

Chemie des η^1 -Rhenium-koordinierten Triphenylcyclopropenyl-Liganden

Christiane Löwe, Valery Shklover, H. William Bosch und Heinz Berke*

Universität Zürich, Anorganisch Chemisches Institut,
Winterthurerstraße 190, 8057 Zürich, Schweiz

Eingegangen am 28. Dezember 1992

Key Words: Rhenium complexes / Cyclopropenyl, triphenyl-, complexes / Propenyl, triphenyl-, complexes

Chemistry of the η^1 -Rhenium-Coordinated Triphenylcyclopropenyl Ligand

The σ -coordinated pentacarbonyl(η^1 -1,2,3-triphenylcyclopropenyl)rhenium complex **1** is transformed into the green tetracarbonyl(η^2 -1,2,3-triphenylpropenetriyl)rhenium compound **2** with loss of CO by heating or irradiation. In addition, tetracarbonyl(η^3 -4-oxo-1,2,3-triphenylcyclobutenyl)rhenium (**3a**) and Tricarbonyl(η^5 -1,2,3,4,5,6-hexaphenylcyclohexadienyl)rhenium (**4**) were obtained from this reaction. Treatment of **1** with trimethylamine *N*-oxide leads under oxygen transfer to tetracarbonyl(η^2 -3-oxo-1,2,3-triphenyl-1-propenyl)rhenium (**5**) and tricarbonyl(trimethylamine)(η^2 -3-oxo-1,2,3-triphenyl-1-propenyl)rhenium (**6**). The NMe_3 ligand in **6** can be substituted either by CO or trimethyl phosphite to yield **5** or tricarbonyl(trimethyl phosphite)(η^2 -3-oxo-1,2,3-triphenyl-1-propenyl)rhenium (**7**), respectively. Complex **1** reacts with trimethylphosphane or trimethyl phosphite to give tetracarbonyl(phos-

phorus donor)(η^1 -4-oxo-1,2,3-triphenyl-2-cyclobuten-1-yl)rhenium **8b** [$\text{L} = \text{PMe}_3$] or **8c** [$\text{L} = \text{P(OMe)}_3$]. The derivatives $\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{-}\eta^1\text{-C}_3\text{Ph}_3\text{CO}$ [$\text{L} = \text{CO}$, **8a**; $\text{L} = \text{PMe}_3$, **8d**; $\text{L} = \text{P(OMe)}_3$, **8e**] were obtained by treatment of **3a** with CO or two equivalents of PMe_3 or P(OMe)_3 . The formation of **8d** and **8e** proceeded via the tricarbonyl(phosphorus donor)(η^3 -4-oxo-1,2,3-triphenylcyclobutenyl)rhenium compounds **3b** and **3c**. The unusual η^1 -coordination of the cyclobutenone system in **8** was established by an X-ray structure analysis of **8c**. Furthermore, **4** and **5** were characterized by single-crystal X-ray diffraction. Reactions of **2** with alkynes led to substituted tricarbonyl(cyclopentadienyl)rhenium derivatives $\text{Re}(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_3\text{RR}')(\text{CO})_3$ **9** ($\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$, **9a**; $\text{R} = \text{R}' = \text{CO}_2\text{Me}$, **9b**; $\text{R} = \text{R}' = \text{CO}_2\text{Et}$, **9c**; $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{H}$, **9d**).

Die Chemie von metallgebundenen Cyclopropenyl-Einheiten wird seit ca. 20 Jahren untersucht. Das C_3R_3 -Dreiring-System kann z. B. η^1 -, η^2 - oder η^3 -koordinieren^[1-3]. Ein besonderer Reaktionstyp, der bei Cyclopropenyl-Komplexen beobachtet wird, ist die Ringöffnung, die zu Metallacyclobutadienen^[4], Cyclobutenon-Derivaten^[5] und einer Reihe anderer metallacyclischer Verbindungen^[6] führt. Metallacyclobutadien/ η^3 -Cyclopropenyl-Umwandlungen werden als Möglichkeit einer nicht-produktiven Verzweigung der homogenkatalytischen Metathese von Acetylenen^[7] angesehen. Hoffmann et al. haben mit theoretischen Studien über Cyclopropenyl-Komplexe die elektronische Grundlage für deren Chemie ergründet^[8].

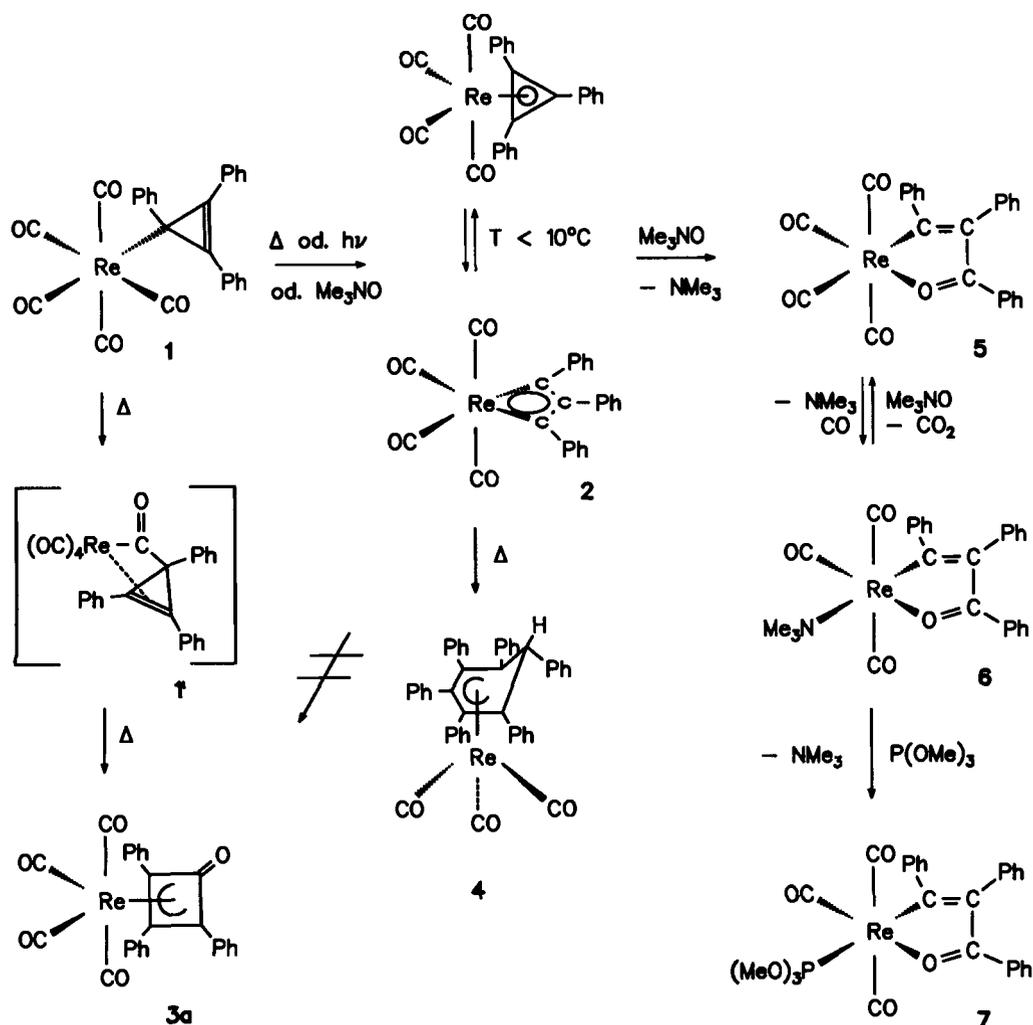
Zwischen η^3 -Cyclopropenyl-Substituenten und Nitrosyl-Liganden besteht eine isolobale Beziehung. Unsere Untersuchungen zur Aktivierung von M-H-Bindungen^[9] durch NO-Substituenten sollten deshalb durch ein Studium des Einflusses von Cyclopropenyl-Liganden in Übergangsmetallhydrid-Verbindungen erweitert werden. Vorbedingung hierfür war die Erarbeitung von Syntheserouten zu geeigneten Cyclopropenyl-Komplexen und der Grundzüge einer Cyclopropenyl-Reaktionschemie. Die spezielle Zielsetzung dieser Arbeit bestand daher in der Erforschung wichtiger Aspekte der Rheniumcyclopropenyl-Chemie, die bisher nur selten Gegenstand eingehender Untersuchungen war. Einige der Ergebnisse, über die hier berichtet wird, sind in einer Notiz veröffentlicht^[10].

Ergebnisse und Diskussion

Hughes und Mitarbeiter gelang die Darstellung von Rhenium-(η^1 -cyclopropenyl)-Verbindungen^[11] durch Decarbonylierung entsprechender Cyclopropenylcarbonyl-Derivate. Der wohl am besten dokumentierten Syntheseroute für Cyclopropenyl-Komplexe folgend, der Umsetzung eines kationischen Cyclopropenyl-Liganden mit einem nucleophilen Metallzentrum, konnten wir $\text{Re}(\text{CO})_5\text{-}\eta^1\text{-C}_3\text{Ph}_3$ (**1**) direkt ausgehend von Natrium-pentacarbonylrhenat und Triphenylcyclopropenyl-tetrafluoroborat oder -hexafluorophosphat in guten Ausbeuten (60–73%) darstellen. Im IR-Spektrum von **1** beobachtet man vier Banden für die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der $\text{M}(\text{CO})_5$ -Einheit. Sie belegen zusammen mit den ^{13}C -NMR-Daten einen quadratisch-pyramidalen Bau dieses Fragmentes unter dem symmetrierniedrigenden Einfluß des Cyclopropenyl-Restes. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** spricht das Auftreten von zwei Signalen des Dreirings für seine η^1 -Metall-Anbindung, wobei das Signal bei tiefem Feld den nicht-koordinierten olefinischen Kohlenstoffatomen zugeordnet wird^[11], während die andere Resonanz bei $\delta = 12.76$ durch den σ -gebundenen Kohlenstoffkern verursacht ist. Zudem stützt die Beobachtung zweier Resonanzgruppen für die Phenylkerne den C_s -symmetrischen Strukturvorschlag für **1**.

Das Reaktionsverhalten von Rhenium(η^1 -cyclopropenyl)-Verbindungen wurde bisher nicht untersucht. Deshalb sollte an **1** der Frage nachgegangen werden, ob der C_3R_3 -

Schema 1



Rest unter photochemischen oder thermolytischen Ligandsubstitutionsbedingungen auch η^3 -Komplex gebunden vorliegen kann und zudem als Ringsystem intakt bleibt. Bestrahlt man **1** in Hexan mit UV-Licht, so wird ein CO-Ligand aus der Ligandsphäre entfernt und der Cyclopropenyl-Rest an das ungesättigte Übergangsmetallfragment unter C–C-Bindungsspaltung und Ausbildung einer Tetracarbonyl(η^2 -(propentriyl)rhenium-Verbindung **2** addiert (siehe Schema 1). Ringöffnungsreaktionen der Cyclopropenyl-Gruppe sind auch an zu **1** isoelektronischen Ir- und Rh-Derivaten^[4] beobachtet worden. Eine Cyclobutadien-analoge Struktur wie in **2** wird offensichtlich durch d^7 - und d^9 -Metallzentren besonders stabilisiert, wobei diese Elektronenkonfigurationen auch die symmetrieeerlaubte Ringöffnung von (η^3 -Cyclopropenyl)metall-Komplexen begünstigen^[8]. In der Rheniumchemie mit dem Metallzentrum in einer hohen Oxidationsstufe erhielt man Rhenacyclobutadien-Einheiten bisher nur durch Kopplung von Carbonylliganden mit Alkinen^[12].

Die Verbindung **2** kann auch auf thermischem Wege dargestellt werden. Erhitzt man **1** in Hexan unter Rückfluß, so entsteht **2** in variabler und nicht zu kontrollierender Ausbeute (15–40%) neben einem Tetracarbonyl(η^3 -1,2,3-triphenylcyclobutenonyl)rhenium-Komplex **3a**, der abhängig

von der Menge an **2** mit 40–65% Ausbeute anfällt (Schema 1). Die Umwandlung von **2** in **3a** in Gegenwart von CO gelang nicht, so daß **2** als Zwischenstufe ausscheidet. Vermutlich wird auf dem Weg zu **3a** in Analogie zum Mechanismus vergleichbarer Reaktionen der Cobaltchemie^[13] zunächst eine Acylverbindung **1'** gebildet, die in einer Ringweiterungsreaktion zum Cyclobutenonyl-Derivat **3a** reagiert. Die Kopplung von Cyclopropenyl-Resten mit metallkoordiniertem CO dient auch im präparativen Maßstab zur Herstellung von Cyclobutenon-Komplexen^[5].

Die spektroskopischen Daten des Rhenacyclobutadien-Komplexes **2** in Lösung, insbesondere das ¹³C-NMR-Spektrum, aufgenommen bei -50°C , sprechen für einen Aufbau mit C_{2v} -Symmetrie in Übereinstimmung mit der idealisierten Kristallstruktur^[10]. Bei Raumtemperatur zeigt **2** dynamisches Verhalten und befindet sich wahrscheinlich im Gleichgewicht mit einer Rhenium(η^3 -cyclopropenyl)-Spezies^[14]. Vergleichbare Beobachtungen wurden an einem d^7 -(RO)₂(ArN)Re[C₃(iPr)₃]-System^[12b] gemacht. Im Gegensatz dazu unterliegt eine push-pull-substituierte Rhenacyclobutadien-Verbindung keiner solchen Dynamik^[15].

Im IR-Spektrum von **3a** werden drei Banden für das Re(CO)₄-Fragment und eine weitere bei 1631 cm^{-1} für die C=O-Gruppierung beobachtet, die letztere in der Lage ty-

pisch für η^3 -koordinierte Cyclobutenonyl-Einheiten. Die ^{13}C -NMR-Daten des Ringliganden sind in guter Übereinstimmung mit Werten anderer Oxocyclobutenyl-Komplexe^[5].

Bei der Thermolyse von **1** in Hexan entsteht nach Schema 1 in geringen Ausbeuten ein weiteres Produkt, Tricarbonyl(η^5 -1,2,3,4,5,6-hexaphenylcyclohexadienyl)rhenium (**4**)^[16,17], dessen Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde.

Die Lage und Intensität der $\nu(\text{CO})$ -Banden von **4** sind vergleichbar mit denjenigen eines (Hexamethylcyclohexadienyl)rheniumtricarbonyl-Derivates^[19]. Die Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen von **4** wurde anhand von Spektren anderer η^5 - $\text{C}_6\text{R}_7\text{ML}_n$ -Verbindungen getroffen^[20] (vgl. Tab. 3).

Behandlung von **1** mit überschüssigem Me_3NO in Toluol führt in mehreren Reaktionsschritten (Schema 1) schließlich zu rotem Tricarbonyl(trimethylamin)(η^2 -3-oxo-1,2,3-triphenyl-1-propenyl)rhenium (**6**). In einem ersten Schritt wird ein CO-Ligand oxidativ aus der Ligandsphäre verdrängt und der Metallacyclobutadien-Komplex **2** ausgebildet, welcher dann mit einem weiteren Molekül Me_3NO unter Übertragung eines Sauerstoffatoms auf eines der beiden metallgebundenen elektrophilen Kohlenstoffatome der C_3 -Ringeneinheit zu gelbem Tetracarbonyl(η^2 -3-oxo-1,2,3-triphenyl-1-propenyl)rhenium (**5**) reagiert. Ein zweiter CO-Ligand wird im weiteren Verlauf durch Reaktion mit Me_3NO eliminiert, so daß der Trimethylamin-Komplex **6** entsteht. Setzt man **6** in siedendem Toluol unter 1 atm CO oder mit Trime-

Tab. 1. IR-Daten der Verbindungen 1–9 im Bereich 2200–1500 cm^{-1}

Verbind.	$\nu(\text{CO}), \nu(\text{CC}) [\text{cm}^{-1}]$	Lösungsm.	Verbind.	$\nu(\text{CO}), \nu(\text{CC}) [\text{cm}^{-1}]$	Lösungsm.
1	2121 (s), 2019 (st), 2005 (m), 1981 (m)	n-Hexan	8a	2130 (s), 2063 (s), 2022 (st), 1988 (st), 1745 (s)	n-Hexan
2	2075 (s), 1988 (st), 1981 (m), 1937 (s)	n-Hexan	8b	2083 (s), 1995 (m), 1981 (st), 1845 (st), 1730 (s)	n-Hexan
3a	2036 (st), 1963 (m), 1935 (m), 1631 (m)	CCl_4	8c	2090 (m), 2004 (Sch), 1990 (st), 1955 (Sch), 1949 (m), 1737 (s), 1725 (s)	CCl_4
3b	2029 (st), 1951 (m), 1930 (m), 1695 (s), 1600 (ss)	CCl_4	8d	2050 (s), 1958 (st), 1920 (m), 1732 (s), 1730 (s)	CCl_4
3c	2060 (s), 2034 (st), 1983 (m), 1960 (m), 1943 (st), 1707 (m), 1600 (ss)	CCl_4	8e	2010 (st), 1928 (st), 1895 (st), 1716 (s)	CCl_4
4	2019 (st), 1939 (m), 1926 (m)	CH_2Cl_2	9a	2033 (st), 1937 (st)	n-Hexan
5	2092 (s), 1992 (st), 1949 (m)	n-Hexan	9b	2034 (st), 1955 (m), 1942 (m), 1732 (m)	n-Hexan
6	2012 (st), 1920 (st), 1899 (st)	n-Hexan	9c	2034 (st), 1954 (m), 1940 (m), 1732 (m)	CCl_4
7	2027 (st), 1959 (st), 1913 (st)	n-Hexan	9d	2025 (st), 1942 (Sch), 1936 (st)	n-Hexan

Tab. 2. ^1H -NMR-Daten der Komplexe 1–9 bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Lösungsmittelsignale wurden als interner Standard verwendet (CDCl_3 $\delta = 7.24$, CD_2Cl_2 $\delta = 5.32$, C_6D_6 $\delta = 7.15$, $[\text{D}_6]$ Aceton $\delta = 2.04$)

Verbindung	δ	Multiplizität, $J_{\text{H-H}}$, P-H [Hz], [Gruppierung]	Lösungsmittel	
1	8.08 - 6.90 m [C_6H_5]	D_6 -Aceton	8a 7.79 - 6.98 m [C_6H_5]	D_6 -Aceton
2	7.52 - 6.73 m [C_6H_5]	CDCl_3	8b 7.79 - 6.92 m [C_6H_5] (15 H), 1.59 d, 9 [P(CH_3) ₃] (9 H)	CD_2Cl_2
3a	7.23 - 7.01 m [C_6H_5]	CDCl_3	8c 7.71 - 7.19 [C_6H_5] (15 H), 3.55 d, 11 [P(OCH_3) ₃] (9 H)	CDCl_3
3b	7.57 - 7.13 m [C_6H_5] (15 H), 1.53 d, 9.5 [P(CH_3) ₃] (9 H)	CDCl_3	8d 7.72 - 6.82 m [C_6H_5] (15 H), 1.67 d, 8 [P(CH_3) ₃] (9 H), 1.24 d, 8 [P(CH_3) ₃] (9 H)	D_6 -Aceton
3c	7.67 - 7.17 m [C_6H_5] (15 H), 3.45 d, 12 [P(OCH_3) ₃] (9 H)	CDCl_3	8e 8.01 - 6.80 m [C_6H_5] (15 H), 3.46 t, 5.5 [P(OCH_3) ₃] (18 H)	CDCl_3
4	7.22 - 6.56 m [C_6H_5]	CDCl_3	9a 7.34 - 6.93 m [C_6H_5]	D_6 -Benzol
5	7.46 - 6.83 m [C_6H_5]	CDCl_3	9b 7.18 - 7.02 m [C_6H_5] (15 H), 3.70 s [CH_3] (6H)	CDCl_3
6	7.48 - 6.87 m [C_6H_5] (15 H), 2.82 s, [N(CH_3) ₃] (9 H)	D_6 -Aceton	9c 7.29 - 7.06 m [C_6H_5] (15 H), 4.22 q, 7 [CH_2CH_3] (4 H), 1.18 t, 7 [CH_2CH_3] (6H)	D_6 -Aceton
7	7.38 - 6.74 m [C_6H_5] (15 H), 3.58 d, 11 [P(OCH_3) ₃]	CDCl_3	9d 7.19 - 7.07 m [C_6H_5] (20 H), 5.96 s [Cp] (1H)	CDCl_3

thylphosphit um, so werden **5** bzw. **7** unter Ligandsubstitution gebildet. Die Synthese von Metallafuran-Verbindungen wurde mehrfach beschrieben^[21], jedoch wurden sie zu meist auf anderem Wege durch Verknüpfung von Alkyl- oder Acylkomplexen mit Acetylenliganden erhalten^[21,22]. Der Aufbau der Verbindungen **5**–**7** ließ sich aus den spektroskopischen Daten (siehe Tab. 1–4) und im Vergleich mit Literaturwerten ableiten^[21,22]. Stellvertretend für diesen Strukturtypus wurde von **5** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

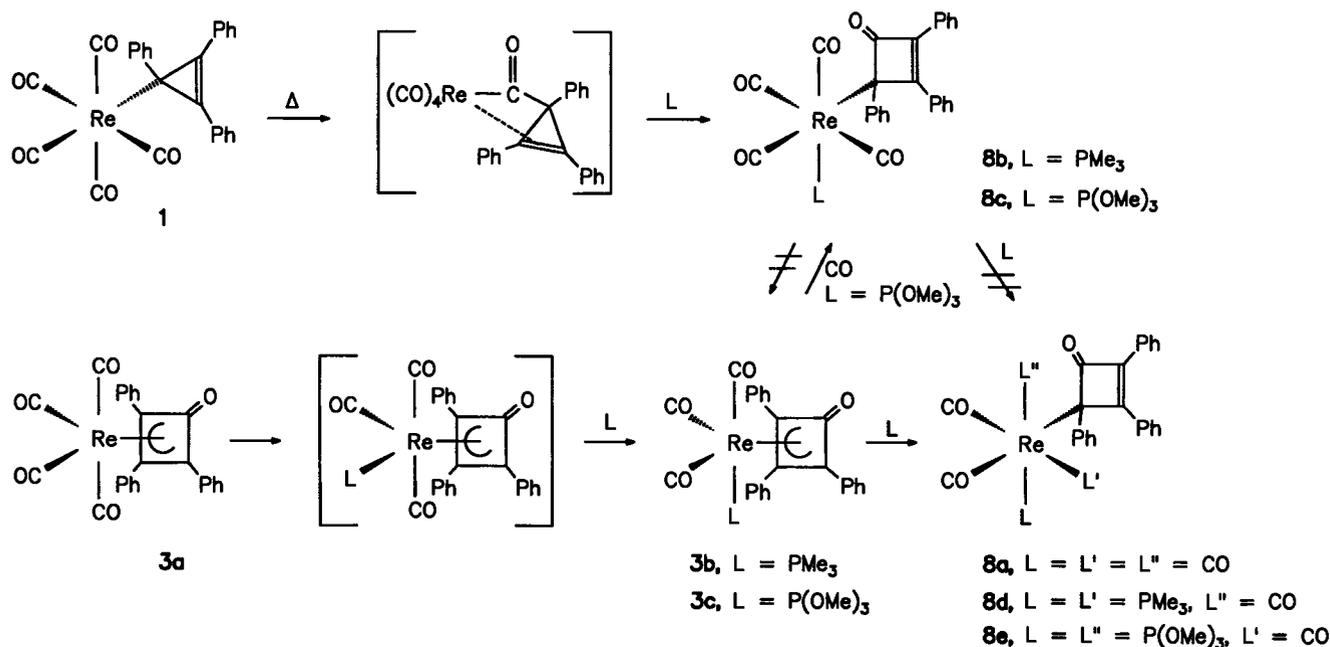
Als Zwischenstufe für die Reaktion von **1** nach **3a** kann eine Cyclopropenylcarbonylrhenium-Verbindung **1'** angenommen werden, die im weiteren Verlauf einer Ringerweiterung unterliegt. In diesem Zusammenhang ist die Beobachtung interessant, daß sich im System $\text{Re}(\text{CO})_5\text{C}_3\text{Ph}_2(\text{H})/\text{PPh}_3$ ^[11] eine Alkylwanderung vergleichbar mit der von **1** nach **1'** nicht induzieren läßt.

Setzt man **1** mit Trimethylphosphan oder Trimethylphosphit bei erhöhter Temperatur um, so werden nach Schema 2 Tetracarbonyl(trimethylphosphan)(η^1 -4-oxo-1,2,3-triphenyl-2-cyclobuten-1-yl)rhenium (**8b**) bzw. Tetracarbonyl(trimethylphosphit)(η^1 -4-oxo-1,2,3-triphenyl-2-cyclobuten-1-yl)rhenium (**8c**) in guten Ausbeuten erhalten. Vermutlich verläuft die Reaktion auch über **1'** als Zwischenstufe, an die sich Phosphorliganden addieren, bevor das Cyclobutenonyl-System durch Ringerweiterung entsteht. Die η^1 -Anbindung des Cyclobutenonyl-Restes in **8b**, **c** konnte aus spektroskopischen Daten plausibel gemacht und mit einer exemplarischen Einkristallstrukturanalyse an **8c** (vgl. Abb. 3) abgesichert werden. Diese seltene η^1 -Koordinationsweise der Vierring-Einheit findet man auch im gelben Pentacarbonyl(η^1 -4-oxo-1,2,3-triphenyl-2-cyclobuten-1-yl)rhenium-Komplex (**8a**), der sich ausgehend von **3a** in Toluol bei 50°C unter 1 atm CO (Schema 2) mit über 80%

Ausbeute bildet. Wenn **3a** mit 2 Äquivalenten PMe_3 oder $\text{P}(\text{OMe})_3$ bei Raumtemperatur umgesetzt wird, erhält man die Tricarbonylbis(phosphordonor)(η^1 -4-oxo-1,2,3-triphenyl-2-cyclobuten-1-yl)-Spezies **8d** ($\text{L} = \text{PMe}_3$) bzw. **8e** [$\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$]. Auf dem Wege zu **8d**, **e** werden zunächst die monosubstituierten Tricarbonyl(phosphordonor)(η^3 -4-oxo-1,2,3-triphenylcyclobuten-1-yl)rhenium-Verbindungen **3b**, **c** durchlaufen, die bei Umsetzungen von **3a** mit nur einem Äquivalent PR_3 ($\text{R} = \text{OMe}$, Me) Hauptprodukt sind und sich dann isolieren lassen. Unmittelbar nach Zugabe eines Phosphor-Liganden zu **3a** in Toluol tritt eine intensive Rotfärbung der Reaktionslösung auf, die nach ca. 30 min verschwindet. IR-spektroskopisch beobachtet man für diese Zwischenverbindungen $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1913, 1882 cm^{-1} ($\text{L} = \text{PMe}_3$) und bei 1930, 1892 cm^{-1} [$\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$], die im weiteren Verlauf der Reaktion von Banden für **3b**, **c** und späterhin von solchen für die disubstituierten Derivate **8d**, **e** verdrängt werden. ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchungen der Umsetzung von **3a** mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ lassen aufgrund der charakteristischen chemischen Verschiebung eines neu auftretenden Signals^[23] den Schluß zu, daß es sich bei diesem Intermediärteilchen um ein geometrisches Isomer zu **3c** handelt. Die Substitutionsreaktionen von **3a** zu den roten Zwischenverbindungen bzw. von **3b**, **c** zu **8d**, **e** wird offensichtlich nicht durch eine η^1/η^3 -Verschiebung des allylischen Ringliganden eingeleitet, da dabei die Komplexe **8a**–**c** entstehen sollten, die jedoch substitutionsinert sind. Die Reaktion von **3c** mit CO (1 atm) zu **8c** bei 40°C in Toluol verläuft allerdings unter haptotroper Verschiebung des Ringliganden.

In den ¹H-NMR-Spektren von **3a**–**c** kann neben den Signalen für die Phenylgruppen in **3b**, **c** jeweils ein Dublett für die Protonen der Phosphorliganden zugeordnet werden. **3c** zeigt im ¹³C-NMR-Spektrum für alle Kohlenoxid-Ligan-

Schema 2



den eine breite Resonanz. Ebenso ist im ^{31}P -NMR-Spektrum das Signal für den Phosphorliganden, welches bei Abkühlung einer Probe in CD_2Cl_2 auf -50°C in zwei Singulettresonanzen aufspaltet, verbreitert. Bei Raumtemperatur liegt offensichtlich ein schneller Austauschprozeß vor, für den eine *exo/endo*-Äquibrierung des η^3 -Cyclobutenonyl-Restes in bezug auf den Phosphorliganden analog zur Dynamik von $\text{L}_4\text{M}(\text{Allyl})$ -Komplexen^[24] in Frage kommt. Die Beobachtung von fünf Carbonylstreckschwingungen im IR-Spektrum einer Lösung von **3c** spricht auch für das Vorliegen zweier Konformere. Dagegen findet man im ^{13}C -NMR-Spektrum von **3b** zwei Dubletts für die CO-Liganden, so

daß in diesem Fall vermutlich kein dynamisches Verhalten vorliegt.

Im IR-Spektrum von **8a–e** werden für die Ketofunktionen des Vierringes intensitätsschwache Banden im Bereich von $1716\text{--}1745\text{ cm}^{-1}$ beobachtet, die im Vergleich zum freien Triphenylcyclobutenon^[25] ca. $15\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind. Aus den ^{13}C -NMR-Daten von **8a–e** läßt sich auf die η^1 -Koordination der Cyclobutenonyl-Einheit schließen, da jedem der Ringatome und den drei Phenylgruppen ein Signal bzw. eine Signalgruppe zugeordnet werden kann. Nach der Größe der $J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstanten der C_{CO} -Kerne sollte der Phosphor-

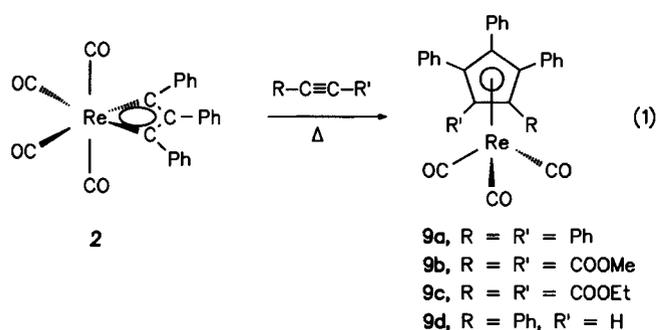
Tab. 3. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Komplexe **1–9**. Die Lösungsmittelsignale wurden als interner Standard verwendet (CDCl_3 $\delta = 77.0$, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ $\delta = 29.8$, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ $\delta = 128.0$)

Verbind.	δ Multiplizität, $J_{\text{C-P}}$ [Hz], (Gruppierung)	Lösungsm.
1 [c,e]	185.41 (cis CO), 179.67 (trans CO), 160.95 (C=C), 133.88, 130.79, 128.32, 127.67, 127.46, 126.49, 123.26 (C_6H_5), 12.76 (Re-C)	$[\text{D}_6]$ -Aceton
2	195.78 (CO), 193.37 (CO), 131.91 ^[b] , 128.97 (C_6H_5)	CDCl_3
2 [a]	244.34 (Re-C), 196.08 (CO), 193.21 (CO), 176.42 (C-C-C), 146.28, 139.95, 132.57, 131.93, 129.34, 128.76, 128.24, 127.60 (C_6H_5)	CDCl_3
3a	197.74 (CO), 194.99 (CO), 175.72 (C=O), 131.34, 130.89, 130.77, 130.10, 129.76, 128.67, 128.40, 127.27 (C_6H_5), 107.22 (C-C-C), 78.30 (C-C-C)	CDCl_3
3b [e]	197.17 d, 12.5 (CO), 194.36 d, 34 (CO), 175.16 d, 25 (C=O), 134.47, 130.14, 129.63, 129.58, 128.44, 126.49 (C_6H_5), 95.03 d, 8 (C-C-C), 94.64 d, 4 (C-C-C), 14.30 d, 32.5 (P(CH_3) ₃)	CDCl_3
3c [e]	193.95 ^[b] (CO), 174.67 d, 10 (C=O), 134.52, 130.32, 129.74, 129.50, 128.32, 126.55 (C_6H_5), 98.82 d, 7 (C-C-C), 67.50 ^[b] (C-C-C), 52.73 d, 3 (P(OCH ₃) ₃)	CDCl_3
4	195.09 (CO), 139.99, 138.62, 137.49, 136.42, 135.16, 133.11, 133.01, 130.24, 127.92, 127.21, 127.09, 126.91, 126.70, 126.60, 126.12, 125.83, (C_6H_5), 122.78 (C3), 98.63 (C4), 66.04 (C2), 56.45 (C1)	CDCl_3
5	241.12 (Re-C), 210.84 (C=O-Re), 192.42 (CO), 191.96 (CO), 187.79 (CO), 148.55 (C=C-Re), 151.38, 138.52, 137.41, 132.65, 131.18, 130.15, 128.10, 127.97, 127.71, 126.65, 126.26, 124.64 (C_6H_5)	CDCl_3
6 [e]	258.04 (Re-C), 209.42 (C=O-Re), 202.12 (CO), 191.49 (CO), 147.51 (Re-C=C), 151.24, 139.35, 137.99, 132.14, 131.15, 129.94, 127.96, 127.35, 126.28, 125.90, 125.60 (C_6H_5), 57.32 (N(CH_3) ₃)	CDCl_3
7 [d]	251.20 d, 13 (Re-C), 207.97 d, 3 (C=O-Re), 197.37 d, 13 (cis CO), 197.12 d, 13 (cis CO), 190.78 d, 85 (trans CO), 147.11 (Re-C=C), 152.02, 139.56, 138.42, 131.48, 131.29, 129.61, 127.83, 127.78, 127.03, 126.05, 125.63, 125.56 (C_6H_5), 52.10 ^[b] (P(OCH ₃) ₃)	CDCl_3
8a [c,e]	198.51 (C=O), 183.75 (cis CO), 179.37 (trans CO), 178.28 (C=C), 151.19 (C=C), 134.67, 129.71, 129.57, 128.36, 127.97, 127.85, 127.51, 127.37, 126.55, 124.64, 123.50 (C_6H_5), 60.09 (Re-C)	$[\text{D}_6]$ -Aceton
8b [d,e]	201.58 d, 4 (C=O), 191.69 d, 13 (cis CO), 191.44 d, 12 (cis CO), 189.39 d, 47 (trans CO), 186.32 d, 6 (cis CO), 181.51 d, 2.5 (C=C), 152.72 d, 1.8 (C=C), 136.41, 131.32, 130.19, 129.21, 129.14, 128.93, 128.48, 128.00, 127.68, 126.38, 124.20 (C_6H_5), 60.95 d, 6.4 (Re-C), 18.41 d, 33 (P(CH_3) ₃)	CDCl_3
8c [d,e]	200.84 d, 2.7 (C=O), 189.59 d, 15 (cis CO), 189.04 d, 15 (cis CO), 183.97 d, 11.5 (cis CO), 186.82 d, 83 (trans CO), 178.64 (C=C), 153.31 d, 3.5 (C=C), 136.12, 134.50, 131.19, 130.79, 130.27, 129.42, 128.98, 128.85, 128.39, 127.66, 127.22 (C_6H_5), 60.37 d, 8 (Re-C), 52.92 d, 6 (P(OMe) ₃)	CDCl_3
8d [e]	202.73 d, 6 (C=O), 184.21 (C=C), 152.51 t, 3.7 (C=C), 136.08, 131.59, 130.14, 129.18, 128.90, 128.38, 128.28, 127.80, 127.01, 126.85, 126.27 (C_6H_5), 60.33 t, 7 (Re-C), 19.41 d, 28 (PMe ₃), 18.41 d, 28 (PMe ₃)	CDCl_3
8e [e]	201.89 t, 2.5 (C=O), 194.16 t, 14 (2 CO), 188.24 t, 11.5 (CO), 177.17 (C=C), 154.03 t, 4.3 (C=C), 136.27, 132.35, 130.23, 129.76, 129.29, 128.87, 128.83, 127.58, 126.93, 126.78, 122.66 (C_6H_5), 60.00 t, 8 (Re-C), 52.24 ^[b] (P(OMe) ₃)	CDCl_3
9a	196.26 (CO), 133.16, 131.34, 128.40, 128.19 (C_6H_5), 107.90 (Cp)	$[\text{D}_6]$ -Benzol
9b [e]	192.92 (CO), 164.02 (C=O), 132.46, 132.10, 129.38, 128.79, 128.32, 128.11 (C_6H_5), 110.32 (Cp-Ph), 110.10 (Cp-Ph), 93.72 Cp-COOMe), 52.91 (CH_3)	CDCl_3
9c [e]	194.56 (CO), 163.75 (C=O), 133.83, 133.38, 130.67, 129.74, 129.45, 129.05 (C_6H_5), 111.97 (Cp-Ph), 111.27 (Cp-Ph), 95.99 (Cp-COOEt), 62.84 (CH_2), 14.00 (CH_3)	$[\text{D}_6]$ -Aceton
9d [e]	195.44 (CO), 132.99, 131.87, 131.07, 130.02, 128.36, 128.16, 128.01 (C_6H_5), 108.78 (Cp-Ph), 106.97 (Cp-Ph), 82.06 (Cp-H)	CDCl_3

^[a] Spektrum bei -50°C aufgenommen. — ^[b] Breites Signal. — ^[c] *cis/trans* bezügl. des organischen Restes. — ^[d] *cis/trans* bezügl. des Phosphorliganden. — ^[e] Signale C_{Ph} teilweise überlappend.

ligand in **8b, c** *cis*-ständig zum Cyclobutenonyl-Rest angeordnet sein. Nach den Kopplungsmustern in den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von **8d** und **8e** stehen die Phosphorliganden *cis* bzw. *trans* zueinander.

Da **2** nach den Reaktionen in Schema 1 im wesentlichen elektrophilen Charakter besitzt, überrascht es nicht, daß Alkine als Donatoren fungieren können und unter Cycloaddition die Bildung von Cyclopentadienyl-Gruppen^[26] induzieren. Durch Reaktion von **2** mit Diphenylacetylen oder Phenylacetylen erhält man in siedendem Hexan den Tricarbonyl(η^5 -pentaphenylcyclopentadienyl)rhenium-Komplex **9a** bzw. ein Tricarbonyl(η^5 -1,2,3,4-tetraphenylcyclopentadienyl)rhenium **9d**. Mit elektronenziehenden Gruppen substituierte Alkine, wie Acetylendicarbonsäure-dimethyl- und -diethylester ergeben vergleichbare Cyclopentadienyltricarbonylrhenium-Derivate **9b** und **9c**.



Die Cyclopentadienyl-Komplexe **9a–d** zeigen im IR-Spektrum im Bereich von $2200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ zwei (**9a**) oder drei Banden (**9b–d**) für die $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungen des $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragmentes. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man für die Cp-Ringatome entsprechend den Substitutionsmustern symmetriebedingt ein Signal (**9a**) bzw. drei Resonanzen (**9b, c, d**) (siehe Tab. 3).

Tab. 4. ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen **3b, c, 7** und **8b–e** rel. H_3PO_4 in CDCl_3

Verbindung	δ	Multiplizität, $J_{\text{P-P}}$ [Hz]
3b	-38.66	
3c	119.57 breit	
3c[a]	118.52	
3c[b]	126.46	111.52
7	128.32	
8b[a]	-45.31	
8c	109.65 breit	
8d	-46.83 d, 33	-46.09 d, 33
8e	112.68	

[a] In CD_2Cl_2 , Raumtemperatur. — [b] In CD_2Cl_2 , -50°C .

Mit elektrophilen Reagenzien wie Trifluoressigsäure, Methansulfonsäure, Tetrafluoroborsäure oder Trimethyloxonium-tetrafluoroborat geht **2** bei Raumtemperatur keine Reaktion ein.

Röntgenstrukturanalysen von **4, 5** und **8c**

Die Konstitution von **4** war auf der Basis von spektroskopischen Daten nicht eindeutig zu klären, deshalb wurde eine Kristallstrukturuntersuchung durchgeführt.

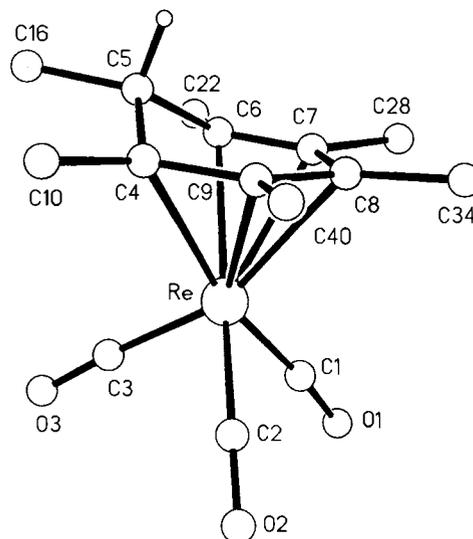


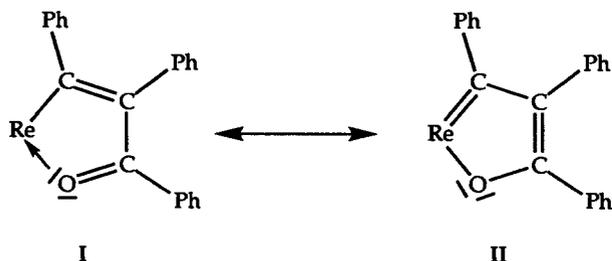
Abb. 1. Strukturmodell des Komplexes **4** ohne Wasserstoffatome

Das Rheniumzentrum besitzt in **4** pseudo-tetraedrische Koordination (Cyclohexadienylsystem eine Ligandeneinheit, vgl. Abb. 1). Die Geometrie des Ringliganden ist in allen Strukturparametern (Abstände, Winkel, Interplanarwinkel) derjeniger anderer Cyclohexadienylmetalltricarbonyl-Komplexe (Metall = Cr^[27], Mn^[28], Re^[29], Fe^[27]) ähnlich. In Analogie zu Tricarbonyl(hexamethylcyclohexadienyl)rhenium^[30] steht in **4** der größere Substituent am gesättigten C5-Atom in der sonst ungünstigen *endo*-Position zum Metallatom, was darauf hinweist, daß H_{exo} von außerhalb der Koordinationssphäre, vermutlich durch radikalische Abstraktion, an den Ringliganden addiert wurde. C4, C6, C7, C8 und C9 des Cyclohexadienyl-Liganden liegen annähernd in einer Ebene (durchschnittliche Abweichung aus der besten Ebene 0.46 pm). Der gemittelte Re–C-Abstand beträgt 233 pm und das Re-Atom befindet sich 188.0 pm unterhalb des Schwerpunktes dieser Ebene. Der Interplanarwinkel zwischen der planaren π -Einheit und der Ebene von C4, C5 und C6 beträgt 44.2° .

Tab. 5. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel $[\circ]$ der Verbindung **4**. * A = Schwerpunkt Ebene C4, C6, C7, C8, C9. Die Atombezeichnungen entsprechen denen in Abb. 1. In Klammern angegebene Zahlen entsprechen den Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstellen

Ausgewählte Bindungsabstände [pm]:
Re–C1 183.3 (20), Re–C2 187.4 (17), Re–C3 188.4 (19), Re–C4 236.8 (14), Re–C6 236.1 (15), Re–C7 229.5 (15), Re–C8 234.1 (14), Re–C9 230.3 (15), C4–C5 148.8 (23), C4–C9 142.0 (20), C5–C6 158.4 (24), C6–C7 132.5 (20), C7–C8 144.9 (19), C8–C9 141.7 (20), Re–A* 188.0; ausgewählte Bindungswinkel $[\circ]$: C1–Re–C2 82.6(8), C1–Re–C3 87.3(9), C2–Re–C3 87.9(8), C1–Re–C4 166.6(7), C2–Re–C4 107.8(6), C3–Re–C4 101.2(7), C1–Re–C6 105.6(7), C2–Re–C6 169.8(6), C3–Re–C6 98.4(7), C4–Re–C6 63.2(5), C1–Re–C7 93.0(7), C2–Re–C7 142.6(7), C3–Re–C7 129.1(7), C4–Re–C7 73.6(5), C6–Re–C7 33.0(5), C1–Re–C8 104.9(7), C2–Re–C8 109.0(7), C3–Re–C8 160.1(6), C4–Re–C8 64.2(5), C6–Re–C8 63.4(5), C7–Re–C8 36.4(5), C1–Re–C9 137.5(7), C2–Re–C9 96.0(7), C3–Re–C9 135.2(7), C4–Re–C9 35.4(5), C6–Re–C9 73.8(5), C7–Re–C9 62.9(5), C8–Re–C9 35.5(5), C5–C4–C9 113.9(13), C4–C5–C6 107.5(15), C5–C6–C7 113.7(13), C6–C7–C8 125.7(13), C7–C8–C9 113.8(12), C4–C9–C8 123.8(13)

Die Molekülstruktur von **5** (Abb. 2) zeigt ein verzerrt oktaedrisch koordiniertes Rheniumzentrum, wobei O5, C5, C2 und C3 eine Ebene bilden und die restlichen zwei Positionen von CO-Liganden eingenommen werden. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 6 zusammengefasst. Der Metallfünfring ist nahezu planar, die mittlere Abweichung aus der Ebene (Re, O5, C5, C6, C7) beträgt 0.91 pm. Der Rhenium–C5-Abstand spricht mit 213.9 pm für einen geringen Re=C-Doppelbindungsanteil^[31]. Für die Beschreibung der Bindungssituation des Rhenafünfringes müssen die mesomeren Isofuran- und Furan Grenzformeln **I** und **II** berücksichtigt werden^[21a].



Zu einer vergleichbaren Aussage führt die Interpretation der Lage des ^{13}C -NMR-Signales für diese α -Kohlenstoffatome in **5–7** ($\delta = 241$ in **5**, 258 in **6**, 251 in **7**), die in Analogie zu Molybdän- und Wolframfuran-Systemen^[32] sehr tieffeldverschoben ist und somit für Mehrfachbindungsanteile zum Metallzentrum spricht. Dieser strukturelle Trend steht den Beobachtungen bei Osmium- und Tantal-Fünfringverbindungen^[33] entgegen, in welchen offensichtlich Resonanzstruktur **I** vorherrscht.

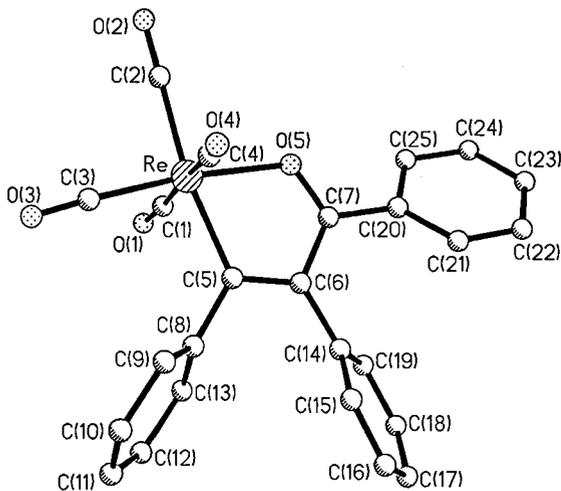


Abb. 2. Strukturmodell der Verbindung **5**

Da eine η^1 -Bindungsweise des Cyclobutenonyl-Restes an ein Übergangmetallfragment, wie sie in den Komplexen **8** vorliegt, bisher noch nicht strukturell charakterisiert werden konnte, wurde für diesen Verbindungstyp an **8c** eine Kristallstrukturuntersuchung durchgeführt. Eine σ -Koordination der Cyclobutenonyl-Einheit, jedoch über ein vinyliches- sp^2 -Kohlenstoffatom des Vierringes, wurde in isome-

ren Komplexen mit L_2CpFe -Fragmenten ($\text{L} = \text{CO}$, $\text{L}_2 = \text{Diphos}$)^[34] röntgenographisch belegt.

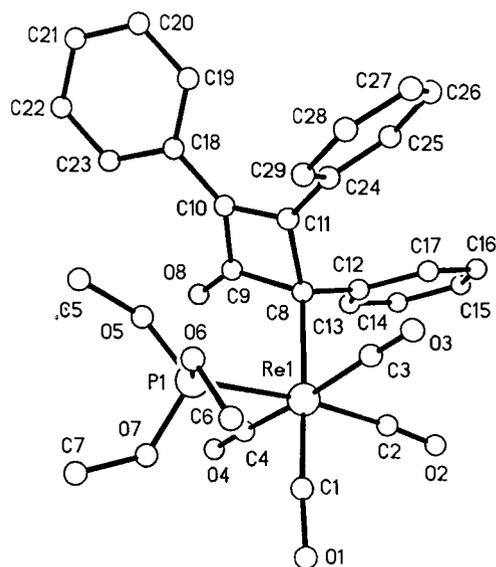


Abb. 3. Strukturmodell des Komplexes **8c**

Tab. 6. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] der Verbindung **5**. Die Atombezeichnung folgt derjenigen in Abb. 2. In Klammern angegebene Zahlen entsprechen den Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstellen

Ausgewählte Bindungsabstände [pm]:	Re–O5 214.4(7), Re–C1 198.7(10), Re–C2 197.9(8), Re–C3 191.4(10), Re–C4 202.2(10), Re–C5 213.9(8), O5–C7 128.6(10), C5–C6 136.9(12), C5–C8 148.5(12), C6–C7 145.4(12), C6–C14 149.9(11), C7–C20 146.8(13);
ausgewählte Bindungswinkel [°]:	C2–Re–C5 169.4(4), C4–Re–C5 89.6(3), Re–C5–C6 116.8(6), O5–C7–C6 117.8(8), O5–Re–C1 91.2(4), O5–Re–C2 95.0(3), C1–Re–C2 91.2(4), O5–Re–C3 173.3(3), C1–Re–C3 89.3(4), C2–Re–C3 91.7(4), O5–Re–C4 93.3(3), C1–Re–C4 173.2(4), C2–Re–C4 93.5(4), C3–Re–C4 85.6(4), O5–Re–C5 74.7(3), C1–Re–C5 86.8(4), C3–Re–C5 98.7(4), Re–O5–C7 117.3(6), C5–C6–C7 113.3(7).

Tab. 7. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] der Verbindung **8c**. Die Atomkennzeichnung entspricht der in Abb. 3. In Klammern angegebene Zahlen entsprechen den Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstellen

Ausgewählte Bindungsabstände [pm]:	Re–C1 178.2 (19), Re–C2 195.4 (13), Re–C3 198.9 (10), Re–C4 199.4 (10), Re–P1 240.8 (12), Re–C8 228.2 (12), C1–O1 129.5 (22), C2–O2 116.0 (16), C3–O3 112.8 (13), C4–O4 114.3 (12), C8–C9 156.8 (13), C8–C11 160.5 (14), C8–C12 146.7 (17), C9–O8 121.5 (11), C9–C10 147.1 (14), C9–C11 202.0 (12), C10–C11 137.2 (13), C10–C18 146.2 (14), C11–C24 145.9 (12);
ausgewählte Winkel [°]:	C1–Re–C2 91.6(7), C1–Re–C3 93.4(6), C2–Re–C3 89.9(5), C1–Re–C4 92.2(5), C2–Re–C4 89.0(5), C3–Re–C4 174.3(6), C1–Re–P1 82.4(5), C2–Re–P1 173.4(4), C3–Re–P1 93.0(4), C4–Re–P1 88.6(4), C1–Re–C8 178.5(6), C2–Re–C8 89.8(5), C3–Re–C8 87.2(5), C4–Re–C8 87.2(4), P1–Re–C8 96.3(3), C9–C8–C11 79.1(7), Re–C8–C12 110.7(7), C9–C8–C12 112.1(9), C11–C8–C12 115.1(10), C8–C9–C10 94.0(7), C9–C10–C11 90.5(8), C8–C11–C10 96.4(7).

Die Strukturbestimmung von **8c** ergab eine pseudooktaedrische Umgebung für das Rheniumzentrum (Abb. 3). Die Winkel C3–Re–C4 (174.3°) und C2–Re–P1 (173.4°) weichen am deutlichsten von einer idealen Geometrie ab (Tab. 7). Der Cyclobutenonyl-Ligand und die Trimethylphosphit-Einheit stehen *cis* zueinander. Mit 228.2 pm entspricht der Re–C8-Abstand einer aufgeweiteten Re–C-Einfachbindung^[31]. Der Metall–C-Abstand der zum Cyclobutenonyl-Rest *trans*-ständigen CO-Funktion ist deutlich verkürzt (178.2 pm), was auf eine σ -Donoreigenschaft ohne nennenswerte π -Rückbindung der $\text{C}_3\text{R}_3\text{CO}$ -Einheit hinweist. Verglichen mit den übrigen Re–CO-Bindungen (Re–C3 198.8,

Re—C4 199.4 pm) findet man den Abstand der zum Phosphordonor *trans*-ständigen CO-Funktion nur wenig verkürzt (Re—C2 195.4 pm). Die Daten für die Ringabstände C8—C9 (156.8 pm) und C8—C11 (160.5 pm) von **8c** entsprechen langen σ -C—C-Bindungen, die länger als die von organischen Cyclobutenon-Derivaten^[35] sind.

Wir danken dem Schweizer Nationalfonds für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die im folgenden beschriebenen Arbeiten wurden unter Stickstoff mit Schlenkrohrtechnik durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren mit den laborüblichen Methoden absolutiert. Lösungsmittel für die Säulenchromatographie wurden ohne vorherige Behandlung eingesetzt. — Chromatographische Trennungen: Säulen mit Durchmesser ca. 3 cm und Füllhöhe 20–25 cm, ca. –20°C, Kieselgel 60 (70–230 mesh ASTM) Merck. — Bestrahlungen: Philips HPK-125-Quecksilberhochdrucklampe, Umlaufapparat der Firma Mangels. — Decacarbonylrhenium wurde von der Firma Johnson Matthey bezogen oder nach Literaturvorschrift erhalten^[36]. $C_3Ph_3BF_4$ ^[37], $C_3Ph_3PF_6$ ^[3] und Di-*p*-tolylacetylen^[38] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. — ¹H- und ¹³C-NMR: Varian-Gemini-200, 200 bzw. 50.3 MHz. — ³¹P-NMR: Varian XL-200. — IR: Bio-Rad FTS-45 oder Digilab FTS-15E. — MS: Finnigan MAT 8430 (70 eV). — Schmelzpunkte: Schmelzpunktapparat der Firma Büchi 530, nicht korrigiert.

Pentacarbonyl(η^2 -1,2,3-triphenyl-2-cyclopropen-1-yl)rhenium (1): Eine Lösung von $Re_2(CO)_{10}$ (2.0 g, 3.0 mmol) in Tetrahydrofuran (200 ml) wurde durch Schütteln mit überschüssigem Natriumamalgam während 2–2.5 h bei 0°C reduziert. Das Amalgam wurde abgetrennt und die orange Lösung des $Re(CO)_5^-$ -Anions in ein Schlenkrohr übergeführt. Nachdem die Reaktionsmischung auf –80°C abgekühlt wurde, gab man 2 Äquivalente [bezogen auf $Re_2(CO)_{10}$] C_3Ph_3X [$X = BF_4$ (2.17 g), PF_6 (2.53 g)] zu und rührte bei tiefer Temperatur ca. 2 h. Anschließend ließ man die gelbe Lösung langsam auf –10°C aufwärmen und entfernte das Lösungsmittel i. Vak. Der gelbe Rückstand wurde mehrmals mit Hexan extrahiert, filtriert und bei –80°C kristallisiert. Um die Verbindung analysenrein zu erhalten, mußte die oben erhaltene Hexanlösung an einer Kieselsäule chromatographiert und **1** mit Toluol/Hexan (1:4) als gelbe Zone eluiert werden. Ausb. 1.09 g (60–73%), Schmp. 109–111°C (Zers.). — MS EI, m/z : 594 $[M]^+$, 566 $[M - CO]^+$, 538 $[M - 2 CO]^+$, 510 $[M - 3 CO]^+$, 482 $[M - 4 CO]^+$, 454 $[M - 5 CO]^+$. — $C_{26}H_{15}O_5Re$ (593.6): ber. C 52.59, H 2.55, Re 31.36; gef. C 51.91, H 3.00, Re 30.87.

Tetracarbonyl(η^2 -1,2,3-triphenylpropentriyl)rhenium (2): 1.0 g (1.68 mmol) **1** wurde in 500 ml Hexan bei –20°C 2 h bestrahlt. Die grüne Lösung wurde auf ca. 30 ml i. Vak. eingengt und an Kieselgel chromatographiert. Mit Toluol/Hexan (1:10) erhielt man eine grüne Bande und nach Umkristallisation aus Hexan bei –30°C **2** als grüne Quader. Ausb. 240 mg (25%), Schmp. 150–152°C. — MS EI, m/z : 566 $[M]^+$, 538 $[M - CO]^+$, 510 $[M - 2 CO]^+$, 482 $[M - 3 CO]^+$, 454 $[M - 4 CO]^+$. — $C_{25}H_{15}O_4Re$ (565.6): ber. C 53.25, H 2.72, Re 32.92; gef. C 53.09, H 2.67, Re 32.86.

Bildung von 2 neben Tetracarbonyl(η^3 -4-oxo-1,2,3-triphenylcyclobutenyl)rhenium (3a) und Tricarbonyl(η^5 -1,2,3,4,5,6-hexaphenylcyclohexadienyl)rhenium (4): Erhitzt man 1.0 g (1.68 mmol) **1** in 60 ml Hexan 3–4 h unter Rückfluß, erhält man eine dunkelgrüne Lösung und einen orangen Niederschlag. Die dunkelgrüne Lösung

wird dekantiert und bei 10°C ca. 12 h kaltgestellt. Es haben sich wenige blaßgelbe Kristalle von **4** gebildet, die aus Hexan umkristallisiert werden können. Die grüne Lösung von **2** wird wie oben beschrieben aufgearbeitet. Nachdem der orange Rückstand mit Hexan gewaschen wurde, erhält man **3a** analysenrein. Verlängerung der Reaktionszeiten auf 12–16 h erhöht die Ausb. an **3** (65%) und vermindert den Anteil von **2** (15%). — Ausb. 0.38 g **2** (40%), 0.4 g **3** (40%).

3a: Schmp. 203–204°C (Zers.). — $C_{26}H_{15}O_5Re$ (593.6): ber. C 52.59, H 2.55, Re 31.36; gef. C 53.19, H 2.70, Re 31.05.

4: Schmp. >260°C (Zers.). — MS EI, m/z : 806 $[M]^+$, 778 $[M - CO]^+$, 729 $[M - Ph]^+$, 722 $[M - 3 CO]^+$, 645 $[M - Ph, 3 CO]^+$.

Tetracarbonyl(η^2 -3-oxo-1,2,3-triphenyl-1-propenyl)rhenium (5) und Tricarbonyl(trimethylamin)(η^2 -3-oxo-1,2,3-triphenyl-1-propenyl)rhenium (6): Eine Lösung von 1.0 g (1.68 mmol) **1** in Toluol (150–200 ml) wurde mit einem Überschuß an Me_3NO (1.0 g, 13.3 mmol, anstelle des wasserfreien Me_3NO kann auch das handelsübliche $Me_3NO \cdot 2 H_2O$ eingesetzt werden) versetzt. Zunächst färbte sich die Lösung grünlich. Nach beendeter Reaktion (24 h) wurde das Lösungsmittel aus der nun roten Reaktionsmischung i. Vak. entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde in Toluol/Hexan (1:4) aufgenommen und säulenchromatographisch aufgearbeitet. Zunächst konnte **5** in Spuren (Toluol/Hexan 1:4) und **6** (Toluol/Hexan 1:1) als rote Bande eluiert werden. Nach Umkristallisieren aus Toluol/Hexan erhält man rote Nadeln von **6**. Komplex **5** wurde IR- und NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Ausb. 0.72 g **6** (70%). — MS EI, m/z : 613 $[M]^+$, 585 $[M - CO]^+$, 554 $[M - NMe_3]^+$, 557 $[M - 2 CO]^+$, 526 $[M - NMe_3, CO]^+$, 498 $[M - NMe_3, 2 CO]^+$, 442 $[M - NMe_3, 4 CO]^+$. — $C_{27}H_{24}NO_4Re$ (612.7): ber. C 52.93, H 3.94, N 2.28, Re 30.39; gef. C 52.69, H 3.45, N 2.28, Re 30.18.

Tricarbonyl(trimethylphosphit)(η^2 -3-oxo-1,2,3-triphenyl-1-propenyl)rhenium (7): 0.50 g (0.81 mmol) **6** wurden zusammen mit 0.1 ml $P(OMe)_3$ in Toluol 4 h unter Rückfluß erhitzt (IR-Kontrolle). Nachdem auf Raumtemp. abgekühlt war, wurde das Lösungsmittel vollständig im Hochvakuum entfernt und der Rückstand aus Hexan bei –30°C umkristallisiert. Man erhielt rotorange Kristalle von **7**. Ausb. 0.33 g (60%), Schmp. 95–96°C. — MS EI, m/z : 678 $[M]^+$, 650 $[M - CO]^+$, 622 $[M - 2 CO]^+$, 594 $[M - 3 CO]^+$. — $C_{27}H_{24}O_7PRe$ (677.7): ber. C 47.85, H 3.57, Re 27.47; gef. C 47.57, H 3.58, Re 27.46.

Darstellung von 5 ausgehend von 6 und CO: 0.50 g (0.81 mmol) wurden in 60 ml Toluol gelöst. Man leitete einen schwachen CO-Strom in die Lösung, währenddessen die Temp. langsam auf 60°C erhöht wurde. Nach ca. 30 min färbte sich die anfangs rote Lösung gelb. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum verblieb ein gelber Rückstand von **5**, Ausb. 0.47 g (99%), Schmp. 155–157°C. — MS EI, m/z : 582 $[M]^+$, 554 $[M - CO]^+$, 526 $[M - 2 CO]^+$, 498 $[M - 3 CO]^+$, 470 $[M - 4 CO]^+$. — $C_{25}H_{15}O_5Re$ (581.6): ber. C 51.63, H 2.59, Re 32.01; gef. C 50.99, H 2.53, Re 31.42.

Tricarbonyl(trimethylphosphan)(η^3 -4-oxo-1,2,4-triphenylcyclobutenyl)rhenium (3b): Eine Lösung von 0.50 g (0.84 mmol) **3a** in Toluol (100 ml) wurde mit 2 Äquivalenten PMe_3 versetzt und bei Raumtemp. gerührt. Direkt nach Zugabe von Trimethylphosphan trat eine Rotfärbung der Reaktionslösung auf, die nach ca. 20 min wieder verschwand. Nach 1.5 h bei Raumtemp. erhielt man eine gelbe Lösung, die IR-spektroskopisch nur $\nu(CO)$ Banden für **3b** zeigte. Läßt man länger rühren, wird die Bildung von **8d** beobachtet. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand aus Hexan bei –30°C umkristallisiert. Man erhielt ei-

nen blaßgelben mikrokristallinen Niederschlag von **3b**. Ausb. 300 mg (55%), Schmp. 171–173°C (Zers.). – MS EI, m/z : 642 $[M]^+$, 614 $[M - CO]^+$, 586 $[M - 2 CO]^+$, 558 $[M - 3 CO]^+$, 530 $[M - 4 CO]^+$, 267 $[C_3Ph_3]^+$. – $C_{28}H_{24}O_4PRe$ (641.7): ber. C 52.41, H 3.77, Re 29.01; gef. C 52.61, H 4.06, Re 29.00.

*Tricarbonyl(trimethylphosphit)(η^3 -4-oxo-1,2,4-triphenylcyclobutenyl)rhenium (**3c**):* Eine Lösung von 0.50 g (0.84 mmol) **3a** in Toluol (150 ml) wurde mit einem leichten Unterschub an $P(OMe)_3$ (0.10 g, 0.80 mmol) versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung färbte sich zunächst rot, hellte sich dann wieder auf. Das Volumen der Reaktionslösung wurde auf ca. 20 ml reduziert und säulenchromatographisch aufgearbeitet. Zunächst konnte mit Toluol **3a** zurückgewonnen werden, bevor eine gelbe Zone (Toluol/Ether 25:1) von **3c** erhalten wurde. Ausb. 244 mg (42%), Schmp. 60–62°C. – MS EI, m/z : 690 $[M]^+$, 662 $[M - CO]^+$, 634 $[M - 2 CO]^+$, 606 $[M - 3 CO]^+$, 578 $[M - 4 CO]^+$. – $C_{28}H_{24}O_7PRe$ (689.7): ber. C 48.76, H 3.50, Re 26.99; gef. C 49.00, H 3.78, Re 26.46.

*Pentacarbonyl(η^1 -4-oxo-1,2,3-triphenyl-2-cyclobuten-1-yl)rhenium (**8a**):* Eine Lösung von 0.5 g (0.84 mmol) orangem **3a** in 60 ml Toluol wurde unter Einleiten eines schwachen CO-Stroms auf ca. 50°C aufgewärmt. Nach 20–30 min hatte sich die Lösung gelb gefärbt. IR-spektroskopisch war **3a** nicht nachweisbar. Man brach die CO-Zufuhr ab, ließ auf Raumtemp. abkühlen und entfernte das Lösungsmittel vollständig i. Vak. Der Rückstand wurde in Hexan aufgenommen. Bei –30°C erhielt man **8a** als mikrokristallines Pulver, Ausb. 0.42 g (81%), Schmp. 130–131°C. – MS EI, m/z : 622 $[M]^+$, 594 $[M - CO]^+$, 566 $[M - 2 CO]^+$, 538 $[M - 3 CO]^+$, 510 $[M - 4 CO]^+$, 482 $[M - 5 CO]^+$, 454 $[M - 6 CO]^+$. – $C_{27}H_{15}O_6Re$ (621.6): ber. C 52.17, H 2.43, Re 29.95; gef. C 52.40, H 2.63, Re 28.82.

*Tetracarbonyl(trimethylphosphan)(η^1 -4-oxo-1,2,3-triphenyl-2-cyclobuten-1-yl)rhenium (**8b**):* Eine Lösung von 1.0 g (1.68 mmol) **1** und 0.13 g PMe_3 (1.71 mmol) in Hexan (60 ml) wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde über Kieselgur filtriert, auf 30 ml eingengt und an Kieselgel chromatographiert. Mit Toluol/Hexan (1:1) wurde eine gelbe Bande von **8b** eluiert. Nach Umkristallisieren erhielt man **8b** als orange Kristalle. Ausb. 0.97 g (83%), Schmp. 111–112°C. – MS EI, m/z : 670 $[M]^+$, 642 $[M - CO]^+$, 594 $[M - PMe_3]^+$, 586 $[M - 3 CO]^+$, 558 $[M - 4 CO]^+$. – $C_{29}H_{24}O_5PRe$ (669.7): ber. C 52.01, H 3.61, Re 27.80; gef. C 52.22, H 3.60, Re 27.45.

*Tetracarbonyl(trimethylphosphit)(η^1 -4-oxo-1,2,3-triphenyl-2-cyclobuten-1-yl)rhenium (**8c**):* Eine Lösung von 1.25 g (2.10 mmol) **1** und 0.26 g $P(OMe)_3$ (2.10 mmol) in 60–80 ml Hexan wurde 2.5–3 h unter Rückfluß erhitzt (IR-Kontrolle). Man ließ die Reaktionslösung auf Raumtemp. abkühlen, entfernte das Lösungsmittel vollständig im Hochvakuum und kristallisierte den gelben Rückstand aus Hexan um. Man erhielt einen gelben Niederschlag von **8c**. (Setzte man eine größere Menge an Edukt, z.B. 2 g **1** in 80 ml Hexan, um, so fiel bereits nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemp. ein hoher Anteil von **8c** aus). Ausb. 1.16–1.20 g (77–80%). – MS EI, m/z : 718 $[M]^+$, 690 $[M - CO]^+$, 662 $[M - 2 CO]^+$, 634 $[M - 3 CO]^+$, 606 $[M - 4 CO]^+$, 578 $[M - 5 CO]^+$. – $C_{29}H_{24}O_8PRe$ (717.7): ber. C 48.53, H 3.37, Re 25.94; gef. C 48.80, H 3.33, Re 24.94.

*Tricarbonylbis(phosphordonor)(η^1 -4-oxo-1,2,3-triphenyl-2-cyclobuten-1-yl)rhenium **8d** (L = PMe_3) und **8e** [L = $P(OMe)_3$]:* 0.25 g (0.42 mmol) **3a** wurden in Toluol (100 ml) mit 2.5 Äquivalenten PMe_3 bzw. $P(OMe)_3$ 2 d bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der gelbe Rückstand nochmals in wenig To-

luol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert. Mit Toluol/Ether (25:1) konnte eine gelbe Zone eluiert werden. Nach Umkristallisieren aus Toluol/Hexan (1:4) erhielt man **8d**, **e** als gelbe Kristalle.

8d: Ausb. 270 mg (90%). – MS EI, m/z : 718 $[M]^+$, 690 $[M - CO]^+$, 614 $[M - CO, PMe_3]^+$, 586 $[M - 2 CO, PMe_3]^+$, 558 $[M - 3 CO, PMe_3]^+$.

8e: Ausb. 0.32 g (94%), Schmp. 134–136°C. – MS EI, m/z : 813 $[M]^+$, 518 $[M - C_3Ph_3, CO]^+$, 490 $[M - C_3Ph_3, 2 CO]^+$, 462 $[M - C_3Ph_3, 3 CO]^+$. – $C_{31}H_{33}O_{10}P_2Re$ (813.7): ber. C 45.75, H 4.08, Re 24.03; gef. C 45.60, H 3.61, Re 24.04.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von substituierten Tricarbonyl(cyclopentadienyl)rhenium-Komplexen **9** aus **2** und Alkin ($RCCR'$, $R = R' = Ph, CO_2Me, CO_2Et, R = H, R' = Ph$):* Eine Lösung von 0.30 g (0.52 mmol) in 80 ml Hexan wird mit einem 1.5fachen Überschub an Alkin versetzt. Man erhitzt unter Rückfluß, bis sich die grüne Lösung fast vollständig entfärbt hat. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand aus Hexan bei –30°C umkristallisiert. Man erhält die farblosen bis blaßgelben Verbindungen **9a–d**.

9a: Ausb. 275 mg (72%), Schmp. >265°C. – MS EI, m/z : 715 $[M]^+$, 687 $[M - CO]^+$, 659 $[M - 2 CO]^+$, 631 $[M - 3 CO]^+$. – $C_{38}H_{25}O_3Re$ (715.8): ber. C 63.76, H 3.52; gef. C 64.10, H 3.89.

9b: Ausb. 263 mg (73%). – MS EI, m/z : 680 $[M]^+$, 649 $[M - OMe]^+$, 621 $[M - CO_2Me]^+$, 593 $[M - CO_2Me, CO]^+$, 538 $[M - MeO_2CCCCO_2Me]^+$, 510 $[M - MeO_2CCCCO_2Me, CO]^+$.

9c: Ausb. 250 mg (71%). – MS EI, m/z : 707 $[M]^+$, 634 $[M - CO_2Et]^+$, 606 $[M - CO_2Et, CO]^+$, 537 $[M - EtO_2CCCCO_2Et]^+$.

9d: Ausb. 230 mg (68%), Schmp. 145–147°C. – MS EI, m/z : 640 $[M]^+$, 612 $[M - CO]^+$, 584 $[M - 2 CO]^+$, 556 $[M - 3 CO]^+$.

*Röntgenstrukturanalysen von **4**, **5** und **8c**:* Geeignete Kristalle für die Kristallstrukturbestimmung von **5** konnten durch langsames Abkühlen einer konzentrierten Hexanlösung auf –30°C erhalten

Tab. 8. Kristallstrukturdaten für **4**, **5** und **8c**

	4	5	8c
Formel	$C_{45}H_{31}O_3Re$	$C_{25}H_{15}O_5Re$	$C_{29}H_{24}O_8PRe$
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P1(No.2)$
a [Å]	11.552(4)	11.012(3)	10.251(8)
b [Å]	5.762(4)	10.133(2)	11.215(10)
c [Å]	21.494(7)	19.407(6)	12.972(12)
a [°]			84.36(7)
b [°]	90.04(3)	98.43(2)	77.72(7)
c [°]			70.36(6)
V [Å ³]	3913(2)	2142.1(1)	1372(2)
Z	4	4	2
ρ [g/cm ³]	1.368	1.803	1.737
m [cm ⁻¹]	31.81	57.81	45.93
F ₀₀₀	1600	1120	704
T [°C]	+25	-70	-35
Scan	Wyckoff	2q-q	Wyckoff
Scanbreite [°]	4.0-50.0	2.0-57.0	4.0-55.0
Geschwindigkeit [°/min]	2.25-14.65	2.00-15.00	2.25-15.00
Reflexe gem.	7556	5310	6655
Reflexe mit I > σ	4858(x=6)	3434(x=8)	5456(x=6)
LS-Parameter	444	280	355
R	6.95	4.25	6.44
R _w	7.73	4.87	6.83

werden. Einkristalle von **4** wurden direkt aus der Reaktionslösung und von **8c** aus einer stark konzentrierten Lösung in Toluol bei Raumtemp. isoliert. Die Mess- und Zellparameter können Tab. 8 entnommen werden.

Die Ermittlung der Elementarzellen und die Datensammlungen erfolgten für alle Verbindungen auf einem Siemens-R3m/V-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å). Die Lösung und Verfeinerung der Atomlagen wurden mit dem Programm SHELXTL^[39] durchgeführt. Vollständige Listen der Atomkoordinaten wurden hinterlegt^[40]. Alle Wasserstoffatome waren in idealisierter Geometrie berechnet und als „Rigid Group“ verfeinert.

- [1] ^[1a] R. Gompper, E. Bartmann, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 456. — ^[1b] R. Gompper, E. Bartmann, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 218. — ^[1c] R. Gompper, E. Bartmann, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 209.
- [2] ^[2a] M. D. McClure, D. L. Weaver, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *54*, C59. — ^[2b] C. Mealli, S. Midollini, S. Moneti, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 931. — ^[2c] C. Mealli, S. Midollini, S. Moneti, L. Sacconi, J. Silvestre, T. A. Albright, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 95.
- [3] R. P. Hughes, J. W. Reisch, A. L. Rheingold, *Organomet.* **1985**, *4*, 1754, und darin zitierte Literatur.
- [4] ^[4a] P. D. Frisch, G. P. Khare, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 781. — ^[4b] R. M. Tuggle, D. L. Weaver, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2237.
- [5] R. P. Hughes, W. Kläui, J. W. Reisch, A. Müller, *Organomet.* **1985**, *4*, 1761, und dort zitierte Literatur.
- [6] ^[6a] P. D. Frisch, G. P. Khare, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8267. — ^[6b] M. D. McClure, Ph. D. Dissertation, Carnegie-Mellon University, **1975**.
- [7] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 342.
- [8] E. D. Jemmis, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2570.
- [9] ^[9a] P. Kundel, H. Berke, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *335*, 353. — ^[9b] P. Kundel, H. Berke, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, C31. — ^[9c] P. Kundel, H. Berke, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *339*, 297.
- [10] Ch. Löwe, V. Shklover, H. Berke, *Organomet.* **1991**, *10*, 3396.
- [11] ^[11a] P. J. Desrosiers, R. P. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5593. — ^[11b] D. M. DeSimone, P. J. Desrosiers, R. P. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4842.
- [12] ^[12a] R. R. Schrock, I. A. Weinstock, A. D. Horton, A. H. Liu, M. H. Schofield, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2686. — ^[12b] I. A. Weinstock, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 135.
- [13] W. A. Donaldson, R. P. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4846.
- [14] Bei höheren Temperaturen tritt Koaleszenz für die C₃-Einheit ebenso wie für die acht Phenylresonanzen auf. Die axialen und äquatorialen CO-Liganden zeigen keine Koaleszenz im Temperaturbereich von -50 bis +50 °C und somit offensichtlich keinen Austausch ihrer Positionen.
- [15] L. L. Padolik, J. J. Gallucci, A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *338*, C1.
- [16] ^[16a] D. Baudry, E. Bulot, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *397*, 169. — ^[16b] C. Camaioni-Neto, D. A. Sweigart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1703. — ^[16c] R. D. Pike, T. J. Alavosus, C. A. Camaioni-Neto, J. C. Williams, Jr., D. A. Sweigart, *Organomet.* **1989**, *8*, 2631. — ^[16d] Y. K. Chung, D. A. Sweigart, N. G. Connelly, J. B. Sheridan, M. Brookhart, A. Lukacs, *Organomet.* **1983**, *2*, 649. — ^[16e] D. Baudry, M. Ephritikhine, H. Felkin, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *224*, 363. — ^[16f] D. R. Robertson, I. W. Robertson, T. A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *202*, 309. — ^[16g] N. A. Bailey, E. H. Blunt, G. Fairhurst, C. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 829. — ^[16h] G. A. M. Munro, P. L. Pauson, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *458*, 211. — ^[16i] P. L. Pauson, J. A. Segal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1683. — ^[16j] P. J. C. Walker, R. J. Mawby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 622. — ^[16k] P. J. C. Walker, R. J. Mawby, *Inorg. Chim. Acta* **1973**, *7*, 621. — ^[16l] E. O. Fischer, M. W. Schmidt, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2206.
- [17] Eine Dimerisierung des C₃Ph₃-Restes zu Hexaphenylbenzol wurde an Manganzentren beobachtet^[18]. Entsprechend sollte aus **2** auf einem nicht leicht erklärbareren Weg durch Dimerisierung der Organoeinheit vermutlich zunächst eine 19-e⁻-Spezies
- Tricarbonyl(hexaphenylbenzol)rhenium Re(CO)₃C₆Ph₆ oder eine 17-e⁻-Verbindung mit einer η⁻-Anbindung des Benzolringes erzeugt werden, die sich jeweils durch Abstraktion eines H-Atoms aus dem Lösungsmittel zum 18-e⁻-Komplex **4** stabilisieren.
- [18] W. K. Olander, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2139.
- [19] G. Winkelhaus, H. Singer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1963**, *18*, 418.
- [20] ^[20a] F. Calderazzo, R. Poli, A. Barbati, P. F. Zanazzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1059. — ^[20b] A. J. Pearson, *Metallo-organic Chemistry*, John Wiley & Sons, London, New York, **1985**, S. 281. — ^[20c] A. J. Birch, P. W. Westerman, A. J. Pearson, *Aust. J. Chem.* **1976**, *29*, 1671.
- [21] ^[21a] A. A. H. van der Zeijden, H. W. Bosch, H. Berke, *Organomet.*, im Druck. — ^[21b] H. Kandler, H. W. Bosch, V. Shklover, H. Berke, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 233. — ^[21c] P. Kölbener, H. U. Hund, H. W. Bosch, C. Sontag, H. Berke, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 2251. — ^[21d] H. G. Alt, G. S. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 159. — ^[21e] H. G. Alt, H. I. Hayden, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *316*, 301. — ^[21f] H. G. Alt, H. I. Hayden, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 337.
- [22] ^[22a] P. DeShong, D. R. Sidler, P. J. Rybczynski, G. A. Slough, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2575. — ^[22b] M. R. Torres, A. Vegas, A. Santos, J. Ros, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, 413. — ^[22c] H. G. Alt, G. S. Herrmann, H. E. Engelhardt, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *331*, 329. — ^[22d] B. L. Booth, E. J. R. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 417. — ^[22e] B. L. Booth, R. G. Hargreaves, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 308.
- [23] Zunächst treten zwei Signale, ein intensives bei $\delta = 120.44$ und ein schwaches für **3b** bei 118.61 auf. Im Verlauf der Reaktion ([D₆]Toluol, rel. H₃PO₄) verschwindet die Resonanz bei tieferem Feld vollständig, während diejenige für **3b** zunimmt.
- [24] Rhenium- und Manganallyl-Komplexe: ^[24a] B. J. Brisdon, D. A. Edwards, J. W. White, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *175*, 113. — ^[24b] D. H. Gibson, W.-L. Hsu, D.-S. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *172*, C7. — ^[24c] L. S. Stuhl, E. L. Muetterterts, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2148. — ^[24d] E. W. Abel, S. Moorhouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1706. — ^[24e] G. Davidson, D. C. Andrews, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 126. — ^[24f] Lit. ^[20b], S. 24.
- [25] J. Gasteiger, U. Strauß, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 867.
- [26] ^[26a] S. F. Pedersen, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wassermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6808. — ^[26b] R. R. Schrock, S. F. Pedersen, M. R. Churchill, J. W. Ziller, *Organomet.* **1984**, *3*, 1574. — ^[26c] R. Federe, J. F. Hinton, W. A. Korfmacher, J. P. Freeman, N. T. Allison, *Organomet.* **1985**, *4*, 614.
- [27] M. F. Semmelhack, H. T. Hall, Jr., R. Farina, M. Yoshifuji, G. Clark, T. Barger, K. Hirotsu, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3.
- [28] ^[28a] S. D. Ittel, J. F. Whitney, Y. K. Chung, P. G. Williard, D. A. Sweigart, *Organomet.* **1988**, *7*, 1323. — ^[28b] N. G. Connelly, M. J. Freeman, A. G. Orpen, A. R. Sheehan, J. B. Sheridan, D. A. Sweigart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1019. — ^[28c] M. R. Churchill, F. R. Scholer, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1950.
- [29] ^[29a] B. Niemer, M. Steimann, W. Beck, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1767. — ^[29b] D. Baudry, M. Ephritikhine, H. Felkin, Y. Jeannin, F. Robert, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *220*, C7.
- [30] P. H. Bird und M. R. Churchill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 777.
- [31] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1.
- [32] H. G. Alt, H. E. Engelhardt, U. Thewalt, J. Riedle, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 165.
- [33] ^[33a] J. R. Strickler, M. A. Bruck, P. A. Wexler, D. E. Wigley, *Organomet.* **1990**, *9*, 266. — ^[33b] H. Werner, R. Weinand, H. Otto, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *307*, 49.
- [34] ^[34a] A. G. M. Barrett, N. E. Carpenter, J. Mortier, M. Sabet, *Organomet.* **1990**, *9*, 151. — ^[34b] Yu. L. Slovokhtov, A. I. Yanovskiy, V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *184*, C57.
- [35] ^[35a] L. S. Trifonov, A. S. Orachovats, R. Prew, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 708. — ^[35b] H. Knorr, W. Ried, U. Knorr, W. Schuckmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1266. — ^[35c] S. M. Krueger, J. A. Kapecki, J. E. Baldwin, I. C. Paul, *J. Chem. Soc. (B)* **1969**, 796. — ^[35d] I. L. Karle, K. Britts, *Z. Kristallogr.* **1965**, *121*, 190.
- [36] L. S. Crocker, G. L. Gould, D. M. Heinekey, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *342*, 243.

- ^[37] P. R. Hughes, J. M. J. Lambert, D. W. Whitman, J. L. Hubbard, W. P. Henry, A. L. Rheingold, *Organomet.* **1986**, *5*, 789. – Die Bis(triphenylcyclopropenyl)ether-Lösung wurde mit einem kleinen Überschuß von $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (57proz. Lösung in Ether) bei 0°C versetzt. Der cremefarbene Niederschlag, der sich bildet, wurde abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 65%.
- ^[38] T. Mukaiyama, H. Nambu, T. Kumamoto, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2243.
- ^[39] Berechnungen wurden auf einer Digital Equipment Corp. Micro VAX II unter Verwendung des Programmpaketes *Siemens SHELXTL-Plus* ausgeführt.
- ^[40] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56926, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[464/92]