

**DIE STEREOCHEMIE DES INSERTIONSPRODUKTS AUS
 BIS(η^5 -CYCLOPENTADIENYL)MOLYBDÄNDIHYDRID UND
 ACETYLENDICARBONSÄUREDIMETHYLESTER.
 DIE KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON
 BIS(η^5 -CYCLOPENTADIENYL)HYDRIDO- $\{\eta^1$ -(1,2-
 BIS(METHOXYCARBONYL)-(Z)-VINYL)}MOLYBDÄN ***

G.E. HERBERICH*, B. HESSNER und J. OKUDA

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Strasse 1, D-5100
 Aachen (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 25. April 1983)

Summary

The structure of the insertion product of dimethyl acetylenedicarboxylate into the molybdenum–hydrogen bond of molybdenocene dihydride, $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2$, has been determined by X-ray methods. This complex, $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}[(Z)\text{-C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{CHCO}_2\text{CH}_3]$, crystallizes in a monoclinic space group, $P2_1/c$, with $Z = 4$ in a unit cell of dimensions a 1163.4(8), b 1298.3(7), c 1138.8(4) pm, β 117.44(6)°. The structure has been elucidated by heavy-atom methods from 1548 reflections ($I > 3\sigma(I)$) and refined to $R_w = 0.048$. The complex consists of a bis(η^5 -cyclopentadienyl)molybdenum fragment attached to an η^1 -alkenyl skeleton. The hydridic hydrogen atom has not been located. The ester groups are in *trans* disposition, in contrast to an earlier literature report.

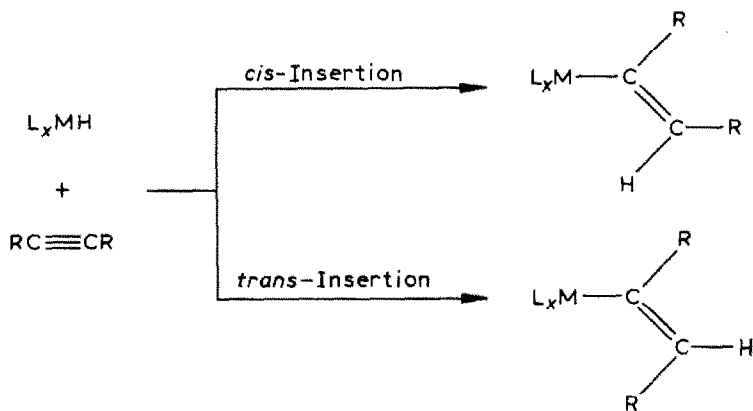
Zusammenfassung

Die Struktur von $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}[(Z)\text{-C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{CHCO}_2\text{CH}_3]$, dem Insertionsprodukt des Acetylendicarbonsäuredimethylesters in die Molybdän–Wasserstoff-Bindung des Molybdänocendihydrids, $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2$, wurde röntgenographisch bestimmt. Der Komplex kristallisiert in einer monoklinen Zelle der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$ und den Zellkonstanten a 1163.4(8), b 1298.3(7), c 1138.8(4) pm, β 117.44(6)°. Die Struktur wurde aus 1548 Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ nach der Schweratom-Methode gelöst und bis zu einem Wert von $R_{\text{gew.}} = 0.048$ verfeinert. Der Komplex setzt sich aus einem Bis(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän-

* Herrn Professor Dr. Dr. h.c.mult. Karl Winnacker zu seinem 80. Geburtstag am 21. September 1983 gewidmet.

Fragment und einem η^1 -Alkenyl-Gerüst zusammen. Das hydridische Wasserstoff-Atom konnte nicht gefunden werden. Die Ester-Gruppen sind *trans*-ständig angeordnet im Widerspruch zu einer früheren Literaturangabe.

Der Insertion eines ungesättigten organischen Substrates in die Übergangsmetall-Wasserstoff-Bindung kommt als ein wesentlicher Teilschritt für das Verständnis zahlreicher katalytischer und stöchiometrischer Reaktionen metallorganischer Komplexe eine grosse Bedeutung zu [1]. Symmetrisch substituierte Acetylene $RC\equiv CR$ reagieren mit einkernigen Übergangsmetallhydriden in der Regel spezifisch zu η^1 -Alkenyl-Komplexen, die entweder eine *cis*- oder eine *trans*-Anordnung der Substituenten R aufweisen (Schema 1). Wie die Insertion in Abhängigkeit vom Acetylen $RC\equiv CR$ und vom Komplexfragment ML_x stereochemisch tatsächlich abläuft, kann bis heute noch nicht befriedigend erklärt werden [2].



SCHEMA 1

Während unserer Arbeiten über Derivate des Bis(cyclopentadienyl)molybdän-Fragmentes, des sog. Molybdänocens, stiessen wir auf die bemerkenswerte Angabe von Nakamura und Otsuka, dass Molybdänocendihydrid, $Mo(C_5H_5)_2H_2$ (I), mit Hexafluor-2-butin unter *trans*-Insertion zum (*Z*)-Isomer von $Mo(C_5H_5)_2H[C(CF_3)=CHCF_3]$ reagiert [3,4], wohingegen mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (DMAC) unter *cis*-Insertion das (*E*)-Isomer von $Mo(C_5H_5)_2H[C(CO_2CH_3)=CHCO_2CH_3]$ gebildet werden soll [3].

Die Zuordnung der Produktstereochemie ist jeweils NMR-spektroskopisch begründet worden: Während für den ersten Komplex die Grösse der Kopplungskonstante $^5J(FF)$ einen recht zuverlässigen Schluss erlaubt [5,6], beruht bei der zweiten Verbindung die Zuordnung lediglich auf einer 1H -NMR-spektroskopischen Analogie zum Insertionsprodukt aus DMAC und Bis(cyclopentadienyl)hydridorhenium, $Re(C_5H_5)_2[C(CO_2CH_3)=CHCO_2CH_3]$ [7], dessen Stereochemie nach unserer Meinung jedoch ebenfalls nicht überzeugend geklärt ist. Dass die Stereochemie derartiger Insertionsprodukte oft keineswegs so sicher ist, wie es in der Literatur den Anschein hat, ist auch von anderer Seite angemerkt worden [8].

Wir haben nun die Stereochemie des Insertionsprodukts von DMAC in Molybdänocendihydrid (I) durch eine Röntgenstrukturanalyse definitiv geklärt: Es

handelt sich um das (*Z*)-Isomer $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}[(\text{Z})\text{-C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{CHCO}_2\text{CH}_3]$ (II) mit *trans*-Anordnung der Ester-Gruppen; die gegenteilige Literaturangabe [3] ist zu revidieren.

Experimentelles

Die Darstellung des Komplexes II erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von Nakamura und Otsuka [3]: Durch wiederholte Umkristallisation aus Diethylether bei -20°C wurde II in Form orangeroter Kristalle gewonnen und mit Hilfe des ^1H -NMR-, IR- und Massenspektrums sowie des Schmelzpunkts identifiziert.

Strukturbestimmung

$\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}[(\text{Z})\text{-C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{CHCO}_2\text{CH}_3]$ (II); Mol.-Masse: $370.26 \text{ g mol}^{-1}$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), a 1163.4(8), b 1298.3(7), c 1138.8(4) pm; β $117.44(6)^\circ$; $Z = 4$; U $1.527(3) \text{ nm}^3$; $d_{\text{rönt.}}$ 1.611 g cm^{-3} ; Absorptionskoeffizient für Mo-K_α -Strahlung μ 26.61 cm^{-1} .

Es wurde ein nahezu würfelförmiger Kristall der Kantenlänge 0.15 mm mit monochromatisierter Mo-K_α -Strahlung (Graphit-Monochromator, λ 71.069 pm) bei Raumtemperatur vermessen. Im Messbereich $1 < \theta < 24^\circ$ wurden insgesamt 2605 unabhängige Reflexe registriert, von denen 1548 mit $I > 3.0\sigma(I)$ bei der Lösung und Verfeinerung der Struktur berücksichtigt wurden. Die Messung wurde mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Firma Enraf-Nonius, Delft, Niederlande) vorgenommen. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden. Sämtliche Rechnungen wurden an einem PDP 11/45-Rechner (Digital Equipment Corporation) mit dem SPD-Programmsystem [9] ausgeführt. Die Lösung der Struktur erfolgte mit Hilfe der Schweratom-Methode. Durch Differenz-Fouriersynthese wurde je ein Wasserstoff-Atom der Methyl-Gruppen lokalisiert. Alle übrigen Wasserstoff-Atome ausser dem hydridischen wurden an berechneten Lagen ($d(\text{C-H})$ 95 pm) eingesetzt und wurden nicht verfeinert. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit voller Matrix führte zu $R_{\text{gew.}} = 0.048$; wobei Einheitsgewichte gewählt wurden.

Beschreibung der Struktur

Im Kristall des Komplexes II liegen isolierte Moleküle vor. Der Kristall wird durch Van der Waals-Kräfte zusammengehalten. Figur 1 gibt eine Ansicht des Moleküls II wieder, aus der auch die Numerierung der Atome ersichtlich wird. Die Atomkoordinaten des Moleküls II sind in Tabelle 1, Bindungsabstände und Bindungswinkel in Tabelle 2 und Diederwinkel zwischen wichtigen Ebenen in Tabelle 3 aufgeführt.

Das Molekül besteht aus einem Bis(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän-Fragment und einem vom Fumarsäuredimethylester abgeleiteten η^1 -Alkenyl-Gerüst mit *trans*-Anordnung der Ester-Gruppierungen.

Die Struktur des Bis(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän-Fragmentes stimmt im wesentlichen mit den Strukturen zahlreicher Derivate sogenannter gewinkelter Metallocene [10], insbesondere mit denen der Komplexe vom Typ $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{L}_2$ [11], überein: Die beiden Cyclopentadienyl-Ringe sind planar und weitgehend auf Lücke angeordnet. Die Abstände $\text{Mo-C}(\text{Ring})$ liegen in einem Bereich von 223.7(8)

TABELLE 1
DIE ATOMKOORDINATEN UND TEMPERATURKOEFFIZIENTEN VON II

Lageparameter							
	x	y	z		x	y	z
Mo	0.32165(7)	0.16102(6)	0.15493(6)	H(11)	0.5384	0.1011	0.4103
O(1)	0.2383(6)	0.0129(5)	-0.1383(5)	H(12)	0.5284	0.2826	0.3368
O(2)	0.1626(6)	-0.1463(5)	-0.1638(6)	H(13)	0.4996	0.2766	0.1024
O(3)	0.3467(6)	-0.0747(5)	0.3508(6)	H(14)	0.4747	0.0925	0.0289
O(4)	0.1367(5)	-0.0338(5)	0.2513(5)	H(15)	0.5059	-0.0141	0.2256
C(1)	0.2092(8)	-0.0596(6)	-0.0929(8)	H(21)	0.0854	0.2033	0.1761
C(2)	0.2181(8)	-0.0713(6)	0.0379(8)	H(22)	0.2350	0.3543	0.2059
C(3)	0.2547(7)	-0.0014(6)	0.1348(7)	H(23)	0.2881	0.3476	0.0114
C(4)	0.2550(8)	-0.0408(6)	0.2571(8)	H(24)	0.1783	0.1953	-0.1290
C(5)	0.1310(9)	-0.0701(9)	0.3667(9)	H(25)	0.0481	0.1129	-0.0313
C(6)	0.1500(9)	-0.1475(9)	-0.2945(9)	H(2)	0.1954	-0.1366	0.0579
C(11)	0.5253(9)	0.1227(10)	0.3252(10)	H(51)	0.1387	-0.0195	0.4160
C(12)	0.5208(11)	0.2224(8)	0.2859(12)	H(52)	0.2003	-0.1169	0.4129
C(13)	0.5028(9)	0.2183(9)	0.1546(11)	H(53)	0.0510	-0.1034	0.3427
C(14)	0.4905(9)	0.1170(9)	0.1135(10)	H(61)	0.1113	-0.1992	-0.3320
C(15)	0.5073(9)	0.0591(8)	0.2228(11)	H(62)	0.2348	-0.1506	-0.2883
C(21)	0.1216(9)	0.2218(7)	0.1193(9)	H(63)	0.1063	-0.0891	-0.3406
C(22)	0.2048(9)	0.3049(7)	0.1365(9)				
C(23)	0.2341(10)	0.3001(8)	0.0268(9)				
C(24)	0.1733(11)	0.2172(9)	-0.0517(9)				
C(25)	0.1026(9)	0.1711(8)	0.0043(10)				

Anisotrope Temperaturfaktoren ^a

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Mo	3.69(2)	2.47(2)	3.24(2)	-0.12(3)	1.91(1)	-0.22(3)
O(1)	8.9(3)	3.6(3)	4.4(2)	-1.1(3)	3.9(2)	-0.4(2)
O(2)	6.2(2)	4.4(3)	5.5(2)	-2.1(3)	3.4(2)	-2.2(3)
O(3)	5.5(3)	5.5(3)	4.5(2)	1.3(3)	2.0(2)	2.0(2)
O(4)	4.4(2)	4.7(3)	4.2(2)	-0.2(2)	2.5(2)	1.0(2)
C(1)	3.4(3)	3.0(3)	4.2(3)	0.1(3)	1.8(2)	-0.6(3)
C(2)	3.9(3)	2.5(3)	4.5(3)	-0.2(3)	2.2(2)	0.3(3)
C(3)	3.0(3)	2.3(3)	3.7(3)	-0.2(3)	1.3(2)	0.2(3)
C(4)	4.5(3)	2.7(3)	3.6(3)	0.2(3)	1.7(2)	0.3(3)
C(5)	6.4(4)	5.7(5)	6.1(4)	-1.0(4)	4.1(3)	-0.1(4)
C(6)	5.7(4)	6.0(5)	5.9(4)	-2.1(4)	3.0(3)	-2.8(4)
C(11)	3.5(4)	8.9(7)	5.0(4)	0.2(5)	1.5(3)	-0.4(5)
C(12)	5.1(5)	4.8(5)	8.1(6)	-1.0(5)	1.5(4)	-2.3(5)
C(13)	4.7(4)	6.7(6)	8.4(5)	-2.1(4)	3.4(3)	0.8(5)
C(14)	4.3(4)	6.9(6)	6.9(4)	-0.6(4)	3.2(3)	-2.0(4)
C(15)	2.6(3)	4.8(5)	9.9(6)	0.1(4)	2.5(3)	1.0(5)
C(21)	4.4(4)	3.6(4)	4.8(4)	0.8(3)	2.0(3)	0.2(3)
C(22)	6.6(4)	3.0(4)	6.2(4)	1.2(3)	3.7(3)	-0.4(3)
C(23)	9.5(4)	4.4(4)	8.0(4)	2.9(4)	6.5(3)	3.1(3)
C(24)	9.8(5)	7.4(5)	3.6(3)	5.3(4)	3.4(3)	1.5(4)
C(25)	4.7(4)	4.0(4)	5.3(4)	2.1(4)	-0.3(4)	-0.8(4)

^a Die Temperaturparameter B_{ij} sind wie folgt definiert: $T = \exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$; B_{ij} in 10^4 pm^2 .

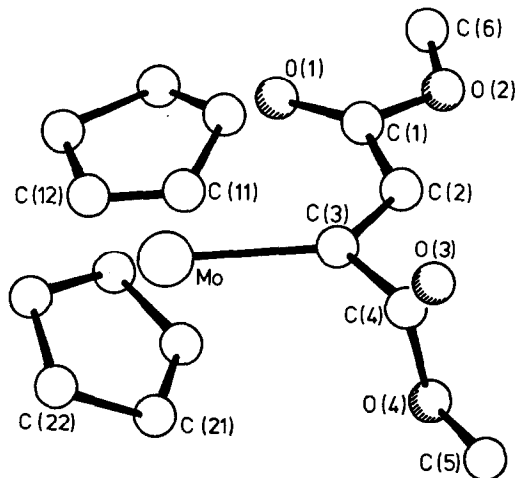


Fig. 1. Die Struktur von $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}[(Z)\text{-C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{CHCO}_2\text{CH}_3]$ (II).

TABELLE 2

BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND BINDUNGSWINKEL ($^\circ$) VON II

Mo–C(11)	232.1(9)	Mo–C(21)	231.0(7)
Mo–C(12)	224.6(8)	Mo–C(22)	226.3(6)
Mo–C(13)	223.7(8)	Mo–C(23)	224.9(7)
Mo–C(14)	229.4(8)	Mo–C(24)	230.3(7)
Mo–C(15)	234.0(8)	Mo–C(25)	232.9(7)
Mo–C(3)	222.3(6)	C(2)–C(3)	133.7(8)
C(1)–C(2)	145.3(8)	C(3)–C(4)	148.2(8)
C(1)–O(1)	119.6(7)	C(4)–O(3)	119.2(7)
C(1)–O(2)	134.5(7)	C(4)–O(4)	135.0(7)
C(6)–O(2)	142.8(8)	C(5)–O(4)	142.6(8)
C(11)–C(12)	136(1)	C(21)–C(22)	140(1)
C(11)–C(15)	136(1)	C(21)–C(25)	139(1)
C(12)–C(13)	141(1)	C(22)–C(23)	144(1)
C(13)–C(14)	138(1)	C(23)–C(24)	137(1)
C(14)–C(15)	139(1)	C(24)–C(25)	139(1)
Mo–C(3)–C(2)	133.8(5)	Mo–C(3)–C(4)	112.4(4)
C(1)–C(2)–C(3)	128.3(6)	C(2)–C(3)–C(4)	113.8(5)
C(2)–C(1)–O(1)	128.7(6)	C(3)–C(4)–O(3)	125.6(7)
C(2)–C(1)–O(2)	110.3(6)	C(3)–C(4)–O(4)	111.7(5)
O(1)–C(1)–O(2)	121.0(6)	O(3)–C(4)–O(4)	122.7(6)
C(1)–O(2)–C(6)	117.0(6)	C(4)–O(4)–C(5)	114.3(6)
C(12)–C(11)–C(15)	109.1(9)	C(22)–C(21)–C(25)	107.3(7)
C(11)–C(12)–C(13)	106.0(8)	C(21)–C(22)–C(23)	105.6(7)
C(12)–C(13)–C(14)	109.6(8)	C(22)–C(23)–C(24)	110.1(8)
C(13)–C(14)–C(15)	105.2(8)	C(23)–C(24)–C(25)	106.0(7)
C(11)–C(15)–C(14)	109.9(8)	C(21)–C(25)–C(24)	111.0(8)

TABELLE 3

DEFINITION DER BESTEN EBENEN UND WINKEL ZWISCHEN DEN EBENEN IN II

Ebene A	[C(11)···C(15)]	$\angle(A,B)$	40.2°
Ebene B	[C(21)···C(25)]		
Ebene C	[Mo, C(3), C(2)]	$\angle(C,D)$	2.6°
Ebene D	[O(1), C(1), O(2)]	$\angle(C,E)$	96.0°
Ebene E	[O(3), C(4), O(4)]		

bis 234.0(8) pm. Für verwandte Komplexe des Molybdänoens werden ähnliche Bindungsabstände angegeben: In $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2$ (I) betragen sie zwischen 223.8(2) und 232.6(2) pm [12], in $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)$ zwischen 225(1) und 236(1) pm [11], in $[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{HLi}]_4$ zwischen 220(2) und 233(2) pm [13] und in $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3)$ zwischen 225.2(8) und 239.1(8) pm [14]. Die Normalen, die die Mittelpunkte der beiden Cyclopentadienyl-Ringe mit dem Zentralatom verbinden, bilden einen Winkel ("bending angle") von 139.8°. Dieser Wert ist deutlich grösser als die gewöhnlich gefundenen 130 bis 135° [10,11], andererseits aber auch kleiner als die "extremen" Werte von 148.5° in $[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{HLi}]_4$ [13] und 145.8° in $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2$ (I) [12]. Dass die Abwinkelung für II grösser als für I ist, stimmt mit dem Postulat von Lauher und Hoffmann überein, dass π -Akzeptoren die Abwinkelung vergrössern, während σ -Donatoren diese verringern [10]. Sterische Erfordernisse, wie sie Prout und Mitarbeiter diskutiert haben [11], können aber genauso wirksam sein.

Der Abstand Mo–C(3) ergab sich zu 222.3(6) pm und ist somit etwas kürzer als eine Mo–C-Bindung in Alkyl-Komplexen. Er beträgt für $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)$ 228.4(10) pm [11], für $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{NO})(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ 229.1(3) pm [15] und für $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3(\text{C}_3\text{F}_7)$ 228.2(9) pm [16]. Eine Molybdän–Kohlenstoff-Doppelbindung wie in den Alkyliiden- oder Carben-Komplexen liegt aber nicht vor, da für die Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CHC}_6\text{H}_5[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2$ ein Mo–C-Abstand von 195.0(3) pm [17] und für den Komplex $\text{Mo}(\text{CO})_5[\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ ein Mo–C-Abstand von 215(2) pm [18] gefunden worden ist. Gegen einen hohen π -Bindungsanteil der Mo–C(3)-Bindung aufgrund der Rückbindung vom Metall zum η^1 -Alkenyl-Gerüst spricht ebenfalls der Abstand C(2)–C(3) von 133.7(8) pm, der einer gewöhnlichen C–C-Doppelbindung entspricht.

Bemerkenswert ist ferner die räumliche Orientierung der Estergruppe C(4)–O(3)–O(4), die sich α -ständig zum Molybdän-Atom befindet. Während die β -ständige Ester-Gruppe C(1)–O(1)–O(2) erwartungsgemäss koplanar ist mit der Ebene, die von den Atomen Mo, C(2) und C(3) aufgespannt wird, nimmt die Ebene der α -ständigen Ester-Gruppe eine dazu praktisch orthogonale Konformation mit einem Diederwinkel von 96.0° zwischen den beiden Ebenen ein. Als Ursache hierfür kann der sterische Anspruch des Bis(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän-Fragmentes angenommen werden. Eine vergleichbare Situation findet sich im Komplex $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$, dessen Ester-Gruppe vom η^1 -Alkenyl-Gerüst durch das voluminöse Triphenylphosphan ebenfalls in eine fast orthogonale Stellung (Diederwinkel 78.5°) gezwungen wird [19]. Derselbe Effekt führt im Komplex $\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4][\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][(\text{E})\text{-C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{CHCO}_2\text{CH}_3]$ (mit *cis*-P–Pt–P-Gruppierung) zu einer Verdrillung der α -ständigen Ester-Gruppe im η^1 -Alkenyl-Gerüst um 75.7° [20].

Die Bindungswinkel am Kohlenstoff-Atom C(3) weichen vom idealen Wert von 120° an einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff-Atom erheblich ab. Dabei ist der Winkel Mo–C(3)–C(4) $112.4(4)^\circ$ kleiner als der Winkel Mo–C(3)–C(2) mit $133.8(5)^\circ$. Neben sterischen Ursachen scheint dies die Folge einer Umhybridisierung am Kohlenstoff-Atom C(3) zu sein, was an Platin(II)-Komplexen vom Typ *trans*-Pt(PR₃)₂X(η^1 -alkenyl) mit X = Einelektron-Ligand allgemein gezeigt worden ist [21].

Das Wasserstoff-Atom am Molybdän-Atom konnte nicht gefunden werden. Die Orientierung des Sauerstoff-Atoms O(1) der β -ständigen Ester-Gruppe gab jedoch einen Anhaltspunkt. Da die Atome Mo, C(3), C(2), C(1) und O(1) in einer Ebene liegen, wurde das hydridische Wasserstoff-Atom ebenfalls in dieser Ebene vermutet. Überträgt man nun die Parameter im Dihydrid I (Abstand Mo–H 168.5(3) pm und Winkel H–Mo–H $75.5(3)^\circ$ [12]), so lässt sich der Abstand O(1)–H zu ca. 203 pm abschätzen. Dieser Wert ist wesentlich kleiner als die Summe der Van der Waals-Radien für das Wasserstoff- und das Sauerstoff-Atom (270 pm). Der starke O(1)–H-Kontakt deutet auf eine bindende Wechselwirkung. Nimmt man nämlich im Gegenteil eine dominierende intramolekulare Abstossung an, müsste diese zu einer Verdrillung der β -ständigen Ester-Gruppe führen, was nicht beobachtet wird.

Diskussion

Die Struktur des Insertionsproduktes II zeigt, warum die Stereochemie im η^1 -Alkenyl-Gerüst mit Hilfe ¹H-NMR-spektroskopischer Daten nicht stichhaltig zugeordnet werden kann. Die recht erfolgreiche Inkrementenmethode zur Abschätzung der chemischen Verschiebung der vinyliischen Protonen in substituierten Ethylenen [22] impliziert die elektronisch günstige Koplanarität der Ester-Gruppe mit der Ebene der Ethylen-Gruppierung. Sie ist also bei II wegen der Verdrillung der α -ständigen Ester-Gruppe nicht anwendbar. Die gleiche Problematik liegt auch in anderen derartigen Insertionsprodukten vor, insbesondere auch bei der erwähnten Rhenium-Verbindung Re(C₅H₅)₂[C(CO₂CH₃)=CHCO₂CH₃] und ihrem Stereoisomer [7] und im Komplex Mo(C₅H₅)₂(SnCl₃)[C(CO₂CH₃)=CHCO₂CH₃] [23], dem Insertionsprodukt aus Mo(C₅H₅)₂H(SnCl₃) und DMAC, und in seinem Wolfram-Homologen [23].

Dank

Diese Arbeit ist durch den Fonds der Chemischen Industrie grosszügig gefördert worden.

Literatur

- 1 J.P. Collman und L.S. Hegedus, Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Books, Mill Valley, 1980.
- 2 S. Otsuka und A. Nakamura, Adv. Organomet. Chem., 14 (1976) 245.
- 3 A. Nakamura und S. Otsuka, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 1886.
- 4 A. Nakamura und S. Otsuka, J. Mol. Catal., 1 (1975/76) 285.
- 5 P.M. Treichel, E. Pitcher und F.G.A. Stone, Inorg. Chem., 1 (1962) 511.
- 6 J.B. Wilford und F.G.A. Stone, Inorg. Chem., 4 (1965) 93.
- 7 M. Dubeck und R.A. Schell, Inorg. Chem., 3 (1964) 1757.
- 8 T. Blackmore, M.I. Bruce und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1974) 106.

- 9 B.A. Frenz in H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningveld und G.C. Bassi (Hrsg.), *Computing in Crystallography*, Delft University Press, Delft, 1978, S. 64.
- 10 J.W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1729.
- 11 K. Prout, T.S. Cameron, R.A. Forder, S.R. Critchley, B. Denton und G.V. Rees, *Acta Cryst. B*, 30 (1974) 2290.
- 12 A.J. Schultz, K.L. Stearley, J.M. Williams, R. Mink und G.D. Stucky, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 3303.
- 13 R.A. Forder und K. Prout, *Acta Cryst. B*, 30 (1974) 2318.
- 14 J.L. Petersen und J.W. Egan, Jr., *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2883.
- 15 J.L. Calderon, F.A. Cotton und P. Legzdins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2528.
- 16 M.R. Churchill und J.P. Fennessey, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1213.
- 17 M. Green, N.C. Norman und A.G. Orpen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1267.
- 18 E.O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F.R. Kreissl und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3467.
- 19 D.L. Reger, P.J. McElligott, N.G. Charles, E.A.H. Griffith und E.L. Amma, *Organometallics*, 1 (1982) 443.
- 20 N.C. Rice und J.D. Oliver, *J. Organomet. Chem.*, 145 (1978) 121.
- 21 C.J. Cardin und K.W. Muir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1593.
- 22 U.E. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon und S. Sternhell, *Tetrahedron*, 25 (1969) 691.
- 23 D.H. Harris, S.A. Keppie und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1653.