Zu einer Suspension von 40 mg (0.115 mmol) $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]^{6-}$ in 6 ml THF werden bei -70°C 70 mg (0.23 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4^{41}$ gegeben. Nach 1 h wird auf -30°C erwärmt und bei dieser Temp. das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Den gut getrockneten öligen Rückstand nimmt man mit 10 ml CH_2Cl_2 bei Raumtemp. auf, zentrifugiert vom ungelösten NaBF_4 ab und engt die gelbe Lösung bis zur Trockne ein. 3 wird als dunkelgelbes Öl erhalten, das 2 h bei Raumtemp. i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 60 mg (71%). — IR (Pentan): $\tilde{\nu} = 2122$ w, 2046 vs, 2039 vs, sh, 2013 s, 1976 vs, br, cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2 , -50°C): $\delta = 5.3$ (m, 1H), 5.17 (m, 1H), 4.29 (m, 1H), 3.40 (m, 1H), 2.54–1.94 (m, 3H). [Einige Resonanzen werden vom CHDCl_2 -Signal ($\delta = 5.33$) überdeckt]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (22.65 MHz, CD_2Cl_2 , -50°C): $\delta = 212.9$ (FeCO), 178.4 (OsCO_{ax}), 169.9 (OsCO_{aq}).

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{O}_{10}\text{Os}$ (740.2) Ber. C 35.70 H 1.91
Gef. C 34.78 H 1.94

$[(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu\text{-}\eta^4\text{-}\eta^1\text{-}\text{C}_7\text{H}_9)]_2\text{Os}(\text{CO})_4$ (4): Zu einer beigefarbenen Suspension von 70 mg (0.20 mmol) $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]^{6-}$ in 15 ml THF werden bei -78°C unter Rühren 121 mg (0.38 mmol) $[(\text{C}_7\text{H}_9)\text{BF}_4]^{42}$ gegeben. Nach langsamem Erwärmen der Reaktionsmischung auf -20°C wird 2 h bei dieser Temp. gerührt. Es wird auf Raumtemp. aufgetaut und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird dreimal mit je 20 ml Pentan extrahiert. Durch Einengen der vereinigten Pentanlösungen auf wenige ml fällt 4 als gelbes Pulver an. Es wird auf -78°C abgekühlt, das überstehende Pentan dekantiert, und 2 h i. Vak. getrocknet. Man erhält 4 als gelbes Pulver. Ausb. 69 mg (47%). — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2125$ m, 2056 m, 2039 s, 2014 m, 1968 vs, 1960 sh, 1953 sh, cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.77$ (m, 4H, 5-, 5'-H, 6-, 6'-H), 4.01 (m, 2H, 1-, 1'-H), 2.74 (m, 2H, 7-, 7'-H), 2.30 (m, 2H, 4-, 4'-H), 1.75 (m, 8H, 3-, 3'-H, 2-, 2'-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren können wegen rascher Zersetzung nicht erhalten werden.

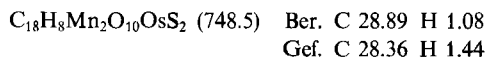
$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Fe}_2\text{OsO}_{10}$ (768.3) Ber. C 37.52 H 2.36
Gef. C 37.91 H 2.26

$[(\text{CO})_3\text{Mn}(\mu\text{-}\eta^4\text{-}\eta^1\text{-}\text{C}_4\text{H}_4\text{S})]_2\text{Os}(\text{CO})_4$ (5): 80 mg (0.23 mmol) $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]^{6-}$ werden bei -70°C in 7 ml THF suspendiert und unter Rühren 171 mg (0.46 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{S})\text{Mn}(\text{CO})_3]\text{SO}_3\text{CF}_3^{43}$ zugegeben. Nach Erwärmen auf -40°C innerhalb von 3 h wird eine klare orangefarbene Lösung erhalten, die bei -30°C i. Vak.

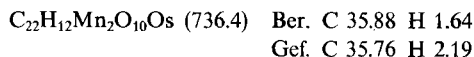
Tab. 3. Daten zu den Röntgenstrukturanalysen von 4, 6 und 7b⁴⁶⁾

	4	6	7b
Kristall-Parameter			
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Fe}_2\text{O}_{10}\text{Os}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{Mn}_2\text{O}_{10}\text{Os}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{Mo}_2\text{O}_{10}\text{OsC}_7\text{H}_8$
Formelgewicht, a.m.u.	768.3	736.4	936.6
Kristalldimensionen, mm	0.20·0.27·0.53	0.3·0.1·0.2	0.2·0.2·0.5
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /n	C2/c
Int. Tab. Nr.	15	14	15
a, pm	1973.3 (4)	735.5 (4)	2294 (2)
b, pm	897.6 (2)	2649 (1)	1270 (1)
c, pm	1506.0 (4)	1206.0 (7)	2261 (2)
α , grad	90	90	90
β , grad	102.40 (2)	96.75 (4)	107.74 (6)
γ , grad	90	90	90
V, nm ³	2.6055	2.333 (2)	6.277 (8)
Z	4	4	8
ρ (ber.), g cm ⁻³	1.96	2.10	1.98
μ (MoK α), cm ⁻¹	60.2	65.2	44.8
min./max. Transmission	88.91 % / 99.93 %	0.075 / 0.098	0.14 / 0.17
Meßparameter			
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4	Nicolet-R3	Nicolet-R3
Temp., K	295	268	268
2 θ -Bereich, °	4 - 46	4 - 50	4 - 50
Scan-Geschwindigkeit, °/min	max. 30	6 - 30	8 - 30
Scan-Breite/Untergrund, grad	0.90+0.35tan θ	1.4/0.5	1.8 / 0.5
Gemessene Reflexe	3792	7624	6231
Symmetrieunabhängige Reflexe	1810	4069	4629
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	1765	3129	3301
Strukturanalyse und Verfeinerung			
Programme	SHELXS 86	SHELXTL-PLUS	SHELXTL-PLUS
Absorptionskorrektur	SHELXTL-PLUS empirisch	SHELXTL-PLUS empirisch	SHELXTL-PLUS empirisch
verfeinerte Parameter	186	156	180
Nicht-H-Atome	anisotrop	anisotrop	anisotrop
H-Atome	geom. positioniert	geom. positioniert	geom. positioniert
R	0.014	0.059	0.084
R _w	0.012	0.058	0.085
Restelektronendichte, e 10 ⁻⁶ pm ⁻³	0.24/-0.22	1.60/-1.71	1.27 / -1.13

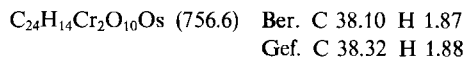
bis zur Trockne eingengt wird. Die Aufarbeitung erfolgt mit Pentan/Benzol (6:1) bei Raumtemp. Viermalige Extraktion mit jeweils 10 ml des Gemisches und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. führen zu dem orangegelben Komplex **5**. Da dieser teilweise ölig vorliegt, wird noch 3 h mit Pentan bei -70°C gerührt, das Lösungsmittel bei -30°C i. Vak. entfernt und das jetzt pulverige Produkt i. Vak. getrocknet. Ausb. 85 mg (49%), Zers. ab 99°C . — IR (Pentan): $\tilde{\nu} = 2138$ w, 2070 m, 2053 vs, 2044 m, 2022 m, sh, 2015 vs, 2005 vw, 1940 s, 1926 s, cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.08$ (br, 1H, 4-H), 5.05 (br, 1H, 4-H), 4.71 (br, 2H, 3-H), 3.86 (br, 1H, 1-H), 3.79 (br, 1H, 1-H), 2.92 (br, 1H, 2-H), 2.86 (br, 1H, 2-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (67.94 MHz, C_6D_6): $\delta = 174.6$ (OsCO_{ax}); 168.5 (OsCO_{aq}); 88.9, 88.7 (C-3); 69.3, 69.2 (C-2); 68.9, 68.8 (C-4); 49.1, 48.6 (C-1).



$[(\text{OC})_3\text{Mn}(\mu\text{-}\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_6\text{H}_6)]_2\text{Os}(\text{CO})_4$ (**6**): Zu einer auf -70°C gekühlten Suspension von 85 mg (0.24 mmol) $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]^{6-}$ in 6 ml THF werden unter Rühren 177 mg (0.49 mmol) $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Mn}(\text{CO})_3]\text{PF}_6^{44)}$ gegeben. Das gelbe Reaktionsgemisch wird nach 1 h bei -30°C vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand 15 min bei 0°C i. Vak. getrocknet. Durch Behandeln des braunen Rohproduktes mit Pentan/Toluol (3:1, dreimal 10 ml, Raumtemp.) und Kühlen der Lösung auf -30°C werden orangegelbe Kristallnadeln erhalten, die 3 h bei Raumtemp. i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 144 mg (40%), Zers. ab 55°C unter Schwarzfärbung. — IR (C_6H_6): $\tilde{\nu} = 2113$ w, 2067 vw, 2040 s [$\text{Os}(\text{CO})_4$]; 2030 s, 2013 vs, 2006 vs, 1930 vs, cm^{-1} [$\text{Mn}(\text{CO})$]. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -72°C): $\delta = 3.70$ (t, 1H, 1-H, $J = 6.3, 1.1, 0.2$ Hz, 2-, 6-H, 3-, 5-H, 4-H), 2.84 (dd, 2H, 2-, 3-H, $J = 5.4, 0.3$ Hz, 3-, 5-H, 4-H), 3.40 (dd, 2H, 3-, 5-H, $J = 5.0$ Hz, 4-H), 5.02 (t, 1H, 4-H). — Wegen des fluktuierenden Verhaltens von **6** kann ein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei Raumtemp. nicht erhalten werden.



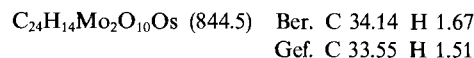
$[(\text{OC})_3\text{Cr}(\mu\text{-}\eta^6\text{-}\eta^1\text{-C}_7\text{H}_7)]_2\text{Os}(\text{CO})_4$ (**7a**): Eine Suspension von 50 mg (0.14 mmol) $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]^{6-}$ in 5 ml THF wird auf -78°C abgekühlt. Nach Zugabe von 90 mg (0.29 mmol) $[(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Cr}(\text{CO})_3]\text{-BF}_4^{45)}$ wird so lange gerührt, bis sich die Suspension dunkelrot färbt (etwa 1 h). Sodann wird auf -30°C erwärmt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der zähe rotbraune Rückstand wird mit wenig CH_2Cl_2 aufgenommen, und vom Ungelösten wird abzentrifugiert; die erhaltene Lösung wird auf -30°C gekühlt, nach 12 h kristallisieren rote Nadeln aus, die nach Abpipettieren der überstehenden Lösung i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 95 mg (87%), Zers. ab 120°C . — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2122$ w, 2040 s, 2018 m [$\text{Os}(\text{CO})_4$]; 1970 vs, 1905 vs, 1868 s, cm^{-1} [$\text{Cr}(\text{CO})$]. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.32$ (m, 4H, 4-H), 4.35 (m, 4H, 3-H), 3.98 (m, 4H, 2-H), 3.45 (t, 2H, 1-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (67.94 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 176.5$ (OsCO_{ax}), 169.1 (OsCO_{aq}), 99.5, 99.3, 79.6 (C-2), 14.1 (C-1). (Das CrCO -Signal ist nicht beobachtbar.)



$[(\text{OC})_3\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^6\text{-}\eta^1\text{-C}_7\text{H}_7)]_2\text{Os}(\text{CO})_4$ (**7b**): Zu einer beigefarbenen Suspension von 90 mg (0.26 mmol) $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]^{6-}$ in 5 ml THF werden bei -70°C unter Rühren 185 mg (0.52 mmol) $[(\text{C}_7\text{H}_7)\text{-Mo}(\text{CO})_3]\text{BF}_4^{45)}$ gegeben. Es wird 1 h bei dieser Temp. gerührt, dann das Lösungsmittel i. Vak. bei -25°C von der roten Suspension entfernt, der Rückstand mit 10 ml Pentan gewaschen und **7b** mit 10 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Trocknen (4 h) i. Vak. liefern **7b** als rotes Pulver. Ausb. 190 mg (87%), Zers. ab 110°C . — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2121$ w, 2040 s, 2015

B. Niemer, J. Breimair, T. Völkel, B. Wagner, K. Polborn, W. Beck

m [$\text{Os}(\text{CO})_4$]; 1978 vs, 1907 s, 1872 s, cm^{-1} [$\text{Mo}(\text{CO})$]. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.23$ (m, 4H, 4-H), 4.50 (m, 4H, 3-H), 4.26 (m, 4H, 2-H), 3.68 (t, 2H, 1-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (67.94 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 176.7$ (OsCO_{ax}), 169.6 (OsCO_{aq}), 100.9, 97.9, 82.8 (C-2), 18.1 (C-1). (Das MoCO -Signal ist nicht beobachtbar.)



$[(\text{OC})_3\text{Cr}(\mu\text{-}\eta^6\text{-}\eta^1\text{-C}_7\text{H}_7)]_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ (**7c**): 35 mg (0.14 mmol) $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{7-}$ werden in 6 ml THF bei -75°C vorgelegt und mit 85 mg (0.27 mmol) $[(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Cr}(\text{CO})_3]\text{BF}_4^{45)}$ versetzt. Die orange-

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-3}$) von **4**. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U (eq)
Os(1)	10000	920(1)	7500	37(1)
O(1)	9232(1)	1014(3)	5489(2)	71(1)
C(1)	9501(2)	1003(3)	6234(2)	49(1)
O(2)	8945(1)	-1310(2)	7977(2)	73(1)
C(2)	9342(2)	-508(3)	7806(2)	51(1)
Fe(1)	8456(1)	3933(1)	9286(1)	43(1)
C(3)	8752(2)	3030(4)	10352(2)	56(1)
C(4)	7798(2)	4947(4)	9673(2)	63(1)
C(5)	9106(2)	5318(3)	9324(2)	54(1)
O(3)	8951(2)	2435(3)	11019(2)	89(1)
O(4)	7373(1)	5613(3)	9900(2)	100(1)
O(5)	9529(1)	6180(3)	9329(2)	86(1)
C(6)	9355(1)	2795(3)	7867(2)	38(1)
C(7)	9022(1)	2358(3)	8645(2)	40(1)
C(8)	8308(2)	1973(3)	8567(2)	49(1)
C(9)	7786(2)	2998(4)	8199(2)	55(1)
C(10)	7972(1)	4441(3)	7936(2)	51(1)
C(11)	8423(2)	4738(3)	7259(2)	55(1)
C(12)	8834(2)	3396(3)	7054(2)	51(1)

Tab. 5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-3}$) von **6**. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U (eq)
Os(1)	1227(1)	960(1)	1768(1)	29(1)
C(1)	2349(17)	863(5)	399(10)	30(3)
O(1)	3101(14)	807(4)	-355(9)	50(3)
C(2)	-682(18)	465(5)	1384(10)	33(3)
O(2)	-1934(15)	193(4)	1131(9)	59(3)
C(3)	-368(18)	1517(5)	1166(11)	37(3)
O(3)	-1351(13)	1817(4)	788(8)	47(2)
C(4)	635(17)	1029(5)	3292(10)	32(3)
O(4)	375(14)	1045(4)	4220(9)	54(3)
Mn(2)	4932(3)	2508(1)	2202(2)	34(1)
C(5)	3038(18)	1960(5)	2933(11)	34(3)
C(6)	2100(20)	2397(6)	2485(12)	47(4)
C(7)	2248(23)	2516(7)	1357(14)	60(4)
C(8)	3345(20)	2211(6)	764(13)	47(4)
C(9)	4188(18)	1791(5)	1237(11)	36(3)
C(10)	3459(16)	1530(5)	2189(10)	28(3)
C(11)	6277(19)	2844(6)	1328(12)	46(4)
O(17)	7217(16)	3077(5)	771(9)	64(3)
C(18)	6870(19)	2190(5)	2947(11)	39(3)
O(18)	8082(14)	1972(4)	3421(8)	49(3)
C(19)	5075(19)	3048(5)	3110(11)	40(3)
O(19)	5220(14)	3396(4)	3676(9)	54(3)
Mn(1)	4102(3)	-633(1)	3122(2)	35(1)
C(11)	2996(16)	127(5)	3538(10)	28(3)
C(12)	1725(19)	-258(5)	3618(12)	40(3)
C(13)	1224(18)	-587(5)	2664(11)	38(3)
C(14)	2169(18)	-496(5)	1728(11)	39(3)
C(15)	3406(18)	-93(5)	1696(11)	36(3)
C(16)	3242(17)	360(5)	2435(10)	31(3)
C(20)	4282(20)	-997(6)	4378(12)	44(3)
O(20)	4361(14)	-1231(4)	5199(9)	57(3)
C(21)	4851(20)	-1184(6)	2414(12)	44(3)
O(21)	5324(15)	-1542(4)	1959(9)	59(3)
C(22)	6280(19)	-324(5)	3402(11)	36(3)
O(22)	7634(15)	-104(4)	3602(9)	58(3)

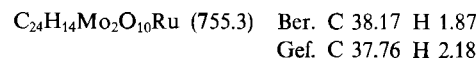
Tab. 6. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **7b**. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Os(1)	3391(1)	4032(1)	958(1)	51(1)
C(1)	2621(12)	4694(21)	783(12)	87(7)
O(1)	2152(9)	5076(15)	685(8)	102(5)
C(2)	3143(10)	2943(18)	1401(10)	66(6)
O(2)	2993(7)	2280(13)	1653(7)	80(4)
C(3)	3172(9)	3267(16)	212(9)	60(5)
O(3)	3031(7)	2797(13)	-254(8)	86(5)
C(4)	3744(8)	5115(15)	607(8)	49(5)
O(4)	3972(7)	5809(12)	412(7)	77(4)
Mo(1)	3519(1)	6055(2)	2891(1)	57(1)
C(5)	3425(12)	7474(23)	3163(12)	92(8)
O(5)	3361(11)	8301(22)	3341(12)	154(9)
C(6)	3540(12)	5694(20)	3718(13)	85(8)
O(6)	3591(9)	5432(16)	4245(10)	110(6)
C(7)	4370(12)	6269(19)	3139(11)	78(7)
O(7)	4922(10)	6392(17)	3287(9)	116(6)
C(11)	3583(9)	6059(15)	1817(8)	52(5)
C(12)	3030(10)	6497(19)	1845(10)	70(6)
C(13)	2589(12)	5999(19)	2080(11)	83(7)
C(14)	2661(10)	5097(18)	2412(10)	70(6)
C(15)	3130(10)	4407(17)	2565(10)	64(6)
C(16)	3661(10)	4419(16)	2400(9)	63(6)
C(17)	3745(8)	4940(14)	1854(8)	49(5)
Mo(2)	5318(1)	2198(1)	948(1)	58(1)
C(8)	5617(11)	1895(19)	1834(11)	75(7)
O(8)	5771(10)	1723(17)	2361(10)	127(7)
C(9)	5567(13)	817(23)	756(14)	98(9)
O(9)	5736(10)	-31(19)	671(10)	131(7)
C(10)	6113(12)	2498(20)	986(11)	84(7)
O(10)	6642(9)	2779(16)	997(9)	114(6)
C(18)	4292(9)	2105(17)	1036(10)	67(6)
C(19)	4298(9)	1786(18)	465(9)	64(6)
C(20)	4509(9)	2326(16)	32(10)	63(6)
C(21)	4805(9)	3248(17)	113(10)	64(6)
C(22)	4986(10)	3910(16)	648(10)	64(6)
C(23)	4833(9)	3786(15)	1171(9)	59(6)
C(24)	4299(9)	3168(15)	1278(9)	53(5)
C(31)	228(32)	3917(54)	3548(36)	394(52)
C(32)	1314(17)	4544(22)	3383(11)	181(17)
C(33)	1926	4444	3740	157(14)
C(34)	2078	3883	4296	230(24)
C(35)	1620	3422	4496	189(18)
C(36)	1008	3521	4139	156(14)
C(37)	855	4082	3583	294(35)

braune Suspension läßt man langsam auf -30°C erwärmen und entfernt das Lösungsmittel bei dieser Temp. i. Vak. Dcr orangefarbene Rückstand wird 1 h bei -30°C i. Vak. getrocknet und mit 10 ml Pentan zunächst bei tiefer Temp., dann bei Raumtemp. gewaschen. Sodann behandelt man das getrocknete Pulver bei -50°C mit CH_2Cl_2 (auf -50°C vorgekühlt), zentrifugiert das NaBF_4 bei dieser Temp. ab, pipettiert, die überstehende rotbraune Lösung in ein vorgekühltes Schlenkrohr und entfernt das CH_2Cl_2 vollständig bei -30°C i. Vak. Waschen mit 10 ml Pentan bei -50°C und mehrstündiges Trocknen bei -30°C liefern **7c** als IR-spektroskopisch reines, rotbraunes Pulver. Eine befriedigende mikroanalytische Charakterisierung von **7c** war nicht möglich. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2122 \text{ w}, 2061 \text{ m, sh}, 2030 \text{ m} [\text{Ru}(\text{CO})_4]$; 1968 vs, 1897 s, 1873 s, $\text{cm}^{-1} [\text{Cr}(\text{CO})]$. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2 , -43°C): $\delta = 6.31$ (m, 4H, 4-H), 4.34 (m, 4H, 3-H), 4.01 (m, 4H, 2-H), 3.44 (t, 2H, 1-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren können wegen rascher Zersetzung nicht erhalten werden.

$[(\text{OC})_3\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^6\text{-}\eta^1\text{-C}_7\text{H}_7)]_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ (**7d**): Zu einer Suspension von 35 mg (0.14 mmol) $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{CO})_4]$ ⁷⁾ in 7 ml THF werden bei -70°C unter Rühren 97 mg (0.27 mmol) $[(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ ⁴⁾ gegeben. Nach 2stdg. Reaktionszeit, davon 1 h bei -30°C , ist eine rote Suspension entstanden, von der das THF bei -25°C i. Vak. entfernt wird. Anschließend wird mit 10 ml Pentan bei Raumtemp. gewaschen, das Rohprodukt mit 10 ml auf -40°C vorgekühltem CH_2Cl_2 gewaschen und bei -20°C abzentrifugiert. Bei -30°C wird

die rote klare Lösung bis zur Trockne i. Vak. eingengt. Man wäscht 30 min mit 10 ml Pentan bei -20°C , trocknet im Hochvak. (4 h bei -20°C) und erhält den Komplex **7d** analysenrein als rotbraunes Pulver. Ausb. 80 mg (78%). — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2121 \text{ w}, 2064 \text{ m}, 2047 \text{ m} [\text{Ru}(\text{CO})_4]$; 1980 vs, 1895 s, 1871 s, $\text{cm}^{-1} [\text{Mo}(\text{CO})]$. — Wegen der raschen Zersetzung auch bei tiefen Temperaturen ist eine befriedigende NMR-spektroskopische Charakterisierung nicht möglich.



Röntgenstrukturanalysen von **4**, **6** und **7b**⁴⁾: Allgemeine Angaben sind in Tab. 3, Atomkoordinaten in Tab. 4–6 enthalten.

CAS-Registry-Nummern

1: 135525-19-8 / **2a**: 135525-20-1 / **2b**: 135525-22-3 / **2c**: 135525-23-4 / **2d**: 135525-24-5 / **3**: 135560-34-8 / **4**: 135560-35-9 / **5**: 124175-11-7 / **6**: 124175-10-6 / **7a**: 135525-21-2 / **7b**: 124175-12-8 / **7b**· C_7H_8 : 135635-78-8 / **7c**: 135525-25-6 / **7d**: 135525-26-7 / $\text{Na}_2\text{[Os(CO)}_4\text{]}$: 27857-55-2 / $\text{Na}_2\text{[Ru(CO)}_4\text{]}$: 57398-60-4 / $[\text{Cp}(\text{ON})(\text{OC})\text{Mo}(\text{C}_7\text{H}_5)]\text{BF}_4$: 135525-27-8 / $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_6)]\text{BF}_4$: 115203-01-5 / $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]\text{BF}_4$: 120085-20-3 / $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$: 33678-01-2 / $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$: 12212-05-4 / $[(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{S})\text{Mn}(\text{CO})_3]\text{SO}_3\text{CF}_3$: 89689-97-4 / $[(\text{C}_7\text{H}_6)\text{Mn}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$: 38834-51-4 / $[(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Cr}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$: 12170-19-3 / $[(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$: 12170-21-7

¹⁾ XX. Mitteilung: B. Niemer, J. Breimair, B. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.* **124** (1991) 2227, voranstehend.

²⁾ Röntgenstrukturanalyse.

³⁾ ^{3a)} 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; P. Powell in *Reactions of Coordinated Ligands* (P. S. Braterman, Ed.), Bd. 1, S. 965, Plenum Press, New York 1986; A. J. Pearson in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Eds.), Bd. 8, S. 939, Pergamon Press, Oxford 1982. — ^{3b)} L. A. P. Kane-Maguire, R. Kanitz, *J. Organomet. Chem.* **353** (1988) C33; A. J. Pearson, *Metallo-Organic Chemistry*, Wiley, New York 1985; A. J. Birch, I. D. Jenkins in *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis* (H. Alper, Ed.), Bd. 1, S. 1–76, Academic Press, New York 1976; A. J. Pearson in *Advances in Metal-Organic Chemistry* (L. S. Liebeskind, Ed.), Bd. 1, Jai Press, London 1989; H. J. Knölker in *40 Jahre Fonds der Chemischen Industrie 1950–1990*, S. 219, Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt 1990; R. D. Pike, D. A. Sweigart, *Synlett* **1990**, 565. — ^{3c)} S. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos in *Reactions of Coordinated Ligands* (P. S. Braterman, Ed.), Bd. 1, Plenum Press, New York 1986; *Tetrahedron* **34** (1978) 3047.

⁴⁾ ^{4a)} Kurze Übersicht: W. Beck, *Polyhedron* **7** (1988) 2255; W. Beck, B. Niemer, J. Breimair, J. Heidrich, *J. Organomet. Chem.* **372** (1989) 79. — ^{4b)} H.-J. Müller, K. Polborn, M. Steimann, W. Beck, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1901. — ^{4c)} K. Raab, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1466. — ^{4d)} H.-J. Müller, U. Nagel, W. Beck, *Organometallics* **6** (1987) 193. — ^{4e)} H.-J. Müller, U. Nagel, M. Steimann, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1387, 2031. — ^{4f)} R. E. Lehmann, J. K. Kochi, *Organometallics* **10** (1991) 190. — ^{4g)} B. Niemer, M. Steimann, W. Beck, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1767. — ^{4h)} R. C. Bush, R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **323** (1987) C25.

⁵⁾ J. Breimair, B. Niemer, K. Raab, W. Beck, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1059.

⁶⁾ W. J. Carter, J. W. Kelland, S. J. Okrasinski, K. E. Warner, J. R. Norton, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3955; F. L'Éplattenier, C. Pélichet, *Helv. Chim. Acta* **53** (1970) 1091.

⁷⁾ J. D. Cotton, S. A. R. Knox, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 2758.

⁸⁾ Kurzmitteilung: W. Beck, B. Niemer, B. Wagner, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1705.

⁹⁾ R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 711.

- ¹⁰⁾ H.-E. Sasse, G. Hoch, M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **406** (1974) 263; E. W. Abel, M. A. Bennett, R. Burton, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4559; J. D. Munro, P. L. Pauson, *ibid.* **1961**, 3484; H. Adams, N. A. Bailey, D. G. Willett, M. J. Winter, *J. Organomet. Chem.* **333** (1987) 61.
- ¹¹⁾ J. R. Norton, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 139; H. W. Walker, P. C. Ford, *J. Organomet. Chem.* **214** (1981) C43.
- ¹²⁾ E. Lindner, M. Pabel, K. Eichele, *J. Organomet. Chem.* **386** (1990) 187; E. Lindner, R.-M. Jansen, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1403.
- ¹³⁾ J. W. Faller, C.-C. Chen, M. J. Mattina, A. Jakubowski, *J. Organomet. Chem.* **52** (1973) 361.
- ¹⁴⁾ R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* **21** (1988) 387.
- ¹⁵⁾ D. A. Lesch, J. W. Richardson, Jr. R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2901.
- ¹⁶⁾ M.-G. Choi, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8753.
- ¹⁷⁾ J. Chen, R. J. Angelici, *Organometallics* **9** (1990) 879; R. J. Angelici, *Coord. Chem. Rev.* **105** (1990) 61.
- ¹⁸⁾ 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, J. Takats, *J. Organomet. Chem.* **344** (1988) 351; S. T. Astley, J. Takats, *ibid.* **363** (1989) 167; H. Wadepohl, W. Galm, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **101** (1989) 357; **102** (1990) 701; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 345; **29** (1990) 686, und dort zitierte Literatur.
- ¹⁹⁾ G. G. Aleksandrov, G. P. Zol'nikova, I. I. Kritskaya, Yu. T. Struchkov, *Sov. J. Coord. Chem.* **6** (1980) 305.
- ²⁰⁾ D. A. Brown, N. J. Fitzpatrick, M. A. McGinn, Th. H. Taylor, *Organometallics* **5** (1986) 152.
- ²¹⁾ D. M. Heinekey, W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.* **232** (1982) 335.
- ²²⁾ P. J. C. Walker, R. J. Mawby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 622.
- ²³⁾ G. A. M. Munro, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 134; W. Lamanna, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3490.
- ²⁴⁾ S. Forsén, R. A. Hoffman, *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 2892.
- ²⁵⁾ Übersicht: L. M. Jackman, F. A. Cotton, *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York 1975.
- ²⁶⁾ M. Brookhart, W. Lamanna, M. Beth Humphrey, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2117.
- ²⁷⁾ M. Brookhart, A. Lukacs, *Organometallics* **2** (1983) 649.
- ²⁸⁾ D. Baudry, P. Boydell, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 525.
- ²⁹⁾ T. H. Whitesides, R. A. Budnik, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 664.
- ³⁰⁾ L. Harland, G. R. Stephenson, M. J. Whittaker, *J. Organomet. Chem.* **263** (1984) C30.
- ³¹⁾ R. Werner, H. Werner, *Chem. Ber.* **117** (1984) 161.
- ³²⁾ G. A. M. Munro, P. L. Pauson, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **458** (1979) 211.
- ³³⁾ G. R. Knox, M. Nutley, P. L. Pauson, S. Toma, W. E. Watts, P. A. Elder, R. Griffiths, *J. Chem. Res. (M)* **1981**, 1901; *(S)* **1981**, 151.
- ³⁴⁾ G. Hägele, M. Engelhardt, W. Boenigk, *Simulation und automatisierte Analyse von Kernresonanzspektren*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987.
- ³⁵⁾ G. Binsch, *Top. Stereochem.* **3** (1968) 97.
- ³⁶⁾ Vgl. beispielsweise D. S. Stephenson, G. Binsch, *J. Magn. Reson.* **32** (1978) 145.
- ³⁷⁾ C. H. Bunsweiler, L. J. Letendre, J. A. Brunelle, H. S. Bilotsky, J. R. Whaton, S. H. Fleischman, *Quantum Chemistry Program Exchange*, Nr. 43, University of Indiana, Bloomington, Indiana, 1983.
- ³⁸⁾ G. Binsch, H. Kessler, *Angew. Chem.* **92** (1980) 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 411.
- ³⁹⁾ ^{39a)} J. W. Faller, C.-C. Chen, M. J. Mattina, A. Jakubowski, *J. Organomet. Chem.* **52** (1973) 361. — ^{39b)} R. G. Hayter, *J. Organomet. Chem.* **13** (1968) P1. — ^{39c)} J. W. Faller, A. M. Rosan, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3388.
- ⁴⁰⁾ M. Green, S. Greenfield, M. Kersting, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 18; S. R. Allen, *Dissertation*, University of Bristol, 1982.
- ⁴¹⁾ A. J. Birch, P. E. Cross, J. Lewis, D. A. White, S. B. Wild, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 332.
- ⁴²⁾ H. J. Dauben, P. J. Bertelli, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 497; R. B. King, *Organometallic Synthesis*, Bd. 1, S. 142, Academic Press, New York, London 1965; M. Brookhart, K. J. Karel, *J. Organomet. Chem.* **140** (1977) 203.
- ⁴³⁾ G. Schiavon, C. Paradisi, C. Boanini, *Inorg. Chim. Acta* **14** (1975) L5; G. Schiavon, C. Paradisi, *J. Organomet. Chem.* **210** (1981) 247.
- ⁴⁴⁾ P. L. Pauson, J. A. Segal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1677.
- ⁴⁵⁾ 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.
- ⁴⁶⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55377, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[158/91]