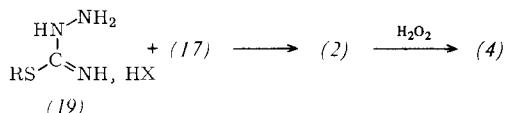
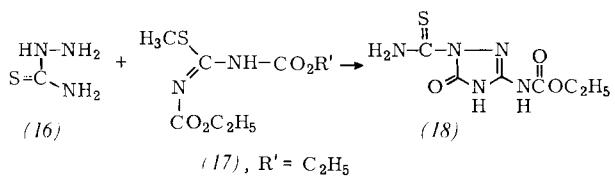


ethoxycarbonyl-S-methyl-isothioharnstoff (17) in Eisessig entsteht nur das Triazolinon (18). Verwendet man anstelle des Thiosemicarbazids jedoch dessen S-Alkyl-Derivate (19), so werden die gewünschten 3-Alkoxy carbonylamino-5-alkylthio-1,2,4-triazole (2) gebildet, deren Oxidation zu den Sulfonen (4) mit  $H_2O_2$  problemlos verläuft (Tabelle 1).



R =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $n-\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ; R' =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n-\text{C}_3\text{H}_7$ ; X = Halogen

### Arbeitsvorschrift

Ausbeuten, Schmelzpunkte und spektroskopische Daten sind in Tabelle 1 angegeben.

(6a)-(6c): Zu einer Lösung von 0.1 mol (1) und 10.1 g (0.1 mol) Triethylamin in 100 mL Dioxan werden bei 10–15°C 9.5 g (0.1 mol) (5) zugetropft; es wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, mit Wasser verdünnt, abgesaugt und getrocknet.

(6d)/(8): 13.0 g (0.1 mol) (1a) werden in 100 mL Dioxan und 25 mL Pyridin mit 50 g (7) 5 h zum Sieden erhitzt. unlösliches wird abgesaugt und das Filtrat unter verminderter Druck eingedampft. Der Rückstand wird in 100 mL Toluol zum Sieden erhitzt und das Ungleiche wird heiß abgesaugt. Vereinigte unlösliche Anteile: 2.8 g (8) (14%). Toluollösung in Eis kühlen, mit gleichem Volumen Ligroin versetzen, erneut kühlen, absaugen. Ausbeute: 6.5 g (6d) (32%).

(9): 15.8 g (0.1 mol) (1c) in 200 mL  $H_2O$  und 5 mL  $CH_3CO_2H$  bei 70°C tropfenweise mit 15 g (0.15 mol) 35proz.  $H_2O_2$  versetzen, 2 h bei 70°C röhren und filtrieren; Filtrat auf 1/3 des Volumens unter verminderter Druck einengen und 24 h in Eis kühlen. Absaugen, aus wenig Wasser umkristallisieren; Ausbeute: 11 g (63%).

(10): 17.4 g (0.1 mol) (9) in 120 mL 50proz. Essigsäure bei 100°C tropfenweise mit 15 g (0.15 mol) 35proz.  $H_2O_2$  versetzen. 3 h bei 100°C röhren, 100 mL Wasser zufügen, 24 h in Eis kühlen, absaugen. Ausbeute: 9 g (47%).

(11) und (12): 0.1 mol (9) bzw. (10) in 150 mL Dioxan mit 50 g (7) 5 h zum Sieden erhitzen, Lösung unter verminderter Druck eindampfen. (11): Rückstand mit Ether verrühren, in Eis kühlen, absaugen. Umkristallisieren aus Essigsäureethylester. Ausbeute: 17 g (69%). (12): Rückstand aus Ethanol umkristallisieren. Ausbeute: 18 g (69%).

(3a): Wie bei der Herstellung von (6d)/(8) werden 17.4 g (0.1 mol) (9) umgesetzt; Reaktionslösung unter verminderter Druck eindampfen. Öligen Rückstand in Wasser lösen, durch verdünnte Natronlauge schwach alkalisch machen. Pyridin mit Wasserdampf abdestillieren; mit verdünnter Salzsäure ansäuern und unter verminderter Druck eindampfen. Rückstand durch Säulenchromatographie (Silicagel) reinigen (Eluens: Essigsäureethylester). Ausbeute: 6 g (24%).

(13)/(14): 0.1 mol (1) in 100 mL Dioxan in Gegenwart von 0.1 g DABCO mit 0.1 mol Methyl- bzw. Phenylisocyanat umsetzen. 2 h bei Raumtemperatur, 3 h bei 40–50°C

führen; Abkühlen, absaugen oder unter verminderter Druck eindampfen und umkristallisieren.

(18): 23.4 g (0.1 mol) (17) werden mit 9.1 g (0.1 mol) (16) in 100 mL Essigsäure allmählich zum Sieden erhitzt. Man kocht 4 h unter Rückfluß, läßt erkalten und saugt das Kristallat ab. Nach Umkristallisieren aus Butanol erhält man 11.3 g (48.7%) (18),  $F_p > 250^\circ C$ .

(2): 0.1 mol (17) und 0.1 mol (19) werden in 100 mL Essigsäure 5 h unter Rückfluß gekocht. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird in 400 mL Eiswasser gegossen, das Kristallat abgesaugt und getrocknet.

(4): 0.1 mol (2) werden in 150 mL Essigsäure bei 90°C tropfenweise mit 21.4 g (0.22 mol) 35proz.  $H_2O_2$  versetzt. Nach dem Erkalten wird überschüssiges  $H_2O_2$  mit konz.  $NaHSO_3$ -Lösung reduziert. Das Reaktionsgemisch wird unter verminderter Druck eingedampft, der Rückstand mit Wasser verrührt, abgesaugt und getrocknet.

Eingegangen am 29. Mai 1981 [Z 840]

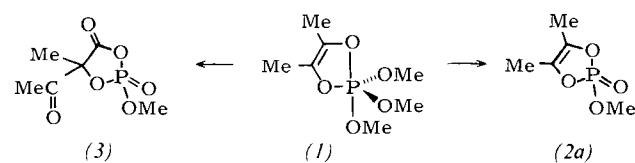
[1] B. T. Heitke, C. G. McCarty, J. Org. Chem. 39, 1522 (1974).

[2] a) K. H. Mayer, D. Lauerer, H. Heitzer, Synthesis 1975, 673; b) ibid. 1977, 804.

### Synthese hochreaktiver cyclischer Endiolphosphate und cyclischer Acylphosphate durch direkten phosphorylierenden Ringschluß<sup>\*\*</sup>

Professor Herbert Grünwald zum 60. Geburtstag gewidmet

Oxyphosphoran-Derivate wie (1) werden durch den fünfgliedrigen Ring mit O—P—O-Teilstruktur stabilisiert, während in analogen cyclischen Phosphaten Ringspannung auftritt<sup>[1]</sup>. Derartige Phosphate reagieren mit Nucleophilen bis zu 10<sup>7</sup>mal rascher als ihre offenkettigen Analoga<sup>[2]</sup> und sind auch selektivere Phosphorylierungsmittel<sup>[3]</sup>. Dies wurde vor allem am cyclischen Endiolphosphat (2a), am cyclischen Acylphosphat (3) und an einigen daraus erhältlichen Derivaten beobachtet. Solche Verbindungen mit sp<sup>2</sup>-hybridisierten C-Atomen im Ring waren bisher nur über Oxyphosphoran-Derivate wie (1) zugänglich.



Wir konnten solche cyclischen Phosphate nun durch direkten phosphorylierenden Ringschluß synthetisieren. – Die Ergebnisse der Umsetzungen von O-, N- und S-silylierten Verbindungen mit Phosphorhalogeniden wie  $PF_5^{[4]}$  ermutigten uns zu untersuchen, ob O-trimethylsilylierte Endole wie (4)<sup>[5a]</sup> mit Methyldihalogenophosphaten (5) zu cyclischen Endiolphosphaten reagieren. Sowohl mit (5a) als auch mit (5b) erhielten wir das Endiolphosphat (6) in 89 bzw. in 83% Ausbeute. Mit (5b) entstanden außerdem 8% (7).

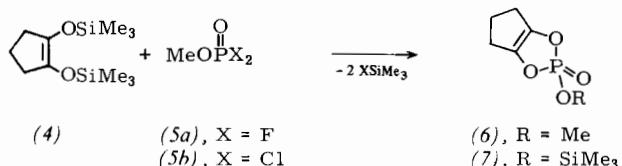
[\*] Prof. Dr. I. Ugi

Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

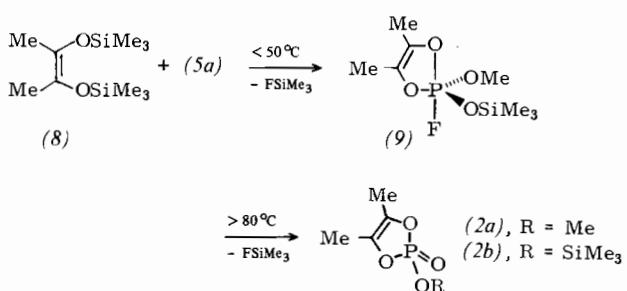
Dr. R. Schwarz

Institut für Allgemeine Chemie und Biochemie  
der Technischen Universität München, Freising-Weihenstephan

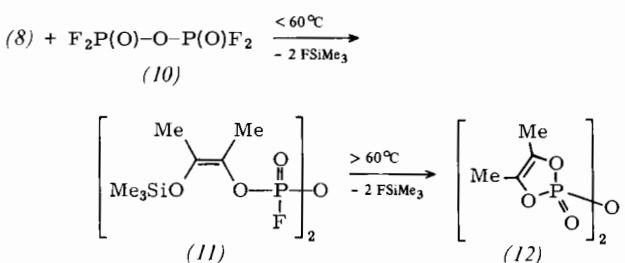
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.



Zur analogen Synthese von (2a) aus Acetoin wird 3-Tri-methylsiloxy-2-butanon hergestellt und mit LiNiPr<sub>2</sub> bei Raumtemperatur deprotoniert und anschließend trimethyl-silyliert. Bei der Umsetzung der dabei bevorzugt<sup>[5b]</sup> gebil-deten *cis*-Verbindung (8) mit (5a) unterhalb von 50 °C läßt sich (9) durch <sup>31</sup>P- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie nachwei-sen. Oberhalb von 80 °C resultiert (2a) in 90% Ausbeute. Aus (8) und (5b) entsteht bei 75 °C ein Gemisch von (2a) und (2b)<sup>[2d]</sup>.

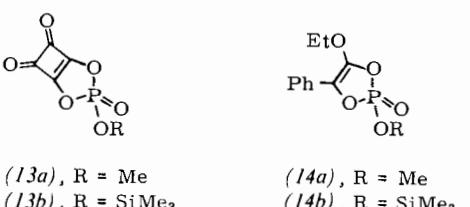


Setzt man (8) und Tetrafluorodiphosphat (10) unterhalb von 60°C um, so lässt sich (11) nachweisen, während höhere Reaktionstemperaturen zu (12)<sup>[5c]</sup> führen.



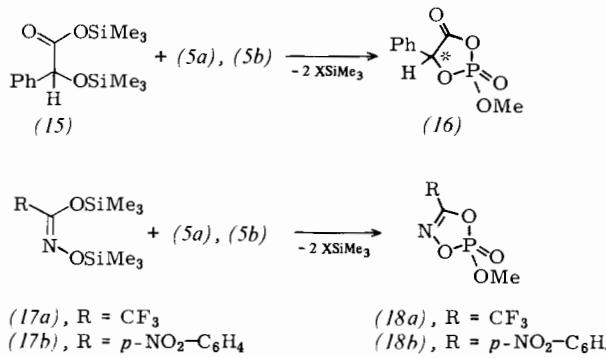
Quadratsäure-bis(trimethylsilylester) reagiert mit (5a) analog (8)→(9)→(2a) bei 50 °C über ein Fluorophosphoran als nachweisbare Zwischenstufe, während bei 80 °C (13a) resultiert. Mit (5b) wird neben (13a) (62%) auch (13b) (29%) erhalten.

Das aus Mandelsäureethylester zugängliche  $\beta$ -Ethoxy- $\alpha,\beta$ -bis(trimethylsiloxy)styrol bildet mit (5a) ausschließlich (14a) (74%)<sup>[6]</sup> und mit (5b) neben (14a) (11%) und (14b) (8%) hauptsächlich nicht identifizierte Produkte.



Trimethylsilylierte (+)-Mandelsäure (*15*) reagiert mit (*5a*) oder (*5b*) zum cyclischen Acylphosphat (*16*) in Ausbeuten bis zu 48%.

Die aus Hydroxamsäuren zugänglichen Hydroximsäure-Derivate (17a) bzw. (17b)<sup>[7]</sup> ergeben bei der Umsetzung mit (5a) bzw. (5b) die 1,3,4,2<sup>1,5</sup>-Dioxazaphosphol-Derivate<sup>[8]</sup>



(18a) (68%) bzw. (18b) (64%). – Einige NMR-Daten der Produkte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Einige NMR-Daten ( $\delta$ -Werte) der synthetisierten Verbindungen [a].

(2a):  $^1\text{H}$ : 1.89 (s, 6 H), 3.83 (d, 3 H,  ${}^3J_{\text{PH}}=11.0$ );  ${}^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ : 11.8

(2b):  $^1\text{H}$ : 0.28 (s, 9 H), 1.85 (s, 6 H);  ${}^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ : 0.79 (s, SiC), 11.0 (s,  $\text{CH}_3$ ), 133.2 (s,  $\text{C}=\text{C}$ );  ${}^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ : 3.1

(6):  $^1\text{H}$ : 1.82 (m, 2 H), 2.20 (m, 4 H), 3.54 (d, 3 H,  ${}^3J_{\text{PH}}=13.7$ );  ${}^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ : 5.4

(7):  $^1\text{H}$ : 0.23 (s, 9 H), 1.80 (m, 2 H), 2.20 (m, 4 H);  ${}^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ : 4.3

(8):  $^1\text{H}$ : 0.09 (s, 18 H), 1.63 (s, 6 H);  ${}^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ : 0.78 (s, SiC), 17.7 (s,  $\text{CH}_3$ ), 129.1 ( $\text{C}=\text{C}$ )

(8), EtO und Ph statt 2Me:  $^1\text{H}$ : 0.11 (s, 9 H), 0.21 (s, 9 H), 1.83 (t, 3 H,  ${}^3J_{\text{HH}}=7.2$ ), 3.76 (q, 2 H,  ${}^3J_{\text{HH}}=7.2$ ), 7.38 (m, 5 H)

(9):  ${}^{19}\text{F}$ : 18.1 (d,  ${}^1\text{J}_{\text{PF}}=976$ );  ${}^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ : -47.4 (d,  ${}^1\text{J}_{\text{PF}}=976$ )

(9), —CO—CO— statt 2Me:  ${}^{19}\text{F}$ : 5.8 (d,  ${}^1\text{J}_{\text{PF}}=922$ );  ${}^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ : -32.0 (d,  ${}^1\text{J}_{\text{PF}}=920$ )

(11):  ${}^{31}\text{P}$ : -7.9 (d,  ${}^1\text{J}_{\text{PF}}=957$ )

(12):  $^1\text{H}$ : 1.93 (s, 6 H);  ${}^{31}\text{P}$ : -1.3 (d,  ${}^2J_{\text{POP}}=17.3$ )

(13a):  $^1\text{H}$ : 3.79 (d, 3 H,  ${}^3J_{\text{PH}}=13.8$ );  ${}^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ : 5.5

(13b):  $^1\text{H}$ : 0.25 (s, 9 H);  ${}^{31}\text{P}$ : 2.0 (s)

(14a):  $^1\text{H}$ : 1.92 (t, 3 H,  $\text{CH}_3$ ,  ${}^3J_{\text{HH}}=6.9$ ), 3.84 (q, 2 H,  ${}^3J_{\text{HH}}=6.9$ ), 4.01 (d, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ,  ${}^3J_{\text{PH}}=11.3$ ), 7.42 (m, 5 H);  ${}^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ : 133.2, 136.0 (s,  $\text{C}=\text{C}$ );  ${}^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ : 9.8

(14b):  $^1\text{H}$ : 0.23 (s, 9 H), 1.89 (t, 3 H,  ${}^3J_{\text{HH}}=6.4$ ), 3.80 (q, 2 H,  ${}^3J_{\text{HH}}=6.4$ ), 7.38 (m, 5 H);  ${}^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ : 134.1, 138.5 (s,  $\text{C}=\text{C}$ );  ${}^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ : 6.4

(16) [b]:  $^1\text{H}$ : 3.60 (d, 3 H,  ${}^3J_{\text{PH}}=11.6$ ), 5.47, 5.50 (d, 1 H,  ${}^3J_{\text{PH}}=14.3$ ), 7.18–7.40 (m, 5 H);  ${}^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ : 5.9, 6.3

(17a):  $^1\text{H}$ : 0.24 (s, 9 H), 0.30 (s, 9 H);  ${}^{19}\text{F}$ : 3.08 (s)

(17b):  $^1\text{H}$ : 0.19 (s, 9 H), 0.22 (s, 9 H), 8.31 (m, 4 H)

(18a):  $^1\text{H}$ : 4.12 (d, 3 H,  ${}^3J_{\text{PH}}=11.7$ );  ${}^{19}\text{F}$ : 8.35 (s);  ${}^{31}\text{P}$ : 15.8 (q,  ${}^3J_{\text{PH}}=11.5$ )

(18b):  $^1\text{H}$ : 4.08 (d, 3 H,  ${}^3J_{\text{PH}}=9.7$ ), 8.38 (m, 4 H);  ${}^{31}\text{P}$ : 16.9 (q,  ${}^3J_{\text{PH}}=9.5$ )

[a] Für alle isolierten Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR: TMS intern,  $\text{CDCl}_3$ ;  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\text{CF}_3\text{COOH}$  extern,  $\text{CDCl}_3$ ;  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  extern,  $\text{C}_6\text{D}_6$ . J in Hz. fbl Diastereomere.

## *Arbeitsvorschrift*

(8): 32.0 g (0.20 mol) 3-Trimethylsiloxy-2-butanon<sup>[9]</sup> in 50 mL Dimethylformamid (DMF) werden bei Raumtemperatur langsam zu 0.21 mol LiNiPr<sub>2</sub> getropft, so daß die Innentemperatur 40°C nicht überschreitet. Nach der Zugabe werden zur noch warmen Lösung 60.4 g (0.40 mol) ClSiMe<sub>3</sub> in 25 mL DMF getropft. Anschließend wird 1 h bei 40°C gerührt, filtriert und der Niederschlag dreimal mit je 10 mL Tetrahydrofuran gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden destilliert und das Rohprodukt bei 60–65°C/15 Torr zweimal über eine Drehbandkolonne fraktioniert. Man erhält 38.6 g (83%) (8), eine farblose, opaleszierende Flüssigkeit, K<sub>p</sub>=64°C/12 Torr.

(2a): Zu 11.5 g (0.048 mol) (8) in 15 mL Toluol werden bei 85°C 5.57 g (0.048 mol) (5a) in 15 mL Toluol getropft. Anschließend wird 30 min bei 80°C gerührt und nach Abkühlung auf 60°C im Hochvakuum destilliert. Man erhält 7.09 g (2a) (90%, Kp = 64–65°C/0.2 Torr). – Die anderen cyclischen Phosphate werden analog hergestellt.

- [1] D. Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi, P. Gillespie, Angew. Chem. 85, 99 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 91 (1973).  
[2] a) F. Westheimer, Acc. Chem. Res. 1, 70 (1968); b) P. C. Haake, F. Westheimer, J. Am. Chem. Soc. 83, 1102 (1961); c) F. Ramirez, J. F. Marecek, I. Ugi, Synthesis 1975, 99; d) J. Am. Chem. Soc. 97, 3809 (1975); e) I. Ugi, P. Lemmen, F. Ramirez, Chem. Ber. 109, 3738 (1976).  
[3] F. Ramirez, S. L. Glaser, P. Stern, P. Gillespie, I. Ugi, Angew. Chem. 85, 39 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 66 (1973); F. Ramirez, J. F. Marecek, H. Tsuboi, H. Okasaki, J. Org. Chem. 42, 771 (1977).  
[4] G. O. Doak, R. Schmutzler, J. Chem. Soc. A 1971, 1295; L. B. Littlefield, G. O. Doak, Phosphorus Sulfur 3, 35 (1977).  
[5] a) K. Rühlmann, Synthesis 1971, 236; b) vgl. H. O. House, R. A. Auerbach, M. Gall, J. Org. Chem. 38, 514 (1973); c) F. Ramirez, H. Okasaki, J. F. Marecek, Synthesis 1975, 637.  
[6] Analoge Verbindung aus Milchsäure und  $\text{PCl}_5$  siehe P. Lemmen, Tetrahedron Lett. 1979, 4461.  
[7] J. Rigaudy, E. Lytwyn, P. Wallach, N. K. Cuong, Tetrahedron Lett. 1980, 3367.  
[8] E. von Hinrichs, I. Ugi, J. Chem. Res. 1978, 3973; siehe auch E. Fluck, M. Vargas, Z. Anorg. Allg. Chem. 437, 53 (1977).  
[9] H. Teichmann, V. Prey, Justus Liebigs Ann. Chem. 732, 121 (1970).

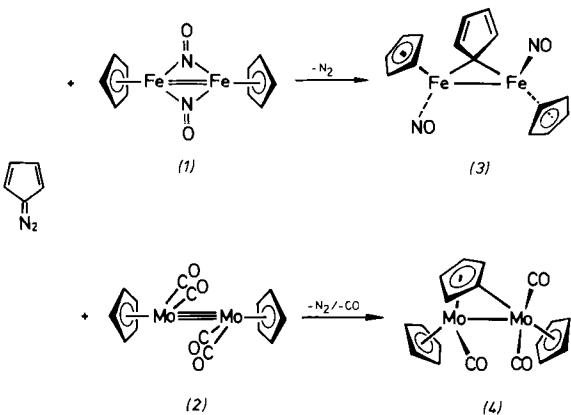
## Zur Strukturchemie der Cyclopentadienyl-Brücke<sup>[\*\*]</sup>

Von Wolfgang A. Herrmann, Gangolf Kriechbaum,  
Christine Bauer, Ernst Guggolz und Manfred L. Ziegler<sup>[\*]</sup>

Die einheitliche Bildungsweise<sup>[1,2]</sup> sowie die übereinstimmenden Strukturparameter aller bisher untersuchten  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Brücken haben zur Formulierung als  $\mu(\eta^1:\eta^5)$ -Liganden geführt, während es für die alternative  $\eta^1$ -Carben/ $\eta^4$ -Diolefin-Koordination keinerlei Anhaltspunkte gibt. Wir versuchten, diesen Strukturtyp durch Verwendung einer Überträgersubstanz zu realisieren, die den  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Liganden bereits vorgebildet enthält, und berichten über die von Diazocyclopentadien ausgehende Carben-Addition an Metall-Metall-Mehrvalenzbindungen.

Einwirkung von Diazocyclopentadien im Überschuss auf eine Suspension des zweikernigen, formal eine FeFe-Doppelbindung aufweisenden Nitrosylkomplexes (1)<sup>[3]</sup> in Tetrahydrofuran (THF) führt schon bei  $-80^\circ\text{C}$  unter zügiger  $\text{N}_2$ -Eliminierung zum Carben-Additionsprodukt (3), das als luftstabile, bei Raumtemperatur unzersetzte haltbare Kristalle in 90–95% Reinausbeute isoliert wurde und sich durch Elementaranalyse, Massenspektren (EI und FD), IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - sowie  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren als  $\mu,\eta^1$ -Cyclopentadienyliden-Komplex charakterisierten ließ<sup>[4a]</sup>. Die glatte Bildung von (3) stützt die Auffassung<sup>[5]</sup>, daß die Carben-Übertragung mit Diazoalkanen auf sterisch zugängliche Metall-Metall-Doppelbindungen ein allgemein anwendbares Syntheseverfahren für Dimetallacyclopropane ist.

Die analoge Umsetzung mit der Molybdän-Verbindung (2)<sup>[6]</sup>, die eine MoMo-Dreifachbindung enthält, führt dage-



gen nicht zur bisher immer noch unbekannten Verbindungsklasse der Dimetallacyclopropene: Erst bei Raumtemperatur und in nur 35–45% Ausbeute bildet sich als einziges isolierbares Produkt unter  $\text{N}_2$ - und CO-Abspaltung der thermisch sehr stabile Komplex (4) (Elementaranalyse, FD-Massenspektrum, IR-,  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren<sup>[4b]</sup>), der formal durch Carbonyl-/Carben-Austausch entsteht. Die Strukturbestimmung (Abb. 1) hatte ein überraschendes Ergebnis: Im Gegensatz zur  $\mu,\eta^1$ -Koordination in (3) wirkt die  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Gruppe unter Komplexierung des gesamten Ringsystems bei Preisgabe der MoMo-Dreifachbindung als metallverbrückender 6-Elektronen-Ligand. Der Metall-Metall-Abstand ist um 65 pm größer als im Edukt (2)<sup>[6]</sup> und nähert sich damit dem Wertebereich von MoMo-„Einfachbindungen“<sup>[7]</sup>. Da die Carbonyl-Liganden streng terminale Positionen einnehmen, ist aus Elektronenbilanzgründen eine Carben/Diolefin-Koordination des Brückenliganden zu erwarten, die jedoch aufgrund der folgenden Strukturcharakteristika nicht vorliegt:

1. Die Mo(2)–C(4)-Bindung (211.1(4) pm) ist wesentlich länger als in vergleichbaren Carben-Komplexen<sup>[8]</sup>, obwohl eine Annäherung beider Atome durch Kippen des  $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})$ -Fragments in Richtung auf das zweite Metallzentrum zumindest geometrisch problemlos möglich wäre.

2. Die Mo(1)–C(4)-Bindung ist kürzer als die entsprechenden Abstände der übrigen Ringglieder des  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Liganden.

3. Die für eine diolefinartige Koordination zu erwartende Alternanz der C(3)–C(2)-, C(2)–C(1)- und C(1)–C(5)-Abstände (kurz, lang, kurz) wird nicht beobachtet. Vielmehr ist die C(2)–C(1)-Bindung signifikant kürzer als die anderen CC-Bindungen im Ring. Das gefundene Abstandsmuster ist als Konsequenz der Faltung des  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Liganden um C(3)···C(5) ( $3.7^\circ$ ) auch theoretisch verständlich<sup>[9]</sup>.

Die somit nachgewiesene  $\eta^1:\eta^5$ -Koordination der Cyclopentadienyl-Brücke zieht die Bildung einer semipolaren Metall-Metall-Bindung im Sinne Mo(1)–Mo(2) nach sich, wobei die Ladungsanhäufung an den Metallzentren nicht wie üblich<sup>[10]</sup> durch „semibridging“, sondern ausschließlich durch die terminalen CO-Liganden abgeführt wird. Dies äußert sich spektroskopisch u. a. in einer ungewöhnlich niedrfrequenten CO-Valenzschwingung<sup>[4b]</sup> und ist darüber hinaus in Einklang mit den signifikant voneinander verschiedenen Mo–CO- sowie C–O-Bindungslängen. Einige Strukturdetails, z. B. der auffallend spitze Winkel von  $59.5^\circ$  zwischen der C(3),C(4),C(5)-Ebene und dem Mo(2)–C(4)-Vektor, sind zwar teilweise sterisch erzwungen, doch scheint die hohe Aromatisierungstendenz des cyclischen Ringsystems ausschlaggebend dafür zu sein, daß unabhängig von den Synthesemethoden, den Metall-

[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dipl.-Chem. G. Kriechbaum, Dipl.-Chem. Ch. Bauer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1  
Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dipl.-Chem. E. Guggolz  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[\*\*] 36. Mitteilung über Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt. – 35. Mitteilung: W. A. Herrmann, G. Kriechbaum, P. Wülnitz, M. L. Ziegler, Chem. Ber. 114, 276 (1981).