

des Pentafluorphenylesters **9** mit 4-(Dimethylamino)pyridin katalysiert wird.

Dabei findet offenbar Inversion in α -Stellung des α -Aminodecansäurederivates statt. Beim Ringschluß – der ja auch durch 4-Pyrrolidinopyridin katalysiert wird – tritt diese Konfigurationsumkehr dagegen weitgehend zurück, da sich der konfigurationsstabile Ring sehr schnell schließt^[12]. Hydrolyse der Isopropylidenverbindung **10** und Epoxidbildung ergaben **12**, das mit DMSO/DCCD zum Epoxyketon **1** reagiert. NMR-Spektrum, Massenspektrum und α_D^{20} -Wert waren mit denen des Naturstoffs identisch.

Eingegangen am 10. Oktober 1988 [Z 3000]

- [1] K. Umehara, K. Nakahara, S. Kiyoto, M. Iwami, M. Okamoto, H. Tanaka, M. Kohsaka, H. Aoki, H. Imanaka, *J. Antibiot.* 36 (1983) 478.
- [2] M. Kawai, R. S. Pottorf, D. H. Rich, *J. Med. Chem.* 29 (1986) 2409.
- [3] A. Clossé, R. Huguenin, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 533.
- [4] M. Kawai, D. H. Rich, J. D. Walton, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 111 (1983) 398.
- [5] S.-D. Kim, H. W. Knoche, L. D. Dunkle, D. A. McCrery, K. B. Tomer, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 969.
- [6] S. P. Tanis, B. A. Horenstein, R. P. Scheffer, J. B. Rasmussen, *Heterocycles* 24 (1986) 3423.
- [7] S. Takayama, A. Isogai, M. Nakata, H. Suzuki, A. Suzuki, *Agric. Biol. Chem.* 48 (1984) 839.
- [8] A. Hirota, A. Suzuki, K. Aizawa, S. Tamura, *Agric. Biol. Chem.* 37 (1973) 955.
- [9] U. Schmidt, A. Lieberknecht, H. Griesser, F. Bartkowiak, *Angew. Chem.* 96 (1984) 310; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 318.
- [10] R. Jacquier, R. Lazaro, H. Raniriseheno, P. Viallefont, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 4735.
- [11] M. Kawai, J. H. Gardner, D. H. Rich, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1877.
- [12] Versuche zur Isomerisierung des Cyclopeptids **10** durch stundenlanges Erwärmen auf 80°C mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en oder 4-Pyrrolidinopyridin verliefen negativ.

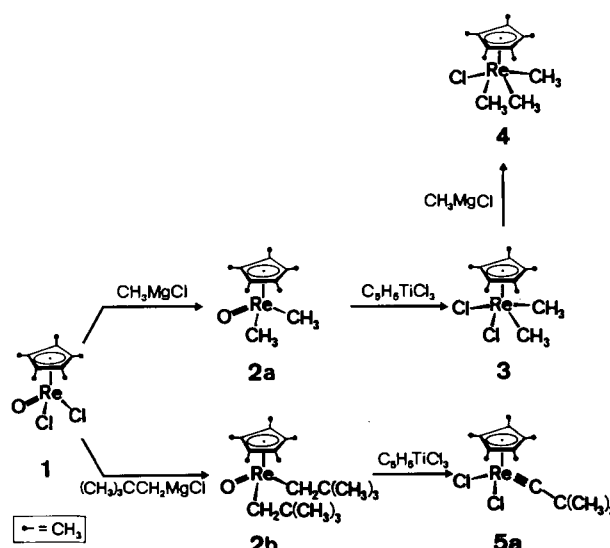
Alkyl- und Alkylidin-Komplexe des Rheniums**

Von Josef K. Felixberger, Paul Kiprof, Eberhardt Herdtweck, Wolfgang A. Herrmann*, Ralf Jakobi und Philipp Gütlich*

Wegen der Vielfalt seiner Oxidationsstufen ermöglicht das Element Rhenium die Fixierung zahlreicher Ligandentypen in stabilen Komplexen, und auch die katalytische Wirksamkeit einiger Rhenium-Komplexe gründet sich auf den leicht zu bewerkstellenden reversiblen Wechsel der Oxidationsstufe des Metalls^[1]. Während Methylrhenium(VII)-oxid CH_3ReO_3 ^[2] ein wirksamer Katalysator für die Metathese funktionalisierter Olefine ist^[3], eignen sich der sterisch weniger gut zugängliche $d^0\text{-Re}^{\text{VII}}$ -Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$ und insbesondere sein reduziertes Derivat **1** ($d^2\text{-Re}^{\text{V}}$) zur Gewinnung stabiler Modellverbindungen für solche Reaktionen. Wir berichten nun über schrittweise Alkylierungs- und Halogenierungsreaktionen (die sich sinn-

gemäß auch für andere Organometalloxide anbieten), mit denen neue Alkylidin-Komplexe des Rheniums in hohen Oxidationsstufen erhalten werden.

Das Oxodichlorid **1** läßt sich nach Schema 1 mit Methylmagnesiumchlorid übersichtlich in das bekannte Dimethyl-Derivat **2a**^[1] überführen (75% Ausbeute). Die ReO-Gruppe wird dabei nicht methyliert. Über den Umweg einer Chlorierung eröffnet sich ohne Änderung der Metall-Oxidationsstufe die Möglichkeit zur Herstellung von Alkyl(halogen)-Derivaten. So reagiert das oxophile Chlorierungsmittel Trichloro(η^5 -cyclopentadienyl)titan(IV) mit **2a** zunächst zum isolierbaren Dimethyl-Zwischenprodukt **3**, das sich selektiv zum anderweitig nicht zugänglichen Trimethyl-Derivat **4** methylieren läßt (Schema 1). Die analoge Tetramethyl-Verbindung ist in einer weiteren Grignardierungsstufe zwar erhältlich, kann aber einfacher aus $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_4$ durch erschöpfende Methylierung gewonnen werden^[4]. Somit ist jetzt die komplette Verbindungsreihe $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CH}_3)_n\text{Cl}_{4-n}$ ($n = 0 \dots 4$) verfügbar.



Schema 1.

Die hier beschriebene Alkylierung und Chlorierung von **1** bzw. **2** kann zwar grundsätzlich auf höhere Alkyl-Derivate übertragen werden, doch sind spontane Folgereaktionen nicht ausgeschlossen. Ein Beispiel mit interessanten präparativen Konsequenzen liefert das Neopentyl-Derivat **2b**: Nach dem beabsichtigten Sauerstoff/Chlor-Austausch mit dem Organotitan(IV)-Reagens wird das Metall bei gleichzeitiger Abspaltung von Neopentan (GC/MS- und ¹H-NMR-Nachweis) oxidiert. Als isolierbares Endprodukt erhält man nach Schema 1 in 65% Ausbeute den blauen, paramagnetischen Alkylidin-Komplex **5a** (Re^{VI}), dessen Identität elementaranalytisch, dampfdruckosmometrisch, massenspektrometrisch und ESR-spektroskopisch gesichert ist. Das ESR-Spektrum von **5a** (Toluol-Lösung) mit seinem Sextett-Signalmuster ($I = 5/2$; ¹⁸⁵Re/¹⁸⁷Re, $\langle g \rangle = 2.050$, $\langle A \rangle = 233 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; **5b**, $\langle g \rangle = 2.074$, $\langle A \rangle = 196 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; **5c**, $\langle g \rangle = 2.104$) entspricht der Erwartung für ein d^1 -Spinsystem von hexavalentem Rhenium. Das ESR-Spektrum von **5c** – nicht von **5a** und **5b** – zeigt ein Singulett. Offenbar koppelt in diesem Komplex das ungepaarte Elektron nicht mit dem Rheniumatom. Der paramagnetische Charakter von **5a** wird durch eine magnetische Messung bestätigt. Der Komplex befolgt nicht nur näherungsweise das Curie-Gesetz (Abb. 1a), sondern kommt mit einem effektiven magnetischen Moment von ca. 1.65 B.M. dem theoretischen Wert eines d^1 -Systems von 1.73

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, J. K. Felixberger, P. Kiprof, Dr. E. Herdtweck
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
Prof. Dr. P. Gütlich, R. Jakobi
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
der Universität
Staudinger-Weg 9, D-6500 Mainz

[**] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 63. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Merck'schen Stiftung für Kunst und Wissenschaft e.V. (Stipendium für J. K. F.), vom Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG gefördert. – 62. Mitteilung: W. A. Herrmann, R. A. Fischer, E. Herdtweck, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

B.M. sehr nahe (Abb. 1b). Dies bedeutet, daß das Zentralatom tatsächlich in hoher Oxidationsstufe (Re^{VI}) vorliegt und daß die Elektronendichte am Carbin-Kohlenstoffatom (formal ein Trianion) sehr hoch ist^[5].

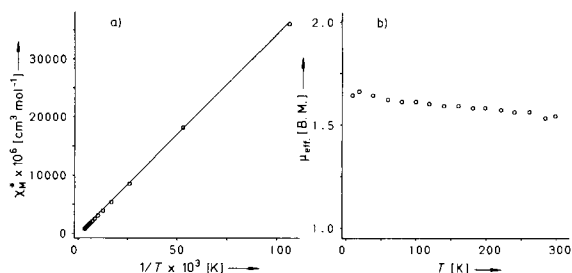
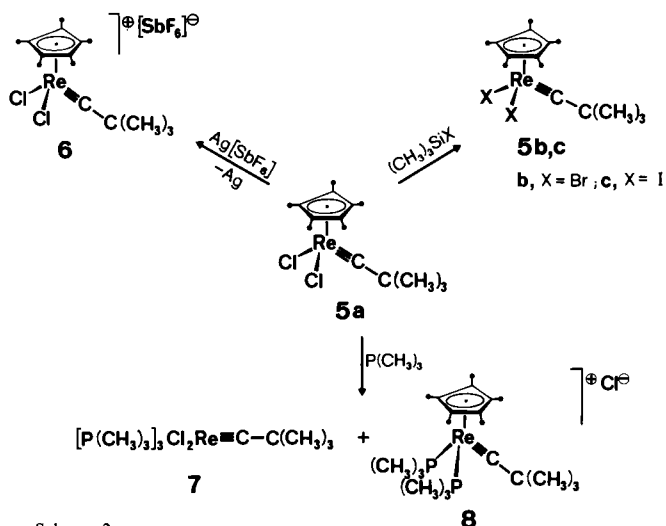


Abb. 1. Ergebnisse magnetischer Messungen an **5a**. a) χ_M als Funktion der reziproken Temperatur. **5a** befolgt in guter Näherung das Curie-Gesetz ($\chi_M = C/T$; $C = \text{Curie-Konstante}$; $C = 0.344(1) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$); b) effektives magnetisches Moment μ_{eff} als Funktion der Temperatur (vgl. Text).

5a läßt sich gemäß Schema 2 mit Trimethylsilylhalogeniden $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) in die ebenfalls paramagnetischen und temperaturstabilen Derivate **5b** (grün) bzw. **5c** (braun) überführen. Die Strukturzuordnung wurde für den



Schema 2.

festen Zustand durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Brom-Derivats **5b** (Abb. 2) bestätigt^[6]. Wie für eine Rhenium-Kohlenstoff-Dreifachbindung typisch, ist der Re-C1-Abstand mit 167(1) pm extrem kurz. In den wenigen bisher bekannten Alkyldin-Komplexen des Rheniums findet man Re-C-Dreifachbindungs-längen um 173 pm^[7]. Die Atomsequenz $\text{Re}=\text{C}-\text{C}$ ist nahezu linear ($173(1)^\circ$). Zwei Bromatome und der zentral koordinierte C_5Me_5 -Ligand vervollständigen eine stark verzerrte Tetraedergeometrie (Abb. 2).

Die neuen Alkyldin-Komplexe **5a-c** gehen reversible Einelektronen-Oxidationen ein (**5a**: $E_{1/2} = 0.71 \text{ V}$; CH_2Cl_2 -Lösung, vs. Ag/AgCl). In Einklang mit den cyclovoltammetrischen Daten konnte beispielsweise **5a** mit Silberhexafluoroantimonat ($E^0 \approx 1.00 \text{ V}$) in Dichlormethan unter Silber-Abscheidung zum kationischen, diamagnetischen Alkyldin-Komplex **6** ($\text{d}^0\text{-Re}^{\text{VII}}$) oxidiert und isoliert werden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **6** (Tabelle 1) zeigt neben den Signalen für die *tert*-Butyl-Gruppe und den Ringliganden die besonders charakteristische Alkyldin-Resonanz bei $\delta = 338.0 \text{ (CDCl}_3\text{)}$ ^[8].

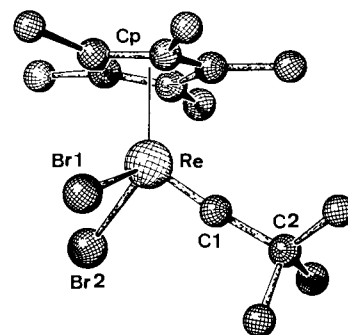


Abb. 2. Molekülstruktur (SCHAKAL) des paramagnetischen Alkyldin-Komplexes **5b** im Kristall bei 23°C . Der Komplex kristallisiert aus *n*-Hexan bei -78°C in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. – Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: Re-C1 167(1), Re-Br1 248.9(1), Re-Br2 248.7(1), Re-Cp* 206; Br1-Re-Br2 93.50(5), C1-Re-Br1 98.0(3), C1-Re-Cp* 125, Re-C1-C2 173(1) [Cp*: Schwerpunkt des Liganden $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$].

Neben der Oxidation von **5a** zu **6** mit formal siebenwertigem Rhenium ist auch die Reduktion zu Re^{V} -Komplexen möglich. Bei Zugabe von 3 Mol-Äquiv. Trimethylphosphan zur intensiv blauen Toluol-Lösung von **5a** entstehen nach Schema 2 die Komplexe **7** (15% Ausbeute; orange Kristalle) und **8** (50%; gelber, flockiger Niederschlag). Elementaranalyse und Spektren ergeben für **7** die Formel in Schema 2. ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von **7** sind in Einklang mit einer meridionalen Anordnung der PMe_3 -Liganden, die in zwei Strukturisomeren verwirklicht werden kann. Aufgrund des ^{13}C -NMR-Spektrums (Tabelle 1), das für das Carbin-Kohlenstoffatom ein Quartett ($^2J_{\text{C,P}} = 13.5 \text{ Hz}$) aufweist, ist gesichert, daß die drei Phosphan-Liganden *cis*-ständig zur Carbeneinheit angeordnet sind. Das ^1H -NMR-Spektrum von **8** zeigt neben den Signalen des Fragments $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}=\text{CCMe}_3$ Signale zweier chemisch äquivalenter PMe_3 -Liganden. Elementaranalyse, NMR-Daten und elektrische Leitfähigkeit ($\Lambda = 57.0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $c = 0.22 \text{ mmol L}^{-1}$, CH_2Cl_2 , 20°C) rechtfertigen die Formulierung von **8** als ionischer Alkyldin-Komplex des pentavalenten Rheniums. Als Oxidationsprodukt entsteht ein Methylphosphor(v)-chlorid (^1H -NMR-Nachweis).

Eine Abspaltung des Alkyldin-Liganden unter Derivatisierung tritt beim Einleiten von Sauerstoff in eine Lösung von **5a** in Toluol ein. Neben **1** und dessen Dimer entstehen als organische Folgeprodukte Pivalsäureanhydrid und Pivalsäurechlorid (GC/MS/IR-Nachweis).

Die Verbindungen **5** und **6** sind die ersten Alkyldin(Carbin)cyclopentadienyl-Komplexe mit Rhenium in hohen Oxidationsstufen; analoge Komplexe mit Rhenium in niedrigen Oxidationsstufen sind schon länger bekannt^[7a,9]. Die Komplexe **5** sind auch die ersten Beispiele für monomere 17e-Carbin-Komplexe, die man bisher für instabil gehalten hat^[10]. Insbesondere der elektronisch ungesättigte Alkyldin-Komplex **6** erscheint aufgrund der freien Koordinationsstelle und der hohen Oxidationsstufe des Zentralatoms (+7) sowie der damit verbundenen Metall-Elektrophilie als aussichtsreiches Modell für Untersuchungen zur Alkin-Metathese. – Einige Daten der neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Arbeitsvorschriften

2b: Zu einer Lösung von 25 mmol $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{MgCl}$ in 50 mL THF wird bei -70°C eine Suspension von 3.50 g (8.6 mmol) **1** in 50 mL THF getropft. Nach 15 min Rühren läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 1 h. Nach Zugabe von 2.20 mL (25 mmol) 1,4-Dioxan wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand in 20 mL *n*-Hexan aufgenommen und von ausgefallenem $\text{MgCl}_2 \cdot 1,4\text{-Dioxan}$ abfiltriert. Die braune Lösung wird im Vakuum eingengt und an silanisierendem Kieselgel bei 15°C

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der neuen Organorhenium-Komplexe **2b** und **3–8** [a, b].

Verb.	IR $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	¹ H-NMR	NMR (δ -Werte, J in Hz) ¹³ C-NMR	³¹ P-NMR [c]
2b	966 vs (ν ReO)	1.48 [s, 15 H, C ₅ Me ₃], 1.46 [s, 18 H, CMe ₃], 2.42, 3.39 [2 x d, ² J(H,H) = 11.9, 2 x 2 H, 2 x CH ₂]	11.3 [C ₅ Me ₃], 32.4 [CH ₂], 33.5 [CMe ₃], 36.7 [CMe ₃], 98.7 [C ₅ Me ₃]	
3	325 vs, 287 m (ν ReCl)	1.93 [s, 15 H, C ₅ Me ₃], 4.69 [s, 6 H, Re(CH ₃) ₂]	11.8 [C ₅ Me ₃], 41.2 [Re(CH ₃) ₂], 100.0 [C ₅ Me ₃]	
4		3.26 [s, 15 H, C ₅ Me ₃], 58.7 [s, 6 H, Re(CH ₃) ₂], 56.4 [s, 3 H, ReCH ₃]		
5a	322 s, 310 s (ν ReCl)	– 5.3 [br, Paramagnetismus!]		
6	660 vs, 640 vs (ν SbF), 265 vs (ν ReCl)	1.41 [s, 9 H, CMe ₃], 2.44 [s, 15 H, C ₅ Me ₃]	12.4 [C ₅ Me ₃], 28.8 [CMe ₃], 55.0 [CMe ₃], 127.3 [C ₅ Me ₃], 338.0 [Re=C]	
7	951 vs (ν PC), 302 s (ν ReCl)	1.13 [s, 9 H, CMe ₃], 1.69 [vt, J = 7.7, 18 H, 2 x PMe ₃], 1.73 [d, 9 H, ² J(H,P) = 8.8, PMe ₃]	18.9 [vt, J = 31.4, 2 x PMe ₃], 25.6 [d, J (C,P) = 34.2, PMe ₃], 27.7 [s, CMe ₃], 52.6 [s, CMe ₃], 279.3 [q, J (C,P) = 13.5; Re=C]	– 19.7 [d, ² J(P,P) = 12.7, 2 P], – 21.9 [t, ² J(P,P) = 12.7, 1 P]
8		1.05 [s, 9 H, CMe ₃], 1.75 [vd, 18 H, J = 18.3, PMe ₃], 1.99 [s, 15 H, C ₅ Me ₃]	12.2 [s, C ₅ Me ₃], 25.5 [dd, J (C,P) = 41.3, ³ J(C,P) = 2.5, 2 x PMe ₃], 27.3 [s, CMe ₃], 55.3 [s, CMe ₃], 101.3 [s, C ₅ Me ₃], 304.1 [t, ² J(C,P) = 10.0, Re=C]	– 32.0 [s, 2 x PMe ₃]

[a] Korrekte Elementaranalysen und isotonenrichtige Massenspektren liegen für alle Verbindungen vor. Dampfdruckosmotrische Molmasse für **5a**: gef. 434 (Benzol), ber. 461.5. [b] Lösungsmittel: C₆D₆ (**2b**, **4**), CD₂Cl₂ (**3**), C₆D₅CD₃ (**5a**), CDCl₃ (**6**, **7**, **8**); Spektren bei +25°C. Die ¹H-NMR-Spektren von **2b** und **3** zeigen starke Temperaturabhängigkeit (Singulett/Triplett-Spingleichgewicht, d²-Konfiguration). ¹H-NMR: 400 MHz, ¹³C-NMR: 100 MHz, ³¹P-NMR: 109.4 MHz. [c] 85proz. H₃PO₄ als externer Standard.

säulenchromatographiert, wobei **2b** mit *n*-Hexan eluiert wird. Ausbeute 3.30 g (80%); braune Nadeln.

3: Eine Lösung von 368 mg (1.00 mmol) **2a** und 220 mg (1.00 mmol) (η^5 -C₅H₅)TiCl₃ in 20 mL Toluol wird 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in CH₂Cl₂ suspendiert und auf silanisierter Kieselgel 60 aufgezogen. **3** wird mit Toluol in einer braunen Zone eluiert. Ausbeute 255 mg (60%); rotbraune Kristalle.

4: Zu einer Lösung von 1.00 mmol CH₃MgCl in 20 mL THF wird eine Suspension von 422 mg (1.00 mmol) **3** in 10 mL Toluol bei –70°C getropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 1 h, wobei eine braune Lösung entsteht. Diese wird an silanisierter Kieselgel 60 bei 15°C mit *n*-Hexan chromatographiert. Ausbeute 200 mg (40%); braune Kristalle.

5a: Eine Lösung von 2.40 g (5.00 mmol) **2b** und 2.20 g (10.0 mmol) (η^5 -C₅H₅)TiCl₃ in 75 mL Toluol wird 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen der Lösung im Vakuum reinigt man das Rohprodukt durch Säulenchromatographie an silanisierter Kieselgel 60; **5a** wird mit *n*-Hexan als blaue, breite Zone eluiert. Man erhält ca. 500 mL Eluat, das im Vakuum auf ca. 150 mL eingeengt wird und aus dem sich bei –78°C Kristalle bilden. Ausbeute 1.50 g (65%); blaue Nadeln.

5b/5c: Eine Lösung von 462 mg (1.00 mmol) **5a** in 10 mL Toluol wird mit 4.0 mmol (CH₃)₃SiX (X = Br, I) versetzt und dann 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird auf silanisierter Kieselgel aufgezogen und über dasselbe Trägermaterial säulenchromatographiert (25 x 1 cm, 15°C); mit *n*-Hexan eluiert man **5b** als grüne bzw. **5c** als braune Zone. Ausbeuten 210 mg (40%) **5b**, grüne Nadeln, bzw. 255 mg (40%) **5c**, braune Nadeln, nach Umkristallisation aus *n*-Hexan.

6: Eine Lösung von 230 mg (0.50 mmol) **5a** in 5 mL CH₂Cl₂ wird bei –78°C mit einer Lösung von 150 mg (0.50 mmol) Ag[SbF₆] in 5 mL CH₂Cl₂ versetzt. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur ist eine grünblaue Lösung entstanden. Ausbeute 260 mg (75%) nach Aufarbeitung durch Filtration und Umkristallisation des löslichen Anteils aus CHCl₃.

7/8: Eine Lösung von 462 mg (1.00 mmol) **5a** in 10 mL Toluol wird bei –78°C mit 310 μ L (3.00 mmol) P(CH₃)₃ versetzt. Beim Erwärmen auf 25°C bildet sich neben einer braunen Lösung von **7** ein weißer Niederschlag von **8**. Nach 1 h Rühren bei 25°C wird die Lösung von **7** abfiltriert und über silanisierter Kieselgel (30 x 1 cm, 15°C) mit Toluol als schmale braune Zone chromatographiert. Ausbeute 85 mg (15%) **7**, orange Kristalle (aus *n*-Hexan/Ether). **8** wird mit THF/CH₂Cl₂ (10:1) aus dem Rückstand als gelber Feststoff extrahiert; Ausbeute 290 mg (50%).

Eingegangen am 13. Oktober 1988,
ergänzte Fassung am 2. Januar 1989 [Z 3007]

- [1] Übersichten: a) W. A. Herrmann, *Comments Inorg. Chem.* 7 (1988) 73; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1297.
[2] W. A. Herrmann, J. Kuchler, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, W. Wagner, *Angew. Chem.* 100 (1988) 420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 394.

- [3] a) W. A. Herrmann, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, A. Schäfer, J. Okuda, *Angew. Chem.* 99 (1987) 466; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 466; b) W. A. Herrmann, W. Wagner, unveröffentlichte Ergebnisse 1987/88.
[4] M. Flöel, E. Herdtweck, W. Wagner, J. Kulpe, P. Härter, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 99 (1987) 787; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 787.
[5] Foner-Magnetometer; $B = 1.8$ T; Probentemperaturvariation mittels Helium-Durchflußkryostat; Kalibrierung mit Hg[Co(SCN)₄]. – χ_G : gemessene Grammsuszeptibilität [cm³]; χ_M : Molsuszeptibilität [cm³ mol⁻¹]; χ_M^* : korrigierte Molsuszeptibilität [cm³ mol⁻¹]; $\chi_{M,dia}$: diamagnetische Korrektur, ermittelt aus Pascalschen Konstanten; μ_{eff} : effektives magnetisches Moment [B.M.]; M : Molmasse [g mol⁻¹]. – $\chi_{M,dia} = 210 \times 10^{-6}$ cm³ mol⁻¹; $\chi_M = \chi_G \cdot M$; $\chi_M^* = \chi_M + \chi_{M,dia}$; $\mu_{eff} = [\chi_M^* \cdot T]^{1/2}$.
[6] **5b**: Dunkelgrüne, temperaturlabile Nadeln; orthorhombisch, $P2_12_1$ (Int. Tab. Nr. 19); $a = 1456.9(9)$, $b = 1448.8(9)$, $c = 865.5(3)$ pm, $V = 1827 \times 10^6$ pm³, $Z = 4$; $M_r = 550.4$; $\rho_{ber} = 2.02$ g cm⁻³; $F_{000} = 1036$; CAD4 (Enraf-Nonius), Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.7107$ Å (MoK α), Meßbereich: $2^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$, $\iota(\max) = 60$ s, $h(0/17)$, $k(0/17)$, $l(0/10)$; 1856 gemessene Reflexe, davon 117 ausgelöscht, 1739 unabhängige Reflexe, 1380 unabhängige Reflexe mit $I > 5.0\sigma(I)$ zur Verfeinerung benutzt; Strukturlösung nach direkten Methoden; 88 Parameter; Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Vollmatrix); alle Kohlenstoffatome isotrop, alle restlichen Nichtwasserstoffatome anisotrop, keine Wasserstoffatome gefunden bzw. berechnet; empirische Absorptionskorrektur, $\mu = 111.7$ cm⁻¹, Kristallform nicht bestimmt; Transmissionsfaktoren 0.844 bis 1.000. – $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o| = 0.054$; $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w F_o^2]^{1/2} = 0.061$; GOF = $[\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/(NO - NV)]^{1/2} = 7.579$ ($w = 1/\sigma^2(F_o)$); $\Delta\rho/\Delta^3 = 1.23$ (1.1 Å vom Schweratom entfernt); shift/err = 0.01. – Die Qualität der Strukturbestimmung ist durch Zersetzung des Kristalls während der Messung (50%) beeinträchtigt. Verfeinerung des Enantiomers ergab keine Unterschiede. Rekristallisationsversuche erbrachten, wie auch für das isostrukturale Iod-Derivat, immer nur temperaturstabile Kristalle mit orthorhombischer Metrik, aber vierfaches Zellvolumen. Die Röntgenstrukturanalyse dieser Phasen ist in Arbeit. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53375, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [7] a) Aktuelle Zusammenfassung: J. S. Murdzek, R. R. Schrock in H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss (Hrsg.): *Carbyne Complexes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988, S. 147 ff. b) Neuere Originalarbeit: P. D. Savage, G. Wilkinson, M. Mottevali, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* 6 (1987) 1599.
[8] H. P. Kim, R. J. Angelici, *Adv. Organomet. Chem.* 27 (1987) 51.
[9] a) E. O. Fischer, R. L. Clough, P. Stückler, *J. Organomet. Chem.* 120 (1976) C6; b) E. O. Fischer, P. Rustemeyer, D. Neugebauer, *Z. Naturforsch. B35* (1980) 1083.
[10] C. J. Leep, K. B. Kingsbury, L. McElwee-White, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7535.