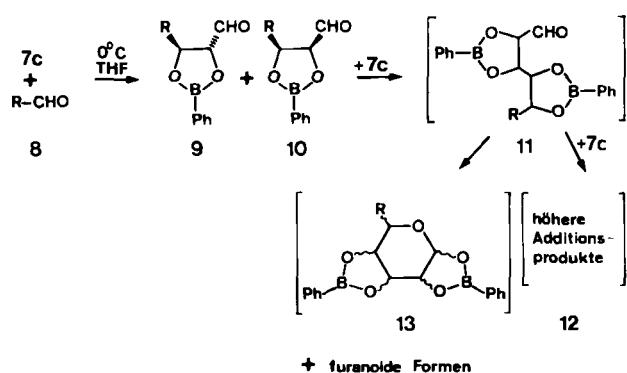
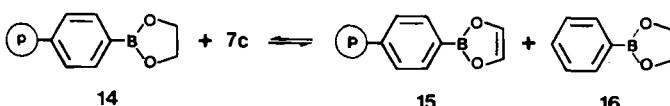


Die Addition von 2-Phenyl-1,3,2-dioxaborol **7c** an die Aldehyde **8f-k** verlief analog zu der von Mukaiyama et al.<sup>[2a]</sup> beobachteten Addition der 4- und 4,5-substituierten Dioxaborole **1b**. Wir erhielten ein Diastereomerengemisch von **9f-k** und **10f-k** im Verhältnis 1:2 bis 1:3<sup>[5]</sup>. Im Unterschied zu den Produkten aus **1b** und Aldehyden weisen diese Produkte jedoch anstelle einer Keto- eine Aldehydgruppe auf, die erneut mit **7c** reagieren kann. So sind bei Umsetzungen mit **8f-k** neben größeren Anteilen an bisher nicht näher charakterisierten Additionsprodukten **12** mit offenbar höheren Molekulargewichten auch Gemische pyranoider (und furanoider) Isomere **13** in 8–40% Ausbeute isolierbar, die aus **11** durch Ringschluß entstanden sind.

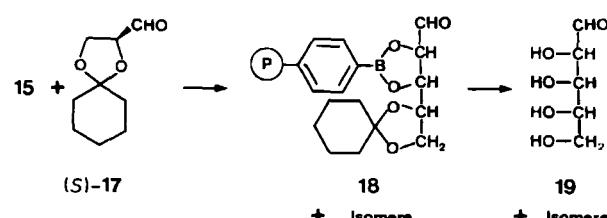


f, R = Methyl; g, R = Ethyl; h, R = Isopropyl; i, R = *tert*-Butyl; j, R = (R)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl; k, R = Phenyl. THF = Tetrahydrofuran

Um gezielt eine einmalige Addition an Aldehyde zu erhalten, wurde **7c** an einem vernetzten Polymer immobilisiert; diese Vereinzelung verhindert die Weiterreaktion des primären Additionsproduktes. Polymergebundenes **7c** ( $\equiv$  **15**) ließ sich recht einfach durch Triethylamin-katalysierte schnelle Umesterung erhalten.



Als erste Beispiele der Nutzung von **15** seien die Synthesen von L- und D-Ribose beschrieben. 2,3-O-Cyclohexylden-L-glycerinaldehyd (*S*)-**17** bzw. die D-Form als 2,3-O-Isopropyliden-Derivat (*R*)-**20** wurden mit **15**<sup>[6]</sup> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Raumtemperatur, 12–36 h) umgesetzt. Die Additionsprodukte ließen sich mit Methanol/Wasser vom Polymer abspalten. Entfernen der Schutzgruppe (Ionenaustauscher) ergab die Aldopentosen der L- bzw. der D-Reihe in 70–95% Ausbeute, bezogen auf eingesetzte 1,3,2-Dioxaboroleinheiten, oder 75% bezogen auf (*S*)-**17** bzw. (*R*)-**20**.



D-Ribose : D-Lyxose : D-Arabinose : D-Xylose = 56.0 : 6.6 : 35.2 : 2.2  
L-Ribose : L-Lyxose : L-Arabinose : L-Xylose = 53.8 : 10.5 : 32.5 : 3.2

L-Ribose wurde durch Chromatographie (an LiChrosorb-NH<sub>2</sub>, Acetonitril/Wasser 85:15) enantiomerenrein erhalten ( $[\alpha]_D^{20} + 19.7$  ( $c=0.22$ , H<sub>2</sub>O))<sup>[7]</sup>. Der nucleophile Angriff des Endiolats **15** auf die Aldehydgruppe von **17** wird durch den diastereofacialen Einfluß des Isopropylidenoxy- bzw. des Cyclohexyldenoxyrestes gemäß dem Felkin-Anh-Modell<sup>[8]</sup> *ul*-selektiv (1,2-Induktion ca. 9:1) gesteuert. Dagegen findet man kaum eine enantiofaciale Steuerung (1,3-Induktion). Das *threo*-*erythro*-Verhältnis an C-2 und C-3 ist mit 1:2 ähnlich wie bei achiralen Aldehyden.

Die beschriebene Synthese ermöglicht eine Verlängerung von Zuckerketten um zwei C-Atome und erweitert somit die Möglichkeiten zur Darstellung seltener Zucker<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 3. Februar,  
ergänzte Fassung am 19. März 1986 [Z 1653]

- [1] F. Ramirez, *Synthesis* 1974, 90.
- [2] a) T. Mukaiyama, M. Yamaguchi, *Chem. Lett.* 1982, 509; b) J. Ichikawa, T. Mukaiyama, *ibid.* 1985, 1009, zit. Lit.
- [3] Synthese von **4**: T. L. Patton, US-Pat. 2857434 (1958); *Chem. Abstr.* 53 (1959) 7127h; Retro-Diels-Alder-Reaktion von 4-Derivaten: N. D. Field, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 3504.
- [4] **7a–e**: 2 bis 20 g **6a–e** werden in einer Quarz-Thermolyseapparatur (U. L. Wiersum, *Recl.: J. R. Neth. Chem. Soc.* 101 (1982) 317, S. 323, Abb. 1) durch Sublimation (160–220°C/ $10^{-2}$  mbar) in die Gasphase überführt und bei 550°C/ $10^{-2}$  mbar im Quarzrohr thermolysiert. Entstehendes Anthracen 3 schlägt sich im kälteren Teil des Rohrs nieder. Die 1,3,2-Dioxaborole **7a–e** werden in einer nachgeschalteten Kühlfalle analysenrein erhalten. Ausb. > 95%; korrekte <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR-, MS- und Elementaranalysen-Daten. Ausgewählte <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten der vinylischen Protonen und C-Atome (CDCl<sub>3</sub>/TMS):  $\delta$ (<sup>1</sup>H)/ $\delta$ (<sup>13</sup>C): **7a**: 6.93/132.75; **7b**: 6.76/132.57; **7c**: 6.99/133.33; **7d**: 7.08/133.14; **7e**: 7.06/132.57.
- [5] Mengenverhältnisse wurden durch <sup>13</sup>C-NMR bestimmt. Als Beispiele seien die Ausbeuten der Umsetzung von **7c** mit Acetaldehyd **8f** (Molverhältnis 1:2) erwähnt: 10% **9f** + **10f**, 40% **13**, 20% Produkt der dreimaligen Addition von **7c**, 30% nicht näher identifizierte höhermolekulare Additionsprodukte. Durch Verwendung von **8f** in größerem Überschuß (1:7) konnten bis 30% **9f** + **10f** erhalten werden.
- [6] Copolymer **14**: Herstellung durch radikalische Polymerisation aus Styrol, 12% Diisopropenylbenzol, 2.5% 2-(4-Vinylphenyl)-1,3,2-dioxaborolan.
- [7] L-Ribose:  $[\alpha]_D + 18.8$  ( $c=1.5$ , H<sub>2</sub>O); W. A. Van Ekenstein, J. J. Banksma, *Chem. Weekbl.* 6 (1909) 373.
- [8] a) M. Cherest, H. Felkin, N. Prudent, *Tetrahedron Lett.* 1968, 2199; b) N. T. Anh, *Top. Curr. Chem.* 88 (1980) 145.
- [9] Die sehr elegante Synthese von Sharpless und Masamune et al. (A. W. M. Leej, V. S. Martin, S. Masamune, K. B. Sharpless, F. J. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3515), durchgeführt in der D-Reihe, ergibt ausgehend vom 2,3-O-Isopropyliden-(R)-glycerinaldehyd in fünf Stufen das geschützte D-Ribose-Derivat (42% Ausbeute).

### Reduzierte Cobalt-meso-tetraphenylporphyrin-Komplexe: Synthese und Struktur von $[\text{Na}(\text{thf})_3\text{L}_2\text{Co}(\text{TPP})]$

Von Stefano Ciurli, Sandro Gambarotta, Carlo Floriani\*, Angiola Chiesi-Villa und Carlo Guastini

Allgemein wird in der Chemie der Cobalt-Porphyrine angenommen, daß als einziges Reduktionsprodukt von Cobalt(II)-meso-tetraphenylporphyrin [Co(TPP)] **1** das diamagnetische Anion  $[\text{Co}(\text{TPP})]^{\ominus}$  mit d<sup>8</sup>-Co<sup>1+</sup> entsteht – unabhängig von Art und Menge des Reduktionsmittels und den Reaktionsbedingungen<sup>[1]</sup>. Dieses Anion ist eines der in der

[\*] Prof. Dr. C. Floriani, S. Ciurli, Dr. S. Gambarotta  
Chemistry Department, Columbia University  
Havemeyer Hall, Box 307, New York, NY 10027 (USA)  
Dr. A. Chiesi-Villa, Dr. C. Guastini  
Istituto di Strutturistica Chimica, Centro di Studio  
per la Strutturistica Diffrattometrica del CNR  
Università di Parma  
I-43100 Parma (Italien)

Anorganischen Chemie am häufigsten eingesetzten Metall-Nucleophile. Daher ist eine genaue Definition der experimentellen Bedingungen, unter denen es ohne Nebenprodukte entsteht, nötig<sup>[2]</sup>. Erst unlängst wurde die Struktur von  $[\text{Co}(\text{TPP})]^{\ominus}$  (im Salz  $[(2,2,2\text{-crypt})\text{K}]_4[\text{Co}(\text{TPP})]\text{Cl}_3\text{-H}_2\text{O}$ ) beschrieben<sup>[3]</sup>. Wir berichten nun über das Produkt, das bei der Reduktion von  $[\text{Co}(\text{TPP})]$  mit zwei Äquivalenten Natriumsand entsteht.

Wird eine Lösung von **1** in Tetrahydrofuran (THF) mit zwei Äquivalenten Na-Sand gerührt, bis das Metall in Lösung gegangen ist, und anschließend Diethylether zugegeben, so kristallisiert braunes  $[\text{Na}(\text{thf})_3]_2[\text{Co}(\text{TPP})]$  **2** aus (Ausbeute ca. 52%)<sup>[4]</sup>.



**1**

**2**

Bei 298 K hat **2** ein magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}}$  von 2.22 BM, was einem ungepaarten Elektron entspricht. In THF reagiert **2** mit einer äquimolaren Menge **1** unter Bildung einer rotbraunen Lösung, aus der nach Zugabe von Diethylether bei  $-8^\circ\text{C}$   $[\text{Na}(\text{thf})_3][\text{Co}(\text{TPP})]$  **3** als violette, diamagnetische, kristalline Verbindung erhalten wird (Ausbeute ca. 83%)<sup>[5]</sup>.



**2**

**1**

**3**

Der Komplex **2** wirft zwei grundsätzliche Fragen auf: 1. Ist die Formulierung als  $\text{Co}^0$ -Komplex richtig? 2. Welche d-Konfiguration beschreibt den Grundzustand? Bei ihrer Beantwortung kann eine Analyse der Strukturparameter helfen<sup>[6]</sup>. Abbildung 1 zeigt eine ORTEP-Zeichnung von **2**, das mit dem kürzlich beschriebenen Eisen(0)-Komplex  $[\text{Na}(\text{thf})_3]_2[\text{Fe}(\text{TPP})]^{\ominus}$  isomorph ist. Das Co-Atom ist ein kristallographisches Symmetriezentrum; die beiden  $[\text{Na}(\text{thf})_3]^{\ominus}$ -Ionen befinden sich mit gleichem Abstand ober- und unterhalb der Ebene des Porphinato-Liganden. Tabelle 1 enthält einige Bindungslängen des Anions.

Die Konformation des Porphinatgerüsts im Anion  $[\text{Co}(\text{TPP})]^{2\ominus}$ , dessen maximale Abweichung von der Planarität  $-0.0105(6)$  Å für C2 beträgt, ist nicht ungewöhnlich. Die Diederwinkel zwischen den Phenylringen und dem Gerüst betragen 75.7 und  $76.1^\circ$ . Die Wechselwirkung zw.

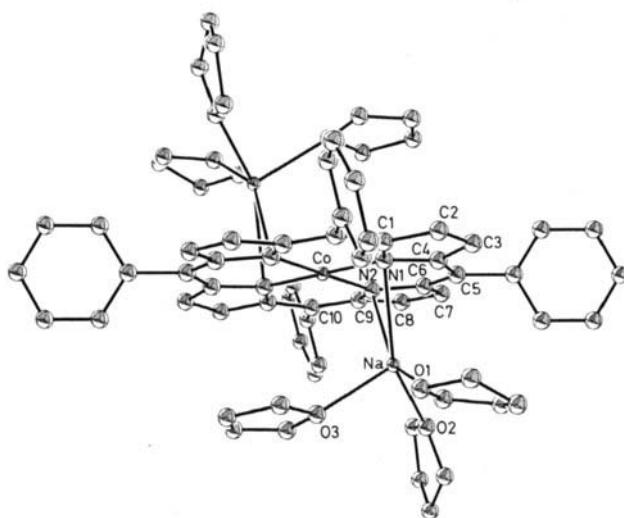


Abb. 1. Perspektivische ORTEP-Zeichnung der Struktur des Komplexes  $[\text{Na}(\text{thf})_3]_2[\text{Co}(\text{TPP})]$  **2** im Kristall.

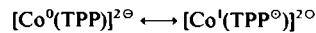
Tabelle 1. Vergleich der Bindungslängen (Mittelwerte) [Å] von  $[\text{M}(\text{TPP})]$ -Komplexen ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$ ) [a].

Bindung	$[\text{Co}(\text{TPP})(\text{Pip})_2]$ [10] [b]	$[\text{Co}(\text{TPP})]^{\ominus}$ [3]	$[\text{Co}(\text{TPP})]^{2\ominus}$	$[\text{Cu}(\text{TPP})]$ [11]
M-N <sub>P</sub>	1.987(2)	1.942(3)	1.971(3)	1.981(7)
N-C <sub>α</sub>	1.380(2)	1.397(3)	1.400(5)	1.383(12)
C <sub>α</sub> -C <sub>β</sub>	1.444(3)	1.434(3)	1.422(6)	1.427(16)
C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	1.344(3)	1.337(7)	1.356(6)	1.335(23)
C <sub>α</sub> -C <sub>m</sub>	1.393(2)	1.380(3)	1.390(6)	1.398(13)

[a] C<sub>α</sub> und C<sub>β</sub> sind die α- und β-C-Atome eines Pyrrolrings, C<sub>m</sub> ist ein Methin-C-Atom. [b] Pip steht für Piperidin.

schen den beiden  $[\text{Na}(\text{thf})_3]^{\ominus}$ -Ionen und dem  $[\text{Co}(\text{TPP})]^{2\ominus}$ -Ion ist die eines Kontaktionenpaares. Vergleichbare, relativ große Na-N-Abstände (Na-N1 2.766(5), Na-N2 2.757(5) Å) findet man im erwähnten Eisen(0)-Komplex<sup>[7]</sup> und in einem Cryptatkomplex<sup>[8]</sup>. Sie sprechen wohl auch hier für eine bindende Wechselwirkung<sup>[7]</sup>. Die durch Na, N1 und N2 definierte Ebene schließt mit der des Anions einen Winkel von  $83.4(1)^\circ$  ein. Die Na-O-Abstände sind ungewöhnlich (2.312(5) bis 2.341(4) Å)<sup>[9]</sup>.

In Tabelle 1 werden Mittelwerte von Bindungslängen von  $[\text{Co}(\text{TPP})(\text{Pip})_2]^{10}$ ,  $[\text{Co}(\text{TPP})]^{\ominus}$ <sup>[3]</sup>,  $[\text{Co}(\text{TPP})]^{2\ominus}$  und  $[\text{Cu}(\text{TPP})]$ <sup>[11]</sup> verglichen. Mit den von Reed et al.<sup>[7]</sup> bei der Beschreibung der reduzierten Formen von  $[\text{Fe}(\text{TPP})]$  benutzten Argumenten läßt sich für den Komplex **2** eine Resonanz zwischen einem Porphinat mit d<sup>9</sup>-Cobalt(0) im Zentrum und einem Porphinat-Radikalion mit d<sup>8</sup>-Cobalt(1) als Zentralatom formulieren:



Zur endgültigen Bestätigung des Radikalion-Charakters sind weitere Untersuchungen erforderlich. Aus den Überlegungen folgt jedoch, daß diese Komplexe nur aus Praktikabilitätsgründen mit Cobalt(0) formuliert werden sollten. Die Ergebnisse ähneln denen in der Chemie des Eisens für die reduzierten Formen  $[\text{Fe}(\text{TPP})]^{\ominus}$  und  $[\text{Fe}(\text{TPP})]^{2\ominus}$ <sup>[7]</sup>, doch wird die Stabilität der Anionen stark vom Metall beeinflußt<sup>[1,3,7]</sup>. Ein wesentlicher, aus den Kristallstrukturuntersuchungen der Dianionen ableitbarer Aspekt ist, daß im Kristall Kontaktionenpaare vorliegen. Ob ein Zusammenhang zwischen der Struktur im Festkörper und in Lösung besteht, bleibt offen. Bei Komplexen mit dem Liganden salen (salen = *N,N'*-Ethylen-bis(salicylidienaminato)) wurde bereits die Existenz derartiger Ionenpaare sowohl in Lösung<sup>[12,13]</sup> als auch im Kristall<sup>[7,9,13,14]</sup> nachgewiesen. Die räumliche Nähe einer „sauren“ (Alkalimetall-Ion) und einer „basischen“ Stelle ( $\text{Co}^0$  bzw.  $\text{Co}^1$ ) ist bei diesen Komplexen Ursache für die „bifunktionelle“ Fixierung von  $\text{CO}_2$  und andere Reaktionen<sup>[13,15]</sup>, die bei solchen mit nur einer reaktiven Stelle nicht beobachtet werden.

Eingegangen am 10. Dezember 1985,  
veränderte Fassung am 14. März 1986 [Z 1577]

[1] H. W. Whitlock, B. K. Bower, *Tetrahedron Lett.* 1965, 4827; H. Kobayashi, T. Hara, Y. Kaizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 2148; D. A. Clarke, D. Dolphin, R. Grigg, A. W. Johnson, H. A. Pinnock, *J. Chem. Soc. C* 1968, 881; M. Momenteau, M. Fournier, M. Rougeé, *J. Chim. Phys.-Phys.-Chim. Biol.* 67 (1970) 926.

[2] Verwandte supernucleophile Systeme: U. Eckert, I. Ugi, *Angew. Chem.* 88 (1976) 717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 681; *ibid.* 87 (1975) 847 bzw. 14 (1975) 825.

[3] P. Doppelt, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2958, zit. Lit.; der Ligand 2,2,2-crypt ist 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazatricyclo[8.8.8]hexacosan.

[4] Die Substanz ist gut kristallin und homogen. Weniger gut kristallines Material wird in höherer Ausbeute erhalten. Die IR-Spektren der drei

Komplexe **1**, **2** und **3** sind sehr unterschiedlich und können daher als Substanznachweis dienen. Da **2** vor allem in verdünnter Lösung äußerst lufstempfindlich ist, konnte kein Elektronenspektrum ohne Absorptionen von Oxidationsprodukten aufgenommen werden.

[5] Die Zahl der THF-Moleküle in **3** ist aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum abgeleitet.

- [5] Die Zahl der THF-Moleküle in 3 ist aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum abgeleitet.

[6] Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 13.172(3)$ ,  $b = 11.905(2)$ ,  $c = 11.293(2)$  Å,  $\alpha = 110.29(2)$ ,  $\beta = 113.74(2)$ ,  $\gamma = 77.49(1)^\circ$ ;  $V = 1514.3(6)$  Å $^3$ ;  $Z = 1$ ;  $\mu(\text{Mo}_K) = 3.48$  cm $^{-1}$ . 5314 Einzelpixel  $|I| > 3\sigma(I)$ ,  $6 < 2\theta < 50^\circ$ ,  $\lambda(\text{Mo}_K) = 0.71069$  Å wurden an einem Philips PW-1100-Diffraktometer gemessen. Die Struktur wurde durch Patterson- und Fourier-Synthesen gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ohne Gewichtung für die gesamte Matrix anisotrop verfeinert;  $R = 0.055$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSI-51788, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[7] T. Mashiko, C. A. Reed, K. J. Haller, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3192; C. A. Reed, *Adv. Chem. Ser.* 201 (1984) 333.

[8] D. Moras, R. Weiss, *Acta Crystallogr. Sect. B* 29 (1973) 396; R. G. Teller, R. G. Finke, J. P. Collman, H. B. Chin, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1104.

[9] J. H. Noordik, H. M. Doesburg, P. A. Prick, *Acta Crystallogr. Sect. B* 37 (1981) 1659; N. Bresciani-Pahor, M. Calligaris, P. Delise, G. Nardin, L. Randaccio, E. Zotti, G. Fachinetti, C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 2310.

[10] W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 84.

[11] E. B. Fleischer, C. K. Miller, L. E. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 2342.

[12] A. Giacomelli, T. Rotunno, L. Senatore, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1303.

[13] S. Gambarotta, F. Arena, C. Floriani, P. F. Zanazzi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5082.

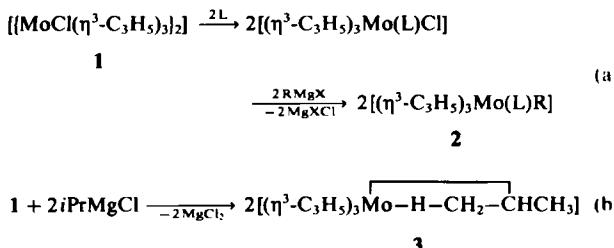
[14] G. Fachinetti, C. Floriani, P. F. Zanazzi, A. R. Zanzari, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3469.

[15] S. Gambarotta, F. Arena, C. Floriani, A. Gaetani-Manfredotti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 835.

## [MoR( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>], R=Alkyl, Alkylmolybdän-Komplexe mit agostischer C—H → Mo-Bindung\*\*

Von Reinhard Benn, Sigrid Holle, Peter W. Jolly\*,  
Richard Mynott und Carlos C. Romão

Nachdem wir früher über die Umwandlung des zweiker-nigen Molybdänkomplexes **1** in die ligandenstabilisierten Alkylmolybdän-Komplexe **2** [Gl. (a)] berichtet hatten<sup>[1,2]</sup>, beschreiben wir nun die Reaktion von **1** mit Grignard-Reagentien in Abwesenheit von stabilisierenden Liganden [Gl. (b)].



Die Umsetzung von **1** mit Isopropylmagnesiumchlorid in Ether bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gibt die gelbe Verbindung  $[\text{Mo}(\text{Pr}^{\text{i}}_3)_2\text{C}_3\text{H}_5]_3$  **3**, die sich in Lösung oberhalb von  $-10^{\circ}\text{C}$  zerstetzt.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei verschiedenen Temperaturen zeigen, daß **3** eine Alkylgruppe mit einem agostischen

[\*] Dr. P. W. Jolly, Priv.-Doz. Dr. R. Benn, S. Holle,  
Dr. R. Mynott, Prof. Dr. C. C. Romão [\*]  
**Max-Planck-Institut für Kohlenforschung**  
Postfach 10 13 53, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[+] Permanente Adresse: Instituto Superior Técnico  
Lissabon (Portugal)

[\*\*] C. C. R. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

Wasserstoffatom<sup>[3]</sup> hat (Abb. 1): Bei  $-120^{\circ}\text{C}$  sind die drei H-Atome einer der beiden Methylgruppen magnetisch nicht äquivalent. Das agostische H-Atom H<sup>a</sup> absorbiert bei  $\delta = -8.43$ . Bei höheren Temperaturen findet ein Austauschprozeß zwischen diesen Protonen statt, und bei  $-50^{\circ}\text{C}$  wird nur noch ein Signal für sie beobachtet ( $\delta = -2.90$ ). Die zweite Methylgruppe nimmt an dem Austauschprozeß nicht teil, das zugehörige Dublett ist bei allen Temperaturen scharf. Ferner gibt es, zumindest in dem untersuchten Temperaturbereich ( $-30$  bis  $-120^{\circ}\text{C}$ ), keinen Hinweis auf eine Übertragung des agostischen H-Atoms auf das Metall.

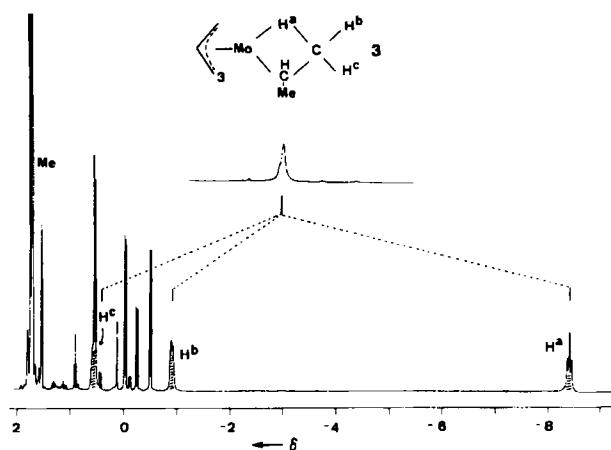
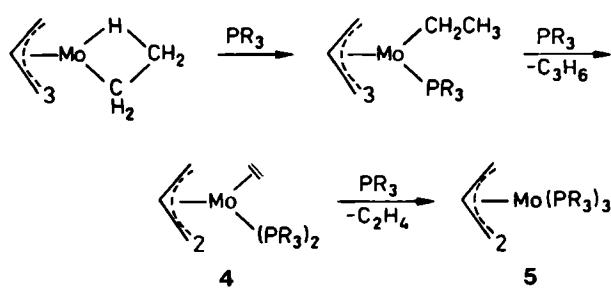


Abb. 1. Ausschnitte aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3 (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ) bei  $-120^\circ\text{C}$  (unten) und  $-50^\circ\text{C}$  (oben).

Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 3 zeigt sich die agostische Wechselwirkung: Erwartungsgemäß gibt es zwei Signale für die diastereotopen Methylgruppen des Isopropyliganden, wobei ein Signal ungewöhnlich stark hochfeldverschoben ist ( $\delta = 7.3$  und 27.5). Die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen sind nicht temperaturabhängig (bis  $-115^\circ\text{C}$ ). Das bei  $-60^\circ\text{C}$  im  $^1\text{H}$ -gekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für die hochfeldverschobene Gruppe registrierte Quartett ( $^1J_{\text{C},\text{H}} = 122$  Hz) wird bei  $-115^\circ\text{C}$  zu einem Doppelplettriplett ( $^1J_{\text{C},\text{H}} = 138$  Hz (t),  $^1J_{\text{C},\text{H}} = 88$  Hz (d)).

Andere Komplexe dieses Typs,  $[\text{MoR}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)_3]$  mit R = Et, nPr, nBu, tBu, cyclo-C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> und (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub>, haben wir ebenfalls dargestellt. In allen Fällen wird die agostische Wechselwirkung β-C—H → Mo beobachtet. Bei Abwesenheit von β-H-Atomen bleibt die Reaktion aus (z. B. bei 1/Me<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>MgCl), oder es entsteht ein zweikerniger Komplex (z. B. bei 1/MeMgI oder 1/MeLi). Die Umsetzung von 1 mit 2-Methylallylmagnesiumchlorid gibt  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-2-MeC}_2\text{H}_4)(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)_3]$ .



### Schema 1