

- [7] B. S. Green, M. Lahav, D. Rabinovich, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 191; L. Addadi, S. Ariel, M. Lahav, L. Leiserowitz, R. Popovitz-Biro, C. P. Tang in: *Chemical Physics of Solids and their Surfaces, Specialist Periodical Reports* **8** (1980) 202.

[8] L. Addadi, M. Lahav, *Pure Appl. Chem.* **51** (1979) 1269; *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2838; *JOI* (1979) 152; L. Addadi, J. van Mil, M. Lahav, *ibid.* **104** (1982) 3422.

[9] J. van Mil, E. Gati, L. Addadi, M. Lahav, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1248; J. van Mil, L. Addadi, E. Gati, M. Lahav, *ibid.* **104** (1982) 3429; L. Addadi, J. van Mil, E. Gati, M. Lahav, *Macromol. Chem. Suppl.* **4** (1981) 37.

[10] L. Addadi, J. van Mil, M. Lahav, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1249; L. Addadi, S. Weinstein, E. Gati, I. Weissbuch, M. Lahav, *ibid.* **104** (1982) 4610.

[11] J. L. Purvis, US-Pat. 2790001 (1957).

[12] H. L. Fike, US-Pat. 2937200 (1960).

[13] K. Harada, *Nature (London)* **205** (1965) 590; K. Harada, W. Tso, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45** (1971) 2859.

[14] L. Ostromislensky, *Ber. Disch. Chem. Ges.* **41** (1908) 3035.

[15] D. H. R. Barton, G. W. Kirby, *J. Chem. Soc.* **1962**, 806.

[16] B. S. Green, L. Heller, *Science* **185** (1974) 527.

[17] L. Addadi, E. Gati, M. Lahav, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1251; L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, N. Domb, E. Gati, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Nature (London)* **296** (1982) 21.

[18] C. W. Bunn: *Chemical Crystallography*, Oxford University Press, Oxford 1961; I. C. Paul, D. Y. Curtin, *Chem. Rev.* **81** (1981) 525.

[19] A. Fredga, *Tetrahedron* **8** (1960) 126, zit. Lit.

[20] L. Leiserowitz, A. T. Hagler, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **388** (1983) 133; Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 7677.

[21] Z. Berkovitch-Yellin, L. Addadi, M. Idelson, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Angew. Chem.* **94** (1982) 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 631; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1336; L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, I. Weissbuch, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **96** (1983) 1.

[22] Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1982) 4052; Z. Berkovitch-Yellin, S. Ariel, L. Leiserowitz, *ibid.* **105** (1983) 765.

[23] J. L. Wang, M. Sc. Thesis, Feinberg Graduate School, Rehovot (Israel) 1983; J. L. Wang, Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr.*, im Druck.

[24] Z. Berkovitch-Yellin, J. van Mil, L. Addadi, M. Idelson, M. Lahav, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

[25] J. D. Dunitz: *X-ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, Cornell University Press, Ithaca, NY 1979, S. 129–148; S. F. Mason: *Molecular Optical Activity and Chiral Discrimination*, Cambridge University Press, Cambridge 1982.

[26] J. Waser, *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 498.

[27] E. E. Turner, K. Lonsdale, *J. Chem. Phys.* **18** (1950) 156.

[28] Z. Berkovitch-Yellin, L. Addadi, M. Idelson, L. Leiserowitz, M. Lahav, *Nature (London)* **296** (1982) 27.

[29] L. Addadi, I. Weissbuch, Z. Berkovitch-Yellin, M. Lahav, L. Leiserowitz, S. Weinstein, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2075.

[30] I. Weissbuch, L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, E. Gati, S. Weinstein, M. Lahav, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6615; I. Weissbuch, Ph. D. Thesis, Feinberg Graduate School, Rehovot (Israel), voraussichtlich 1985.

[31] S. Weinstein, M. H. Engel, P. E. Hare, *Anal. Biochem.* **121** (1982) 370; S. Weinstein, *Angew. Chem.* **94** (1982) 221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 218; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 425.

[32] I. Weissbuch, L. Shimon, L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Isr. J. Chem. Special Issue*, im Druck.

[33] I. Weissbuch, L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, E. Gati, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Nature (London)* **310** (1984) 161.

[34] L. Shimon, M. Lahav, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; L. Shimon, M. Sc. Thesis, Feinberg Graduate School, Rehovot (Israel) 1982.

[35] W. G. Johnstone, *Progr. Ceram. Sci.* **2** (1962) 175; J. J. Gilman, W. G. Johnstone, G. W. Sears, *J. Appl. Phys.* **29** (1958) 749.

[36] P. Hartman, W. G. Perdok, *Acta Crystallogr.* **8** (1955) 49.

[37] P. Hartman, *J. Cryst. Growth* **49** (1980) 157, 166.

[38] Z. Berkovitch-Yellin, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

[39] A. F. Wells, *Discuss. Faraday Soc.* **5** (1949) 197.

[40] R. J. Davey, *J. Cryst. Growth* **34** (1976) 109; R. J. Davey in E. Kaldis: *Current Topics in Material Science*, Vol. 8, North Holland Publishing Co., Amsterdam 1982, Kap. 6.

[41] B. S. Milisavljevic, Dissertation, ETH Zürich 1982 (Dissertation Nr. 6898).

[42] F. Wireko, M. Sc. Thesis, Feinberg Graduate School, Rehovot (Israel), voraussichtlich 1985; F. Wireko, Z. Berkovitch-Yellin, F. Frolov, M. Lahav, L. Leiserowitz, unveröffentlicht.

[43] Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr. B* **40** (1984) 159.

[44] S. Weiner, W. Traub, H. A. Lowenstam in P. Westbroek, E. W. de Jongh: *Biomineralization and Biological Metal Accumulation*, Reidel, Dordrecht 1983, S. 205.

[45] A. L. de Vries in R. Gilles: *Animals and Environmental Fitness*, Pergamon Press, Oxford 1980, S. 583.

[46] W. F. Berg, *J. Photogr. Sci.* **31** (1983) 62.

ZUSCHRIFTEN

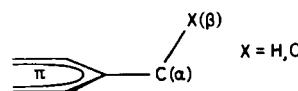
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Hyperfeinkopplung mit ^{13}C -Kernen in Alkylgruppen, ein Beitrag zum Problem der C-C- und C-H-Hyperkonjugation**

Von *Fabian Gerson** und *Walter Huber*

Der Begriff Hyperkonjugation ist von Mulliken eingeführt worden^[1], um die Wechselwirkung zwischen einem π -

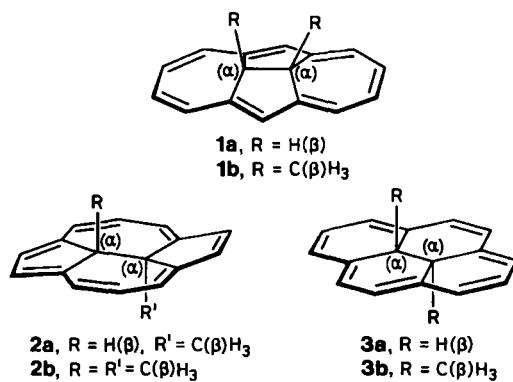
MO und einem σ -MO geeigneter Symmetrie (pseudo- π -MO) zu bezeichnen. Theoretische Grundlagen dieser Wechselwirkung wurden vor kurzem von Radom erörtert^[2]. Von besonderem Interesse ist Hyperkonjugation in Ionen, die als Zwischenstufen in chemischen Reaktionen auftreten. Die für den Reaktionsverlauf wichtigen bevorzugten Konformationen solcher Ionen werden durch die relativen „hyperkonjugativen Fähigkeiten“ der C-X- σ -Bindungen bestimmt. Nach MO-theoretischen Berechnungen von Rotationsbarrieren in einfachen Alkyl-Kationen^[3] und -Anionen^[4] als Modellsystemen sollten diese „Fähigkeiten“ für C-C-Bindungen größer sein als für C-H-Bindungen. Zur experimentellen Prüfung dieser Voraussagen eignet sich besonders die ESR-Spektroskopie, da die Hyperfeinkopplungskonstanten der β -¹³C-Kerne (¹³C(β)-hfc's) wie die der β -Protonen (¹H(β)-hfc's) vorwiegend durch Hyperkonjugation des einfach besetzten π -MOs (SOMO) mit dem σ -MO der C(α)-X(β)-Bindung bestimmt sind.



[*] Prof. Dr. F. Gerson, Dr. W. Huber
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Ein Einblick in die relativen „hyperkonjugativen Fähigkeiten“ von C–C- und C–H-Bindungen könnte somit aus sich entsprechenden $^1\text{H}(\beta)$ - und $^{13}\text{C}(\beta)$ -hfc's gewonnen werden. Mit Ausnahme eines Wertes für das Radikalkation von $(^{13}\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ^[5] waren jedoch bisher keine hfc's von $^{13}\text{C}(\beta)$ verfügbar, die einen Vergleich mit denen von $^1\text{H}(\beta)$ erlaubten. Als Modellsysteme ideal geeignet sind die drei Paare von Radikalionen überbrückter [14]Annulene, die Kationen **1a**^{•+} und **1b**^{•+}^[6] sowie die Anionen **2a**^{•-} und **2b**^{•-}^[7] sowie **3a**^{•-} und **3b**^{•-}^[8].



Diese Radikalionen, die durch ihre ^1H -hfc's charakterisiert worden sind, weisen mehrere Vorteile auf: Das Kohlenstoffgerüst ist relativ starr. Beim Übergang von **a** zu **b**, d.h. innerhalb eines Paares, ändert sich die π -Spinverteilung ebensowenig wie die Ausrichtung der C(α)–X(β)-Bindungen relativ zum cyclischen π -System (X = H für R = H in **a** und X = C für R = CH₃ in **b**). Des Weiteren sind diese Radikalionen ein Musterbeispiel für besonders begünstigte Hyperkonjugation^[9]. Nicht nur sind die C(α)-Atome zugleich an zwei π -Zentren gebunden, die für das SOMO große LCAO-Koeffizienten gleichen Vorzeichens aufweisen, sondern die C(α)–X(β)-Bindungen stehen auch fast parallel zu den 2p_z-Achsen an den beiden Zentren. Die starke hyperkonjugative Wechselwirkung ist durch die außerordentlich großen $^1\text{H}(\beta)$ -hfc's, $\alpha(^1\text{H})$, für **1a**^{•+}, **2a**^{•-} und **3a**^{•-} belegt worden (Tabelle 1). Eine Neuaufnahme der ESR-Spektren von **1b**^{•+}, **2b**^{•-} und **3b**^{•-}^[10] lässt deutlich Satellitenlinien erkennen, die von ^{13}C -Kernen in zwei äquivalenten Stellungen herrühren. Die zugehörigen, ungewöhnlich großen ^{13}C -hfc's, $\alpha(^{13}\text{C})$, werden den C(β)-Kernen zugeordnet (Tabelle 1). Für **2b**^{•-} wurde die Zuordnung durch das ESR-Spektrum eines Radikalions bestätigt, das in den C(β)-Stellungen zu 90% ^{13}C -angereichert wurde ($^{13}\text{C}_2\text{-}2\text{b}^{\bullet-}$)^[11]. Im Falle von **1b**^{•+} stützt sich die Zuordnung auf den Befund, daß die entsprechenden Satellitenlinien im ESR-Spektrum von **1a**^{•+} fehlen. Leider kann ein analoges Argument nicht für **3b**^{•-} verwendet werden, da sich Satellitenlinien im ESR-Spektrum von **3a**^{•-} infolge der Unbeständigkeit des Radikalions^[8a] nicht untersuchen lassen.

Die $^{13}\text{C}(\beta)$ -hfc's, $\alpha(^{13}\text{C})$, sind fast so groß wie die entsprechenden $^1\text{H}(\beta)$ -hfc's, $\alpha(^1\text{H})$ (Tabelle 1)^[12]. In Bezug auf

die relativen „hyperkonjugativen Fähigkeiten“ der C–C- und C–H-Bindungen ist es jedoch aufschlußreicher, die Spinpopulationen ρ_C und ρ_H an den betreffenden C(β)- bzw. H(β)-Atomen miteinander zu vergleichen. Während sich die isotropen $\alpha(^1\text{H})$ -Werte direkt in ρ_H umwandeln lassen, erfordert die Bestimmung von ρ_C – außer der Kenntnis des isotropen $\alpha(^{13}\text{C})$ -Wertes – eine exakte Messung des Anisotropieparameters $B(^{13}\text{C})$ ^[13]. Diese Voraussetzung ist im Falle von **2b**^{•-} durch Untersuchung des markierten Derivats $^{13}\text{C}_2\text{-}2\text{b}^{\bullet-}$ erfüllt.

Abbildung 1 zeigt das ESR-Spektrum von $^{13}\text{C}_2\text{-}2\text{b}^{\bullet-}$ in einer flüssigen Lösung, zusammen mit den zu $\alpha(^{13}\text{C})$ gehörenden ENDOR-Signalen^[14]. Die Hyperfeinaufspaltung 2. Ordnung, die man für diese Signale beobachtet, ist unseres Wissens der erste Befund solcher Art in einem ^{13}C -ENDOR-Experiment. In Anbetracht der relativ geringen Breiten der ESR- und ENDOR-Linien dürfte die Anisotropie der $^{13}\text{C}(\beta)$ -hfc's ziemlich klein sein. Diese Folgerung wird durch die ESR- und ^{13}C -ENDOR-Spektren von $^{13}\text{C}_2\text{-}2\text{b}^{\bullet-}$ in einer glasartig erstarrten Lösung (Abb. 2) bestätigt und präzisiert. Die Differenz $A_{||}(^{13}\text{C}) - A_{\perp}(^{13}\text{C}) = 3.4$, MHz (0.123 mT), die dem ENDOR-Spektrum zu entnehmen ist, ergibt einen Anisotropieparameter $B(^{13}\text{C})$ von nur $\frac{1}{3} \cdot 0.123$ mT = 0.041 mT^[13]. Aus den experimentellen $^{13}\text{C}(\beta)$ -hfc's ($\alpha(^{13}\text{C}) = 1.72$ und $B(^{13}\text{C}) = 0.041$ mT^[12]) und den atomaren Parametern für die C-2s- und C-2p-Orbitale (135 bzw. 3.8 mT^[15]) berechnet man die partiellen Populationen $\rho_C(2s) = 1.72$ mT/135 mT = 0.013 und $\rho_C(2p) = 0.04$, mT/3.8 mT = 0.011. Dieses Ergebnis ist eher mit einer sp³-als mit der für ein Methyl-C-Atom erwarteten sp³-Hybridisierung vereinbar. Interessanterweise erinnert es an die Formulierung $-\text{C}\equiv\text{CH}_3$, die vor nahezu 50 Jahren von Mulliken^[11] für eine Methylgruppe verwendet wurde.

Die gesamte Spinpopulation ρ_C an einem C(β)-Atom in **2b**^{•-} beläuft sich demzufolge auf $0.013 + 0.011 = 0.024$, während der entsprechende Wert ρ_H für das H(β)-Atom in **2a**^{•-} $\rho_H(1s) = 2.14$ mT/50.7 mT = 0.042 beträgt^[12] (2.14 und 50.7 mT sind die hfc's von $^1\text{H}(\beta)$ in **2a**^{•-} (Tabelle 1) bzw. vom ^1H -Kern in atomarem Wasserstoff^[16]). Dürfen nun die Spinpopulationen $\rho_C = 0.024$ und $\rho_H = 0.042$ im

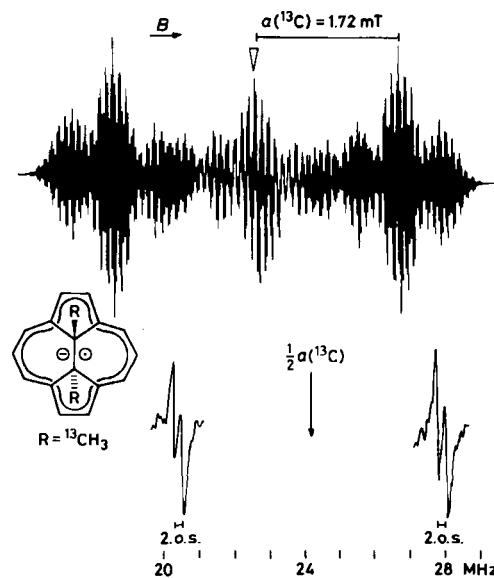


Abb. 1. ESR- (oben) und ^{13}C -ENDOR-Spektren (unten) von $^{13}\text{C}_2\text{-}2\text{b}^{\bullet-}$ in flüssiger Lösung. Lösungsmittel: 1,2-Dimethoxyethan; Gegenion: K⁺; T = 193 K. Das Dreieck im ESR-Spektrum markiert die Position für das ENDOR-Experiment. 2. o.s. = Aufspaltung 2. Ordnung. Aufgenommen mit einem Varian-E9-ESR-Spektrometer und einem Bruker-ER-252-ENMR-System angeschlossen an ein Bruker-ER-200-D-SRC-9-Spektrometer [14].

Tabelle 1. $^1\text{H}(\beta)$ - und $^{13}\text{C}(\beta)$ -hfc's, $\alpha(^1\text{H})$ bzw. $\alpha(^{13}\text{C})$ in mT [a], für die Radikalionen **1a**, **b**^{•+}, **2a**, **b**^{•-} und **3a**, **b**^{•-}.

| | 1a ^{•+} | 2a ^{•-} | 3a ^{•-} |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $\alpha(^1\text{H})$ | 2.81 [6] | 2.14 [7] | 1.91 [8a] |
| 1b ^{•+} | | 2b ^{•-} | 3b ^{•-} |
| $\alpha(^{13}\text{C})$ | 2.74 | 1.72 | 1.43 |

[a] Experimenteller Fehler: $\pm 1\%$.

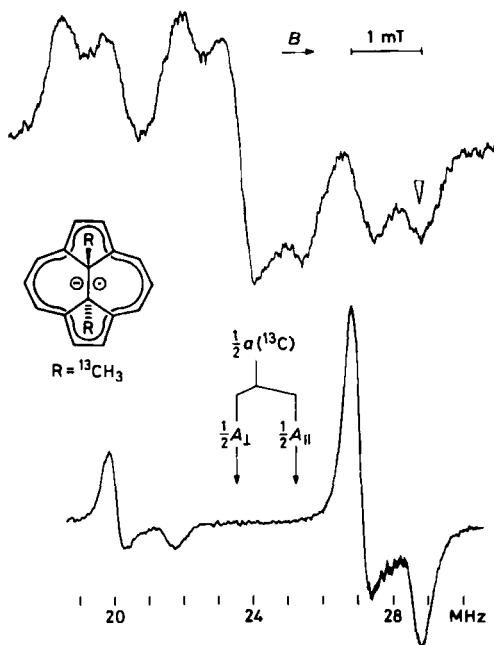


Abb. 2. ESR- (oben) und ^{13}C -ENDOR-Spektren (unten) von $^{13}\text{C}_2\text{-}2\text{b}^{\oplus\ominus}$ in glasiger Lösung. Lösungsmittel: 2-Methyltetrahydrofuran; Gegenion: K^{\oplus} ; $T=113\text{ K}$. Das Dreieck im ESR-Spektrum markiert die Position für das ENDOR-Experiment. Aufgenommen mit einem Varian-ESR-E9-Spektrometer und einem angeschlossenen Varian-ENDOR-1700-System.

Widerspruch zu den Aussagen der MO-Modelle^[3,4] dahingehend interpretiert werden, daß die „hyperkonjugativen Fähigkeiten“ der C–C- deutlich kleiner sind als die der C–H-Bindungen? Oder handelt es sich bei den Radikalionen **1a**, **b**[±], **2a**, **b**[±] und **3a**, **b**[±] um einen Spezialfall, so daß die Ergebnisse nicht zu allgemein gültigen Schlußfolgerungen berechtigen? Um diese Fragen zu beantworten, sind weitere Untersuchungen notwendig.

Eingegangen am 5. Oktober 1984,
in veränderter Fassung am 15. März 1985 [Z 1029]

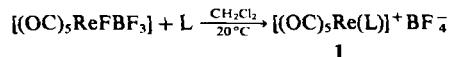
- [1] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 339.
- [2] L. Radom, *Prog. Theor. Org. Chem.* 3 (1982) 64.
- [3] L. Radom, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5935.
- [4] Y. Apelioz, Z. Rappoport, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5095.
- [5] D. N. Rao, H. Chandra, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1984, 1201.
- [6] F. Gerson, W. Huber, J. Lopez, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5808.
- [7] W. Huber, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 625.
- [8] a) C. Elschenbroich, F. Gerson, V. Boekelheide, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 1245; b) F. Gerson, E. Heilbronner, V. Boekelheide, *ibid.* 47 (1964) 1124.
- [9] D. H. Whiffen, *Mol. Phys.* 6 (1963) 223; siehe auch K. Scheffler, H. B. Stegmann: *Elektronenspinresonanz*, Springer, Berlin 1970, S. 173 f.
- [10] Wir danken Prof. R. H. Mitchell, Victoria, Kanada, für eine Probe von **3b**.
- [11] Die markierte Verbindung $^{13}\text{C}_2\text{-}2\text{b}$ erhielt man aus dem Dianion des Dicyclopental[*e,f,k,l*]heptalens **4** und $^{13}\text{CH}_3\text{Br}$ nach einem Verfahren, das für die Synthese von **2b** aus $4^{2\oplus}$ und Me_2SO_4 beschrieben ist. W. Huber, T. Meul, K. Müllen, *Angew. Chem.* 93 (1981) 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 391.
- [12] Nach der Theorie müssen alle in dieser Zuschrift vorkommenden Hyperfeindaten wie $a(^1\text{H})$, $a(^{13}\text{C})$ und $B(^{13}\text{C})$ ein positives Vorzeichen haben.
- [13] Siehe zum Beispiel: F. Gerson, G. Plattner, A. J. Ashe III, G. Märkl, *Mol. Phys.* 28 (1974) 601; M. C. R. Symons: *Chemical and Biochemical Aspects of Electron Spin Resonance Spectroscopy*, Wiley, New York 1978, Kap. 4.
- [14] Übersicht über ENDOR-Spektroskopie: H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 173. – Wir danken Dr. R. Biehl, Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, D-7512 Rheinstetten, für die Aufnahme dieses ENDOR-Spektrums.
- [15] J. R. Morton, K. F. Preston, *J. Magn. Reson.* 30 (1978) 577.
- [16] R. Beringer, M. A. Heald, *Phys. Rev.* 95 (1954) 1474.

Pentacarbonylolefin- und -diolefirrhodium-Komplexationen; Synthese und Struktur des 2-Buten-1,4-diyyl-verbrückten Carbonyldirhodium-Komplexes *trans*-[(OC)₅ReCH₂CH=CHCH₂Re(CO)₅]^{±*}

Von Wolfgang Beck*, Klaus Raab, Ulrich Nagel und Wolfgang Sacher

Professor Helmut Behrens zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Umsetzung von Pentacarbonyltetrafluoroborato-rhodium(I) mit Ethen und Propen liefert unter sehr milden Bedingungen (1 bar, 20°C) die Olefin-Komplexe $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{olefin})]^+ \text{BF}_4^-$ ^[1]. Wir fanden nun, daß sich die Lewis-Säure „ $\text{Re}(\text{CO})_5^+$ “ an die C=C-Bindung von Mono- und Diolefinen addieren läßt.



a, L = 1-Penten; b, L = Cyclohexen; c, L = 1,5-Cyclooctadien;
d, L = 1,3-Butadien; e, L = 1,4-Cyclohexadien

Mit 1,5-Hexadien und 1,5-Cyclooctadien konnten wir auch die Diolefin-verbrückten Komplexe **2** isolieren, die sich aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in Aceton von den monomeren Verbindungen **1** abtrennen lassen. Gegenüber den $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Banden der freien Olefine sind die der koordinierten Olefine im IR-Spektrum von **1** und **2** wie erwartet um ca. 100 cm⁻¹ nach kleineren Wellenzahlen verschoben (Tabelle 1).

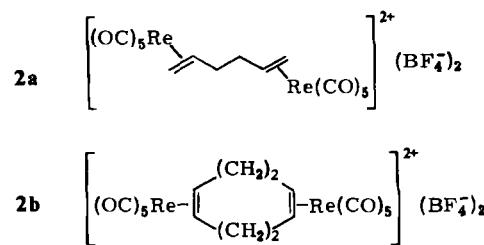


Tabelle 1. IR-Daten [cm⁻¹] von **1**–**4** (in Nujol).

| | $\nu(\text{CO})$ | $\nu(\text{C}=\text{C})$ |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 1a | 2168 m, 2105 w, sh, 2057 vs, br | 1530 m |
| 1b | 2174 m, 2055 vs, br | 1530 w |
| 1c | 2170 m, 2050 vs, br | 1530 m, 1642 w |
| 1d | 2168 m, 2104 w, 2055 vs, br | 1529 m, 1628 w |
| 1e | 2165 m, 2040 vs, br | 1539 m, 1660 vw |
| 2a | 2165 m, 2055 vs, br | 1535 m |
| 2b | 2165 m, 2040 vs, br | 1529 w |
| 3 [a] | 2132 m, 2082 m, 2067 vw, 2037 s, 2017 sh, 2007 sh, 1981 vs, 1932 sh, 1920 s/m | 1514 w, 1595 m ($>\text{C}=\text{O}$) |
| 4 [a] | 2120 m, 2030 sh, 1993 vs, 1960 s, 1923 vw | |

[a] In KBr.

Die Addition von Nucleophilen an das koordinierte Olefin in Komplexationen ist ein – auch technisch – wichtiges Reaktionsprinzip^[2]. Mit Carbonylmetallaten als Nucleophile konnten auf diese Weise erstmals Ethandiyyl-verbrückte Komplexe hergestellt werden^[1,3]. Ein neues

[*] Prof. Dr. W. Beck, Dr. K. Raab, Dr. U. Nagel, W. Sacher
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Metallorganische Lewis-Säuren, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 16. Mitteilung: K. Raab, W. Beck, *Chem. Ber.*, im Druck.