

Abb. 2. Molekülstruktur des (μ -Oxo)carbonyl-Komplexes **8** im Kristall. Triklin, C_2^2-P1 ; $R_{\text{iso}} = 0.068$, $R_w = 0.031$. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Re(1)-Re(2) 281.7(1), Re(1)-O(5) 197.3(6), Re(2)-O(5) 197.2(8), Re-CO 186–189, C-O 115–121; Re(1)-O(5)-Re(2) 91.1(3), Re(1/2)-Re(2/1)-O(5) 44.4(2); Interplanarwinkel der ebenen $C_3\text{Me}_3$ -Liganden: 2.0° .

Ein weiterer Beweis für die chemische Labilität der Brückenstruktur von **3** ist ihre glatte Spaltbarkeit durch Heterocumulene: Mit Diphenylketen (THF, Raumtemperatur) entsteht quantitativ der dunkelrote, einkernige Komplex **9**, dessen Dioxametallacyclobutan-Struktur (Abb. 3) auf die neuartige [2 + 2]-Cycloaddition des Heterocumulens an eine der beiden $\text{Re}=\text{O}$ -Funktionen zurückzuführen ist^[2,7]. Obwohl die Reaktionsvielfalt des Trioxo-Komplexes **1** derzeit noch nicht eingrenzbar ist, weisen die hier mitgeteilten Musterreaktionen auf ein breitgefächertes Produktspektrum hin, das grundsätzlich durch Desoxygenierungs- und Redoxprozesse erschließbar sein sollte.

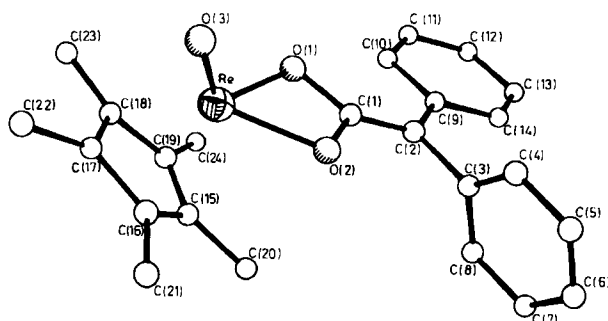


Abb. 3. Molekülstruktur des Dioxametalacyclobutans **9** im Kristall. Monoklin, $P2_1/c$; $R_{\text{min}} = 0.036$, $R_w = 0.029$. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Re-O(3) 167.4(5), Re-O(1) 199.0(4), Re-O(2) 198.0(4), C(1)-O(1) 135.0(8), C(1)-O(2) 135.7(6), C(1)-C(2) 135.4(9); Re-O(1)-C(1) 94.7(3), Re-O(2)-C(1) 94.9(3), O(1)-Re-O(2) 65.3(1), O(1)-C(1)-O(2) 104.5(5), O(1)-C(1)-C(2) 131.9(5), O(2)-C(1)-C(2) 123.5(5), O(1)-Re-O(3) 113.3(2), O(2)-Re-O(3) 109.4(2), C(1)-Re-O(3) 118.2(2)°. Der Metallacyclus ist entlang des O(1)-O(2)-Vektors gefaltet (172.7°).

Eingegangen am 23. März 1984 [Z 775]

⁷⁹Br, ¹⁸⁵Re); Molmasse 478 (osmotrisch in CHCl₃). – 8: IR [cm⁻¹] (KBr): ν(CO) = 1966 s, 1923 vs (br), 1865 vs (br); ¹H-NMR (CDCl₃, 28°C): δ(CH₃) = 1.98 (s); EI-MS (70 eV): m/z 768 (M⁺, ¹⁸⁵Re). – 9: IR [cm⁻¹] (KBr): ν(CO) = 1630 vs, 1625 vs, ν(Re=O) = 925 vs, 889 vs; ¹H-NMR (C₆D₆, 28°C): δ(CH₃) = 1.46 (s, 15H), δ(C₆H₅) = 7.67, 7.26, 7.03 [mc, 10H]; FD-MS (Toluol): m/z 546 (M⁺, ¹⁸⁵Re); Molmasse 550 (osmotrisch, C₆H₆). – Für 2–9 liegen korrekte Elementaranalysen vor. Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Reagentien und Komplexe müssen in einer leistungsfähigen Glove-Box gehandhabt werden, insbesondere bei der Bereitung zersetzungs- und spektroskopierbarer Proben.

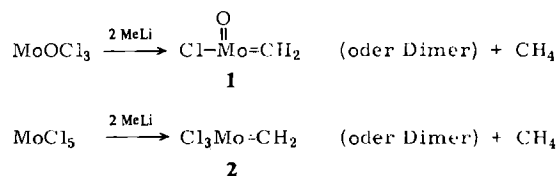
- [3] Nach demselben Formalismus ist auch für das einfachere Derivat 3 eine Re=Re-Bindung anzunehmen wie sie typischerweise im Komplex $\text{Re}_2(\mu\text{-CSiMe}_3)_2(\text{CH}_3\text{SiMe}_3)_4$ [$d(\text{Re}=\text{Re}) = 255.7(1) \text{ pm}$] vorliegt: M. Bochmann, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 1979. – Es erscheint zwar grundsätzlich auch möglich, daß die beiden Oxo-Brücken die beobachtete Verkürzung des $\text{Re}(1)\cdots\text{Re}(2)$ -Abstandes erzwingen (Einfachbindungs-längen üblicherweise $> 280 \text{ pm}$), doch sind auch mehrfach sauerstoffverbrückte Re-Komplexe mit weit größeren, auch „nichtbindenden“ ReRe-Abständen bekannt (z. B. W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 1105). Vgl. auch die für metallorganische Molybdän- und Wolfram-Komplexe sowie für Molybdät-Strukturen geführten Diskussionen: a) M. H. Chisholm, *ACS Symp. Ser.* 155 (1981) 17ff., American Chemical Society, Washington D.C. 1981; b) R. E. McCarley, T. R. Ryan, C. C. Torardi, *ibid.*, S. 41 ff.; c) F. A. Cotton, D. DeMarco, L. R. Falvello, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7375.
- [4] Referenzverbindungen: a) ReO_3Cl , $d(\text{Re}=\text{O}) = 176.1(3) \text{ pm}$: E. Ambler, S. L. Miller, A. L. Schawlow, C. H. Townes, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 192; b) $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2$, $d(\text{Re}=\text{O}) = 173\text{--}177 \text{ pm}$: H. Beyer, O. Glemser, B. Krebs, G. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 376 (1970) 87.
- [5] Identitätsnachweis durch Spektrenvergleich (IR, MS, $^1\text{H-NMR}$) mit authentischen Proben; vgl. J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 27.
- [6] **8** bildet sich auch bei kurzzeitiger UV-Bestrahlung von ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{Re}(\text{CO})_3$ in Gegenwart von Sauerstoff (THF, 25°C ; Ausb. bis 30%) sowie bei Umsetzung von **1** mit ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $2\text{Ti}(\text{CO})_2$ (Toluol, 48 h , 25°C ; Ausb. $> 80\%$): W. A. Herrmann, R. Serrano, unveröffentlicht.
- [7] O-Koordination von Ketenen tritt auch an den oxophilen Metallen in Titan-, Vanadium- und Zirkonium-Verbindungen auf; vgl. a) G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. J.* 17 (1978) 2995; b) S. Gamarotta, M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, *ibid.* 1978 (1981) 1173; c) D. A. Straus, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5499. – In Mn^{II}-Komplexen sind die Keten-Liganden dagegen $\eta^2(\text{C},\text{C})$ -koordiniert: vgl. d) A. D. Redhouse, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 88 (1976) 652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 615; e) W. A. Herrmann, J. Plank, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3133.

Carbonylolefinierungen mit Methylmolybdän-Reagentien in wasser- oder ethanolhaltigem Medium**

Von *Thomas Kauffmann**, *Petra Fiegenbaum* und
Raphael Wieschollek

Unter den Übergangsmetall-Reagentien für Carbonylolefinierungen^[2,3] verdienen die erstmals von uns erhaltenen Molybdän-Komplexe^[2c, d] Interesse, da sie am leichtesten zugänglich und in ihrer Carbonylselektivität den titanhaltigen Alkylierungsreagentien^[4] vergleichbar sind.

Wir berichten hier, daß sich die nach Schema 1 zugänglichen Mo-Verbindungen **1** und **2** – anders als das titan-



Schema 1.

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, P. Fiegenbaum, R. Wieschollek
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

[**] Übergangsmetallaktivierte organische Verbindungen, 15. Mitteilung.
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und
dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 14. Mitteilung: [1].

