

Kohlenwasserstoffverbrückte Metallkomplexe, XXII¹⁾

Addition von anionischen Fischer-Carben-Komplexen an koordinierte ungesättigte Kohlenwasserstoffe unter C–C-Kupplung

Josef Breimair, Torsten Weidmann, Barbara Wagner²⁾ und Wolfgang Beck*Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

Eingegangen am 18. Mai 1991

Key Words: Fischer carbene complexes, anionic / Carbene, methoxy(pentacarbonylrheniopropyl) / Chromium complexes / Molybdenum complexes / Tungsten complexes / Rhenium complexes**Hydrocarbon-Bridged Metal Complexes, XXII¹⁾. – Addition of Anionic Fischer Carbene Complexes to Coordinated Unsaturated Hydrocarbons with C–C Coupling**

The addition of $[(OC)_5MC(OMe)CH_2]^-$ ($M = Cr, W$) to the cationic complexes $[(OC)_5Re(C_2H_4)]^+$ and $[(OC)_3M'(\eta^7-C_7H_7)]^+$ ($M' = Cr, Mo$) affords the bimetallic hydrocarbon-bridged complexes $(OC)_5M=C(OMe)CH_2CH_2CH_2Re(CO)_5$ (**1**) and

$(OC)_5M=C(OMe)CH_2C_7H_7-\eta^6-M'(CO)_3$ (**2**), respectively. The structures of **1a** and **2d** have been determined by X-ray diffraction.

Die Acidität von Wasserstoffatomen in Alkylgruppen, die in α -Stellung zum Carben-C-Atom in Fischer-Carben-Komplexen stehen, wurde schon frühzeitig festgestellt³⁾. Die Anionen $[(OC)_5MC(OMe)CH_2]^-$ ⁴⁾ ($M = Cr, W$) lassen sich an der Methylen-Gruppe alkylieren⁵⁾ und silylieren⁶⁾. Ebenso können sie zur Darstellung funktioneller Carben-Komplexe⁷⁾ und in der organischen Synthese eingesetzt werden⁸⁾.

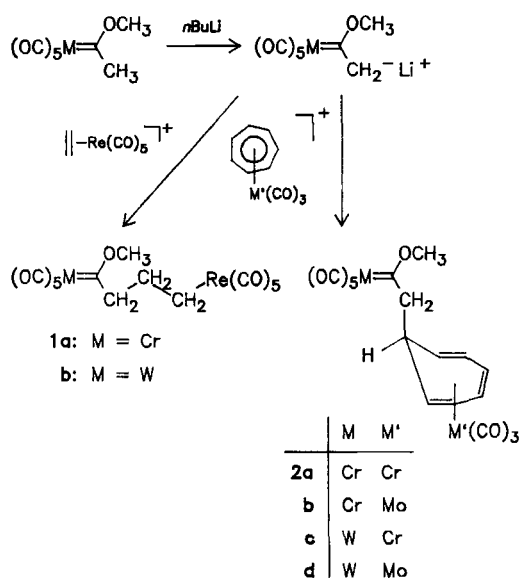
Wir fanden, daß sich diese Anionen an koordinierte, ungesättigte Kohlenwasserstoffe in kationischen Komplexen addieren lassen, wobei neuartige, heterodimetallische Kohlenwasserstoff-verbrückte Verbindungen entstehen. So setzen sich die Anionen $[(OC)_5MC(OMe)CH_2]^-$ ($M = Cr, W$) mit dem kationischen Ethen-Rhenium-Komplex $[(OC)_5Re(C_2H_4)]^+$ zu den Komplexen **1** mit Methoxy-3-(pentacarbonylrhenio)propyl-Carben-Liganden um. Ebenso lassen sich die Carben-Metall-Anionen an die Tropylium-Komplexe $[(\eta^7-C_7H_7)M'(CO)_3]^+$ ($M' = Cr, Mo$) unter C–C-Kupplung addieren, wobei die Verbindungen **2** entstehen. Die kationischen π -Komplexe verhalten sich hier als starke Alkylierungsmittel, da die Carben-Metall-Anionen mit schwachen Elektrophilen nicht reagieren⁹⁾.

Das Kation $[(OC)_5Re(C_2H_4)]^+$ läßt sich bei verschiedenen Reaktionen als Ethyl- oder Propyl-Carbenium-Ion auffassen [H^+ bzw. CH_3^+ ist isolobal mit $Re(CO)_5^+$]¹⁰⁾.

Die thermisch recht stabilen Komplexe **1** und **2** entstehen in guten Ausbeuten. Produkte wie $Re_2(CO)_{10}$ oder das bekannte Dimer¹¹⁾ $(OC)_3M'(C_7H_7-C_7H_7)M'(CO)_3$ ($M' = Cr, Mo$) ließen sich nur in sehr geringen Mengen nachweisen. Dies spricht dafür, daß die Reaktionen nicht über 17- bzw. 19-Elektronen-Radikale wie $[(OC)_5MC(OMe)CH_2]$, $[(C_2H_4)Re(CO)_5]$ oder $[(C_7H_7)M(CO)_3]$ verlaufen. Von Kochi et al. wurde vor kurzem bei solchen Reaktionen die Konkurrenz

zwischen nucleophiler Addition und der über Radikale verlaufenden Elektronen-Transfer-Reaktion betont¹²⁾.

Die νCO -Banden im IR-Spektrum von **1** und **2** entsprechen der Erwartung. Charakteristisch sind die A_1 -Banden der $Re(CO)_5$ - bzw. $M(CO)_5$ -Gruppen ($M = Cr, W$) bei 2125 bzw. 2060–2070 cm^{-1} .



Die chemische Verschiebung der Carben-C-Atome in den ¹³C-NMR-Spektren von **1** und **2** bei tiefem Feld weisen diese Komplexe als typische Fischer-Metall-Carbene aus. Durch Vergleich von **1** mit den Kohlenwasserstoff-verbrückten Komplexen $(OC)_5ReCH_2CH_2CH_2Re(CO)_5$ ^{13,14)} und $Cp(OC)_2-$

$\text{FeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}^{15)}$ lassen sich die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der drei verschiedenen Methylengruppen zuordnen (vgl. exp. Teil).

Interessanterweise stimmt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** für die $(\text{OC})_5\text{ReCH}_2-\text{CH}_2$ -Methylen-Protonen mit dem von $(\text{OC})_5\text{ReCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5$ praktisch überein. Das von Lindner¹³ et al. aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten abgeleitete Konformer der Punktgruppe C_{2v} wird im Kristall von **1a** gefunden.

Die Struktur der Verbindungen **1a** und **2d** wurden durch Röntgenstrukturanalyse gesichert. Die Abstände und Win-

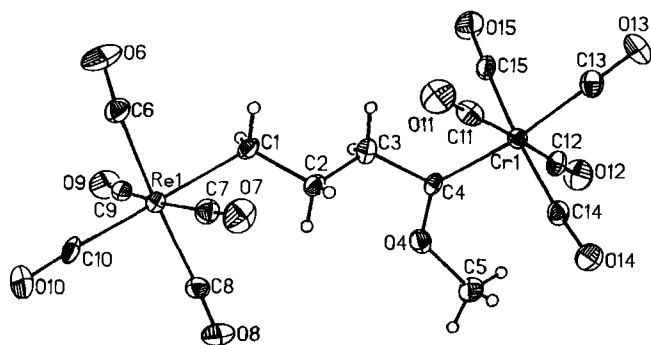


Abb. 1. Molekülstruktur von **1a** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Re1—C1 230(1), C1—C2 153(2), C2—C3 152(2), C3—C4 155(2), Cr1—C4 201.5(16), C4—O4 132(2); C10—Re1—C1 178.8(6), Re1—C1—C2 115(1), C1—C2—C3 111(1), C2—C3—C4 111(1), Cr1—C4—C3 123(1), Cr1—C4—O4 133(1), C4—Cr1—C13 171.7(7)

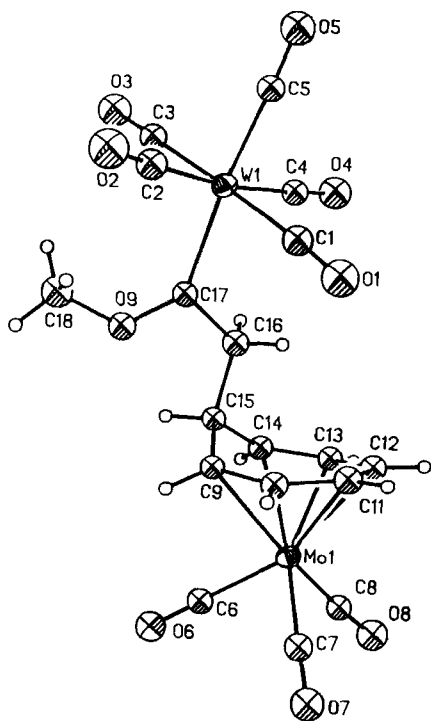


Abb. 2. Molekülstruktur von **2d** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: W1—C17 217(1), C17—O9 130(1), C17—C16 152(2), C16—C15 152(2); C5—W1—C17 174.0(5), W1—C17—O9 132(1), W1—C17—C16 120(1), C17—C16—C15 119(1)

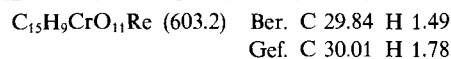
kel in dem Fragment $(\text{OC})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})$ stimmen mit denen in typischen Fischer-Carben-Komplexen überein⁸). Die C—C-Abstände in der Gruppierung C1—C2—C3—C4 in **1a** (Abb. 1) entsprechen typischen Einfachbindungen (152—154 pm). Die Re—C-σ-Bindung in **1a** ist mit 230.0(15) praktisch gleich lang wie in $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{CH}_3^{16}$ oder in $(\text{OC})_5\text{ReCH}_2\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5^{17}$. Die zu Re—CH₂-ständige Re—(CO)-Bindung ist wegen der Donorwirkung des Alkylrestes verkürzt [Zunahme der Re—(CO)-Rückbindung]. Wie bei $(\text{OC})_3\text{Mo}(\mu-\eta^6-\eta^1-\text{C}_7\text{H}_7)\text{Re}(\text{CO})_5^{18}$ sitzt in **2d** (Abb. 2) das Carben-Fragment in *exo*-Position des C_7H_7 -Liganden, in dem wie bei $(\text{OC})_3\text{Mo}(\eta^6-\text{C}_7\text{H}_8)^{19}$ eine Alternanz der koordinierten C—C-Bindungen (135.8—141.3 pm) festgestellt wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung. Der Degussa A.G., Wolfgang, danken wir für wertvolle Chemikalien, Herrn Dr. K. Öfele, Technische Universität München, für die Darstellung von $[(\text{OC})_5\text{ReC}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$.

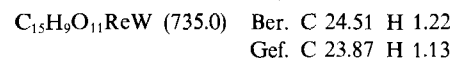
Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Argon mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ wurde nach der Literatur²⁰ unter Anwendung eines geringeren C_2H_4 -Druckes erhalten. $[(\eta^7-\text{C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ wurde ebenfalls nach Literaturvorschrift²¹ dargestellt. — FT-IR: Nicolet 5 ZDX. — NMR: Jeol FX 90, GSX 270; Referenz CD_2Cl_2 .

$(\text{OC})_5\text{CrC}(\text{OMe})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5$ (**1a**): Eine Lösung von 100 mg (0.4 mmol) $(\text{OC})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3^{22}$ in 10 ml THF wird auf -78°C gekühlt und mit 0.27 ml (0.41 mmol; 1.5 M in Hexan) *n*BuLi versetzt. Es wird 1 h gerührt, dann werden zu dieser gelben Lösung 200 mg (0.4 mmol) $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ gegeben. Nach 30 min wird auf -30°C erwärmt, weitere 30 min gerührt und schließlich auf Raumtemp. erwärmt. Nach 20 min wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der gelbe Rückstand mehrmals (3×20 ml) mit Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanlösungen werden bis auf wenige ml eingengt, wobei **1a** als gelbes Pulver anfällt. Nach Dekantieren des überstehenden Lösungsmittels wird 3 h im Hochvak. getrocknet. Ausb. 193 mg (80%). — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2125 \text{ cm}^{-1}$, w, 2059 m, 2030 m, 1992 s, 1954 vs, 1922 vs, 1908 sh. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , Raumtemp.): $\delta = 4.75$ (s, OMe), 3.34 [t, C(OMe)—CH₂], 1.97 (m, CH₂CH₂CH₂), 0.954 (m, ReCH₂). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , Raumtemp.): $\delta = 256.52$ (Cr=C); 223.87 (CrCO_{ax}), 216.88 (CrCO_{eq}); 185.84 (ReCO_{eq}), 181.45 (ReCO_{ax}); 70.96 (OMe); 67.71 [C(OMe)—CH₂]; 36.15 (CH₂CH₂CH₂); 0.96 (CH₂Re).



$(\text{OC})_5\text{WC}(\text{OMe})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5$ (**1b**): Analog wird **1b** durch Reaktion von 100 mg (0.26 mmol) $(\text{OC})_5\text{WC}(\text{OMe})\text{CH}_3^{22}$ mit 0.18 ml (0.27 mmol) *n*BuLi und 130 mg (0.26 mmol) $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ in 70proz. Ausb. erhalten (134 mg). — IR (Pentan): $\tilde{\nu} = 2128 \text{ cm}^{-1}$, w, 2071 m, 2047 w, 2014 vs, 1985 s, 1955 s, sh; 1945 s. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , Raumtemp.): $\delta = 4.61$ (s, OMe); 3.27 [t, $J = 7.3$ Hz, C(OMe)—CH₂]; 1.99 (m, CH₂CH₂CH₂); 0.99 (m, CH₂Re). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , Raumtemp.): $\delta = 256.59$ (W=C); 197.74 (WCO_{eq}); 185.64 (ReCO_{eq}), 181.48 (ReCO_{ax}); 72.91 (OMe); 70.70 [C(OMe)—CH₂]; 36.47 (CH₂CH₂CH₂).



Komplexe $(OC)_5M=C(OMe)CH_2C_7H_7-\eta^6-M'(CO)_3$ (**2**): Eine Lösung von 1.00 mmol $(OC)_5M=C(OCH_3)CH_3$ in 5 ml THF wird auf -78°C gekühlt. Zu der klaren hellgelben Lösung spritzt man die äquimolare Menge *n*BuLi in Hexan (0.67 ml; 1.5 M) und rührt ca. 30 min bei Trockeneis-temp. Die Lösung verändert ihre Farbe nicht. Man gibt 1.00 mmol $[(\eta^7-C_7H_7)M'(CO)_3]BF_4$ dazu; innerhalb weniger Sekunden färbt sich die Reaktionsmischung dunkelrot. Nach 45 min läßt man auf Raumtemp. auftauen und entfernt das Lösungsmittel i.Vak. Der ölige braunrote Rückstand wird in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen (ca. 2 ml) und über eine Säule (2 × 12 cm, Kieselgel 60) geschickt. Mit CH_2Cl_2 läßt sich eine orangefarbene Bande eluieren. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. bleibt das Produkt als analysenreines orangefarbenes Pulver zurück. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (**2d**) können durch Überschichten einer gesättigten Lösung in CH_2Cl_2 mit MeOH und Kühlen auf -30°C erhalten werden.

2a: Ausb. 322 mg (65%), Zers. ab 114°C . — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2064\text{ cm}^{-1}$ w, 1980 s, 1943 vs, 1918 s,sh, 1885 m (CO). — $^1\text{H-NMR}$

(270 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.44$ (d, 2H, CH_2), 3.34–3.51 (m, 1H), 3.57–3.76 (m, 2H), 4.79 (s, 3H, OMe), 4.82 (s, 2H), 6.07 (s, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (67.80 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 32.95$ (CH_2), 66.09 (OCH₃), 68.31, 71.35, 98.60, 99.38, 211.91 (CrCO_{ax}), 216.30 (CrCO_{aq}), 231.91 [Cr(CO)₃], 358.34 (Carben-C).

$C_{18}H_{12}Cr_2O_9$ (476.3) Ber. C 45.39 H 2.54
Gef. C 45.55 H 2.61

2b: Ausb. 362 mg (67%), Zers. ab 108°C . — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2064\text{ cm}^{-1}$ w, 1983 s, 1942 vs, 1925 s, sh, 1887 m (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.70$ (d, 2H, CH_2), 3.52–3.58 (m, 1H), 3.83–3.87 (m, 2H), 4.80 (s, 3H, OMe), 4.90–4.96 (m, 2H), 6.03–6.11 (m, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (67.80 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 36.20$ (CH_2), 68.33, 68.48 (OCH₃), 73.07, 97.60, 100.99, 201.40 (MoCO), 211.90 (CrCO_{ax}), 216.31 (CrCO_{aq}), 358.36 (Carben-C).

$C_{18}H_{12}CrMoO_9$ (520.2) Ber. C 41.56 H 2.33
Gef. C 42.28 H 2.82

2c: Ausb. 443 mg (70%), Zers. ab 97°C . — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2071\text{ cm}^{-1}$ w, 1978 s, 1941 vs, br, 1920 s, sh, 1886 m (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.26$ (d, 2H, CH_2), 3.46–3.57 (m, 1H), 3.66–3.74 (m, 2H), 4.60 (s, 3H, OMe), 4.80–4.86 (m, 2H), 6.01–6.09 (m, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (67.80 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 33.16$ (CH_2), 66.06 (OCH₃), 70.93, 73.18, 98.56, 99.42, 191.56 (WCO_{ax}), $^1J_{\text{Cw}} = 127$ Hz), 197.22 (WCO_{aq}), $^1J_{\text{Cw}} = 128$ Hz), 231.90 (CrCO), 331.80 (Carben-C), $^1J_{\text{Cw}} = 103$ Hz).

$C_{18}H_{12}CrO_9W$ (608.1) Ber. C 35.55 H 1.99
Gef. C 34.72 H 2.08

2d: Ausb. 407 mg (60%), Zers. ab 113°C . — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2072\text{ cm}^{-1}$ w, 1983 s, 1939 vs, br, 1890 m (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.52$ (d, 2H, CH_2), 3.51–3.63 (m, 1H), 3.89 (t, 2H), 4.61 (s, 3H, OMe), 4.89–4.99 (m, 2H), 6.01–6.14 (m, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (67.80 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 36.47$ (CH_2), 68.49 (OMe), 70.96, 74.99, 97.61, 101.06, 191.59 (WCO_{ax}), $^1J_{\text{Cw}} = 127$ Hz), 197.30 (WCO_{aq}), $^1J_{\text{Cw}} = 127$ Hz), 201.41 (MoCO), 331.86 (Carben-C).

$C_{18}H_{12}MoO_9W$ (652.1) Ber. C 33.16 H 1.85
Gef. C 32.83 H 1.90

Tab. 1. Röntgenographische Daten von **1a** und **2d**

	1a 23)	2d 23)
Kristall-Parameter		
Summenformel	$C_{15}H_9CrO_{11}Re$	$C_{18}H_{12}MoO_9W$
Molmasse [g/mol]	603.4	652.1
Kristallgröße [mm]	0.4 × 0.5 × 0.1	0.35 × 0.4 × 0.25
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_1/n$
a [pm]	641.6(1)	658.3(3)
b [pm]	696.8(1)	1074.7(5)
c [pm]	4430(1)	2845(1)
α [°]	90	90
β [°]	90	92.51(4)
γ [°]	90	90
V [nm ³]	1.9806(8)	2.010(2)
Z	4	4
ρ_{ber} [g/cm ⁻³]	2.02	2.15
μ [mm ⁻¹]	6.78	6.49
Meßparameter		
Meßtemperatur [°C]	20	20
Meßbereich 2 θ [°]	2–50	4–50
Meßgeschw. [°/min]	1.9–29.3	4–30
Scanbreite/Untergr. [°]	1.3/0.5	1.2/0.5
Reziprokes Gitter	+h,+k, \pm l	\pm h,+k, \pm l
Gemessene Reflexe	4105	6672
Symm. unabh. Reflexe	3494	3504
beobachtet mit		
I>2 σ (I)	3059	2857
Strukturlösung und Verfeinerung		
Lösung Phasenproblem	direkte Meth.	Patterson
R	0.054	0.070
R_w	0.056	0.071
g	0.0007	0.0007
Verf. Parameter	251	127
GOOF	1.83	2.18
Restelektr.-Dichte [e $\cdot 10^{-6}$ pm ⁻³]	+1.24/–2.43	+1.29/–2.13
Emp. Abs.korr. (min./max.rel.Trans.)	0.070/0.127	0.065/0.100

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

	x	y	z	U(eq)
Re(1)	741	9609	9427(1)	42(1)
Cr(1)	–4164(4)	14926(3)	8175(1)	39(1)
C(1)	–2096(23)	10539(28)	9145(3)	49(5)
C(2)	–1587(24)	11232(29)	8825(3)	56(6)
C(3)	–3569(25)	11586(27)	8644(4)	57(6)
C(4)	–3073(24)	12393(23)	8327(3)	43(5)
O(4)	–1904(18)	11042(17)	8206(3)	58(4)
C(5)	–1089(34)	11216(27)	7898(3)	71(7)
C(6)	–696(33)	10777(25)	9789(4)	64(6)
O(6)	–1583(26)	11429(25)	9967(3)	110(8)
C(7)	1985(26)	12166(28)	9327(4)	55(6)
O(7)	2645(24)	13614(20)	9270(3)	82(5)
C(8)	1990(26)	8499(26)	9051(4)	55(6)
O(8)	2733(23)	7880(22)	8849(3)	82(6)
C(9)	–797(32)	7142(26)	9483(3)	58(6)
O(9)	–1670(23)	5777(19)	9511(3)	87(6)
C(10)	3154(30)	8858(28)	9674(3)	58(6)
O(10)	4564(23)	8334(26)	9804(3)	99(7)
C(11)	–3050(27)	15911(24)	8535(4)	57(6)
O(11)	–2357(25)	16486(22)	8755(3)	88(6)
C(12)	–5273(28)	13834(28)	7823(4)	58(6)
O(12)	–6021(26)	13187(25)	7615(3)	95(6)
C(13)	–5394(29)	17336(26)	8087(4)	57(6)
O(13)	–6126(23)	18768(21)	8038(3)	85(6)
C(14)	–1697(26)	15665(26)	7966(4)	51(5)
O(14)	–318(20)	16212(20)	7832(4)	82(5)
C(15)	–6729(26)	14346(31)	8362(4)	61(6)
O(15)	–8261(20)	14085(26)	8481(3)	91(6)

Röntgenstrukturanalyse von **1a** und **2d**: Daten zur Durchführung der Analysen und Ergebnisse enthalten die Tabellen 1–3.

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

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	6484(2)	7126(1)	1959(1)	44(1)
C(6)	7547(21)	6464(12)	2570(5)	56(3)
O(6)	8092(17)	6100(10)	2930(4)	79(3)
C(7)	5096(22)	8342(14)	2334(5)	63(4)
O(7)	4343(18)	9104(11)	2557(4)	84(3)
C(8)	8720(20)	8291(13)	1971(5)	54(3)
O(8)	10059(17)	9032(12)	1952(4)	88(3)
W(1)	2110(1)	2326(1)	510(1)	48(1)
C(1)	821(23)	4018(14)	500(5)	66(4)
O(1)	200(20)	5002(13)	512(5)	100(4)
C(2)	-335(24)	1590(14)	777(5)	69(4)
O(2)	-1848(22)	1161(13)	913(5)	111(4)
C(3)	3440(21)	658(13)	546(5)	59(3)
O(3)	4200(19)	-315(12)	561(4)	94(4)
C(4)	4507(21)	2979(13)	170(5)	57(3)
O(4)	5763(18)	3352(12)	-51(4)	91(3)
C(5)	808(21)	1937(13)	-108(5)	58(3)
O(5)	15(18)	1681(11)	-476(4)	87(3)
C(9)	4373(18)	5238(11)	1863(4)	47(3)
C(10)	3428(21)	6291(12)	1687(5)	58(3)
C(11)	4114(23)	7084(13)	1340(5)	65(4)
C(12)	6014(21)	7157(12)	1149(5)	59(3)
C(13)	7705(20)	6393(12)	1270(4)	52(3)
C(14)	7779(20)	5338(11)	1533(4)	51(3)
C(15)	6014(19)	4528(12)	1615(4)	49(3)
C(16)	5226(21)	3965(13)	1152(5)	58(3)
C(17)	3652(19)	2933(12)	1160(5)	51(3)
C(18)	2290(24)	1511(15)	1717(6)	78(4)
O(9)	3569(15)	2532(8)	1589(4)	62(2)

CAS-Registry-Nummern

1a: 135227-25-7 / **1b**: 135227-26-8 / **2a**: 135256-15-4 / **2b**: 135256-14-3 / **2c**: 135256-16-5 / **2d**: 135256-17-6 / $(\text{OC})_5\text{Cr}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$: 20540-69-6 / $(\text{OC})_5\text{W}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$: 20540-70-9 / $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{-PF}_6$: 31922-27-7 / $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Cr}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$: 12170-19-3 / $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$: 12170-21-7

¹⁾ XXI. Mitteilung: B. Niemer, J. Breimair, T. Völkel, B. Wagner, K. Polborn, W. Beck. *Chem. Ber.* **124** (1991) 2237.

²⁾ Röntgenstrukturanalyse.

- ³⁾ C. G. Kreiter, *Angew. Chem.* **80** (1968) 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 390.
- ⁴⁾ C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1230.
- ⁵⁾ C. P. Casey, R. A. Boggs, D. F. Marten, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 243; C. P. Casey, R. A. Boggs, R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 8947; C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Organomet. Chem.* **73** (1974) C28; Y.-Ch. Xu, W. D. Wulff, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 3263; W. D. Wulff, S. R. Gilbertson, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 503.
- ⁶⁾ D. W. Macomber, P. Madhukar, R. D. Rogers, *Organometallics* **8** (1989) 1275.
- ⁷⁾ R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **120** (1987) 537; R. Aumann, S. Althaus, C. Krüger, P. Betz, *ibid.* **122** (1989) 357; R. Aumann, P. Hinterding, *ibid.* **123** (1990) 611, 2047; R. Aumann, J. Schröder, *ibid.* **123** (1990) 2053.
- ⁸⁾ K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carben Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- ⁹⁾ C. P. Casey, W. R. Brunsvold, D. M. Scheck, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 3059.
- ¹⁰⁾ R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 711.
- ¹¹⁾ E. W. Abel, M. A. Bennett, R. Burton, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4559.
- ¹²⁾ R. E. Lehmann, T. M. Bockman, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 458; R. E. Lehmann, J. K. Kochi, *Organometallics* **10** (1991) 190.
- ¹³⁾ E. Lindner, M. Pabel, K. Eichele, *J. Organomet. Chem.* **386** (1990) 187.
- ¹⁴⁾ S. F. Mapolic, J. R. Moss, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 299.
- ¹⁵⁾ L. Pope, P. Sommerville, M. Laing, K. J. Hindson, J. R. Moss, *J. Organomet. Chem.* **112** (1976) 309.
- ¹⁶⁾ D. W. H. Rankin, A. Robertson, *J. Organomet. Chem.* **105** (1976) 331.
- ¹⁷⁾ K. Raab, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1466.
- ¹⁸⁾ H.-J. Müller, U. Nagel, M. Steimann, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1387.
- ¹⁹⁾ J. D. Dunitz, P. Pauling, *Helv. Chim. Acta* **43** (1960) 2188.
- ²⁰⁾ E. O. Fischer, K. Öfele, *Angew. Chem.* **74** (1962) 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1** (1962) 75.
- ²¹⁾ J. D. Munro, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3475.
- ²²⁾ E. O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **100** (1967) 2445.
- ²³⁾ Kristalle von **1a** aus Pentan. Nicolet-R3-Diffraktometer. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55408, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.