

Mono- und dimetallierte Cyclobutendione mit Molybdän-, Wolfram-, Mangan- und Rheniumcarbonylen

Wolfgang Beck^{*a}, Martin J. Schweiger^a und Gerhard Müller^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität München^a,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München^b,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

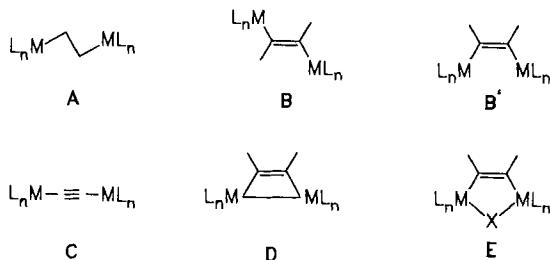
Eingegangen am 11. Dezember 1986

Die nucleophile Substitution von Chlorid in Dichlorcyclobutendion durch Carbonylmessallate liefert die μ -(3,4-Dioxo-1-cyclobuten-1,2-diyl)-Komplexe $L_nM(C_4O_2)ML_n$ **1** [$ML_n = Re(CO)_5, Mn(CO)_5, W(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)$] bzw. die μ -(2-Chlor-3,4-dioxo-1-cyclobuten-1-yl)-Komplexe $L_nM-C=C(Cl)-C(O)-C(O)$ **2** [$ML_n = Mn(CO)_5, W(CO)_3(\eta^5-C_5H_5), Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)$]. Nach der Röntgenstrukturanalyse des Dirhenium-Komplexes $(OC)_5Re(C_4O_2)Re(CO)_5$, **(1a)** sind die Re-C-Bindungen gegenüber Einfachbindungen leicht verkürzt, $Re-C = 2.18(1)/2.17(1)\text{ Å}$ [monoklin, $P2_1$, $a = 7.031(1)$, $b = 11.532(1)$, $c = 11.418(1)\text{ Å}$, $\beta = 105.54(1)^\circ$, $V = 891.95\text{ Å}^3$, $d_{\text{ber}} = 2.727\text{ g/cm}^3$, $Z = 2$, $R_w = 0.031$ für 252 verfeinerte Parameter und 3539 Observablen mit $I \geq 2.0\sigma(I)$.

Mono and Dimetallated Cyclobutenediones with Molybdenum, Tungsten, Manganese, and Rhenium Carbonyls

The nucleophilic substitution of chloride in dichlorocyclobutenedione by carbonylmessallates gives the μ -(3,4-dioxo-1-cyclobutene-1,2-diyl) complexes $L_nM(C_4O_2)ML_n$ **1** [$ML_n = Re(CO)_5, Mn(CO)_5, W(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)$] and the μ -(2-chloro-3,4-dioxo-1-cyclobuten-1-yl) complexes $L_nM-C=C(Cl)-C(O)-C(O)$ **2** [$ML_n = Mn(CO)_5, W(CO)_3(\eta^5-C_5H_5), Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)$], respectively. The structure of the dirhenium complex $(OC)_5Re(C_4O_2)Re(CO)_5$, **(1a)** was determined by X-ray diffraction. The Re-C bonds are slightly shortened with respect to single bonds, $Re-C = 2.18(1)/2.17(1)\text{ Å}$ [monoclinic, $P2_1$, $a = 7.031(1)$, $b = 11.532(1)$, $c = 11.418(1)\text{ Å}$, $\beta = 105.54(1)^\circ$, $V = 891.95\text{ Å}^3$, $d_{\text{ber}} = 2.727\text{ g/cm}^3$ for $Z = 2$, $R_w = 0.031$ for 252 refined parameters and 3539 observables with $I \geq 2.0\sigma(I)$.

Als interessante Klasse von metallorganischen Verbindungen erscheinen die mit Übergangselementen bismetallierten Ethan-, Ethen- und Ethin-Komplexe **A**–**C**.

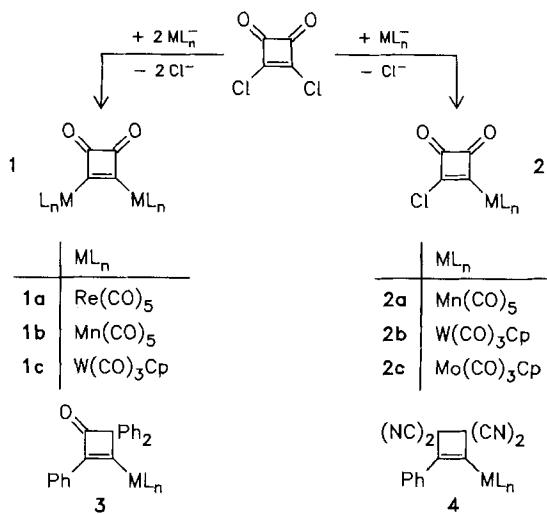


Wegen der stabilen Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung¹⁾ sind hierfür insbesondere Rhenium- und Wolframcarbonyl-Komplexe geeignet. Einfache, stabile Vertreter dieser Art sind z. B. $(OC)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5$, $Cp(OC)_3WCH_2CH_2W(CO)_3Cp$ ²⁾, $[RAu-C\equiv C-AuR]$ ^{2,3)}, $Ph_3PAu-C\equiv C-AuPPh_3$ ⁴⁾ und $(OC)_5Re-C\equiv C-Re(CO)_5$ ⁵⁾. C₂-Kohlenwasserstoff-verbrückte Komplexe wurden kürzlich in Übersichtsartikeln referiert⁶⁾. Verbindungen des Typs **B** und **B'** (ohne Metall-Metall-Bindung) sind selten. So wurden die Alken-verbrückten Komplexe $[(NC)_3CoC(H)=C(H)Co(CN)_5]$ ^{6,7)}, $Ph_3PAuC(CF_3)=C(CF_3)AuPPh_3$ ⁸⁾, $L_2M[C(CF_3)=C(CF_3)]_2ML_2$ ($M = Ir, Pt$)⁹⁾ und $Cp(CO)(Ph_3P)RuC(CF_3)=C(CF_3)Ru(CO)(Ph_2PC_6H_4C_5H_4)$ ¹⁰⁾ beschrieben. Zahlreicher vertreten sind *cis*-dimetallierte Olefine mit Metall-Metall-Bindung bzw. mit zusätzlicher Liganden-Brücke¹¹⁾ **D**, **E**.

Zur Darstellung von dimetallierten Olefinen des Typs **B'** wählten wir als Ausgangsverbindung Quadratsäuredichlorid (Dichlorcyclobutendion), in dem sich die Chloratome durch organische Nucleophile austauschen lassen¹²⁾.

Reaktionen von Quadratsäuredichlorid mit Carbonylmessallaten

Die Umsetzung von Quadratsäuredichlorid mit verschiedenen Carbonylmessallaten als metallorganische Nucleophile liefert unter Substitution von Chlorid – in Abhängigkeit von der Stöchiometrie der Reaktionspartner – die mono- bzw. dimetallierten Cyclobutendione **1** und **2**.



Thermisch besonders stabil sind wie bei den Ethylen-verbrückten Komplexen die Rhenium- und Wolfram-Verbindungen **1a** und **1c**, die sich als einfache Vertreter von *cis*-dimetallierten Olefinen auffassen lassen. Charakteristische IR- und ^1H -NMR-Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Komplexe **2** lassen sich den Cyclobutenyl-Komplexen **3**¹³ und **4**^{14,15} an die Seite stellen, die durch Cycloaddition von verschiedenen Substraten an die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung in σ -Acetylid-Komplexen erhalten wurden. Zu erwähnen ist, daß die Reaktion von Oxalylchlorid mit Carbonylmetallaten zu Oxalyl-verbrückten Komplexen $\text{L}_n\text{MC(O)C(O)ML}_n$ führt¹⁶. Auch hier ist die Bis(pentacarbonylrhenium)-Verbindung die stabilste.

Tab. 1. Spektroskopische Daten von **1** und **2**

	$\nu\text{C=C(O)}$ [cm $^{-1}$] (in KBr)	$\nu(\text{CO})$ [cm $^{-1}$] (in KBr)	$\delta^1\text{H}^a)$	$\delta^{13}\text{C}^a)$
Quadrat-säure-dichlorid	1820, 1540 ^{b)}			
1a	1784w, 1735sh, 1729s, 1697m, 1445w	2145w, 2137m, 2083w, 2055sh, 2018sh, 1995ss (br)	-	-
1b	1787w, 1742sh, 1734s, 1699m, 1445w, 1430sh	2120m, 2090w, 2060sh, 2050sh, 2025sh, 2000s	-	-
1c	1770w, 1728s, 1686m, 1420m	2040s, 2020sh 1925ss (br)	5.94s 91.87s (Cp)	
2a	1782s, 1747m, 1445m, 1432sh	2140m, 2090w, 2065w, 2035s, 2018m	-	-
2b	1772s, 1743m 1420s	2040s, 1935ss (br)	6.08s 91.6s (Cp)	
2c	1772s, 1735m, 1419m	2045, 1955ss (br)	5.98s 92.84s	

^{a)} In CD_2Cl_2 ; Lösungsmittel als int. Standard (^1H -NMR: $\delta = 5.33$; ^{13}C -NMR: $\delta = 53.6$). ^{b)} In Nujol.

Molekülstruktur von **1a**

In **1a** sind die beiden $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Fragmente an einen nahezu planaren Cyclobutendion-Vierring gebunden (Abb. 1, Tab. 2, 3). Die $\text{Re}-\text{C}$ -Bindungen zum Vierring [2.17(1)/2.18(1) Å] sind gegenüber typischen $\text{Re}-\text{C}(\text{sp}^3)$ -Einfachbindungen deutlich verkürzt [vgl. $\text{Re}-\text{C}$ 2.304(8) Å in $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Re}(\text{CO})_5$ ²⁾ bzw. 2.308(17) Å in $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{CH}_3$ ¹⁷ (Elektronenbeugung)]. Dies dürfte nicht nur durch den etwas kleineren kovalenten Radius der sp^2 -hybridisierten C-Atome C1/C2 bedingt sein, sondern auch einen partiellen Mehrfachbindungscharakter der $\text{Re}-\text{C}_1/\text{C}_2$ -Bindungen widerspiegeln. Damit in Einklang steht die C1-C2-Doppelbindung, die etwas gegenüber dem Doppelbindungs-Standard von 1.33 Å aufgeweitet ist. Die C-C-Einfachbindungen im Cyclobutendion-Vierring entsprechen den Werten typischer $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{C}(\text{sp}^2)$ -Einfachbindungen (C1-C3/C2-C4) bzw. sind geringfügig aufgeweitet [C3-C4 1.55(2) Å]. Letzteres dürfte im wesentlichen durch die gegenseitige elektrostatische Abstoßung der C=O-Dipole bedingt sein, wie es in einer Vielzahl vicinaler Diketone mit annähernd koplanaren Ketogruppen beobachtet wird.

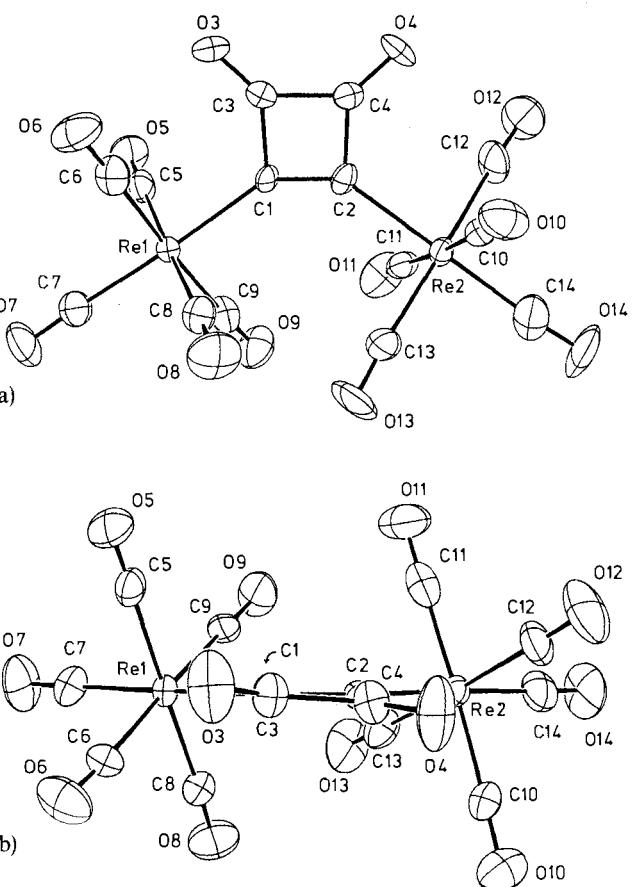


Abb. 1. Molekülstruktur von **1a** im Kristall und verwendete Atombezeichnungen (ORTEP, die Schwingungsellipsoide geben 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder).

- a) Ansicht auf die Cyclobutendion-Ebene,
b) Ansicht um ca. 90° gedreht gegenüber a)

Die exocyclischen Winkel an C1/C2 sind deutlich unterschiedlich und lassen sich durch die Raumerfüllung der benachbarten $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppen erklären. Bemerkenswerterweise sind die äquatorialen CO-Gruppen fast ausnahmslos zum Cyclobutendion-Vierring hin geneigt. Dies wurde auch bei den oben erwähnten Re-Alkyl Verbindungen beobachtet²¹⁷ und dürfte elektronische Ursachen haben.

Der Vierring C1-C4 ist nicht exakt planar, sondern etwas um die Verbindungslinie der C1-C2- und C3-C4-Mittelpunkte verdrillt (Ebenenwinkel C1,C3,C4/C1,C2,C4 5.4°; C3,C1,C2/C2,C4,C3 5.5°; Torsionswinkel Re1-C1-C2-Re2 0°; O3-C3-C4-O4 11.9°).

Neben der bereits erwähnten elektrostatischen Abstoßung der Keto-Gruppen ist die Ursache dafür sicherlich auch in der Raumerfüllung der $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppen zu suchen. Wie aus Abb. 1b unmittelbar hervorgeht, stehen die äquatorialen CO-Gruppen an Re1 in guter Näherung gestaffelt zu den Bindungen C1-C3 und C1-C2 (z. B. C6-Re1-C1-C3-34.7°). Eine Minimierung der sterischen Wechselwirkungen zwischen den Carbonyl-Gruppen an Re1/Re2, insbesondere zwischen C13-O13 und C8-O8/C9-O9, erfordert hingegen eine weniger gute Staffelung der äquatorialen CO-Gruppen an Re2 mit C2-C1 und C2-C4 (vgl. Abb. 1b). Durch die Verdrillung des Vierrings und durch Ro-

tation der $\text{Re}_2(\text{CO})_5$ -Gruppe um die Re_2-C_2 -Bindung versucht das Molekül einer zu starken Annäherung von $\text{C}_{12}-\text{O}_{12}$ und C_4-O_4 auszuweichen. Die intramolekularen Abstände zwischen diesen Atomen sind jedoch noch relativ kurz, besonders $\text{C}_4 \cdots \text{C}_{12}$ 3.15 Å, $\text{O}_4 \cdots \text{C}_{12}$ 2.99 Å und $\text{O}_4 \cdots \text{O}_{12}$ 3.20 Å. Die Torsionswinkel $\text{C}_{12}-\text{Re}_2-\text{C}_2-\text{C}_4$ und $\text{C}_{13}-\text{Re}_2-\text{C}_2-\text{C}_1$ betragen -26.0 bzw. -21.9° .

Tab. 2. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für **1a** ($U_{\text{eq}} = (U_1 U_2 U_3)^{1/3}$, wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind)

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U(eq.)
RE1	0.7798(1)	1.0000	0.4537(1)	0.023
RE2	0.7608(1)	0.8822(1)	0.0407(1)	0.025
O3	0.5899(18)	0.7002(8)	0.4449(9)	0.051
O4	0.5227(17)	0.6338(8)	0.1519(9)	0.047
O5	1.0549(15)	0.8190(8)	0.6230(9)	0.049
O6	0.4317(16)	0.9221(8)	0.5626(10)	0.056
O7	0.9032(18)	1.1930(9)	0.6506(10)	0.057
O8	0.4911(18)	1.1747(9)	0.2855(11)	0.061
O9	1.1222(15)	1.0640(9)	0.3388(9)	0.052
O10	0.3078(13)	0.8928(8)	-0.0866(9)	0.053
O11	1.2064(13)	0.8713(11)	0.1812(10)	0.060
O12	0.7959(19)	0.6204(9)	-0.0316(10)	0.064
O13	0.7642(19)	1.1452(8)	0.1133(11)	0.054
O14	0.8479(19)	0.9565(10)	-0.2018(9)	0.060
C1	0.6948(15)	0.8602(9)	0.3220(9)	0.022
C2	0.6889(16)	0.8266(9)	0.2058(10)	0.024
C3	0.6131(18)	0.7466(10)	0.3527(11)	0.033
C4	0.5931(18)	0.7135(9)	0.2189(11)	0.032
C5	0.9592(16)	0.8825(12)	0.5635(10)	0.033
C6	0.5527(19)	0.9495(11)	0.5196(12)	0.037
C7	0.8568(20)	1.1217(11)	0.5807(12)	0.041
C8	0.5923(18)	1.1100(10)	0.3423(11)	0.037
C9	0.9986(16)	1.0431(10)	0.3816(12)	0.031
C10	0.4781(17)	0.8882(10)	-0.0406(10)	0.031
C11	1.0375(20)	0.8739(11)	0.1300(11)	0.037
C12	0.7773(23)	0.7120(12)	-0.0015(13)	0.044
C13	0.7570(21)	1.0503(10)	0.0909(12)	0.040
C14	0.8171(25)	0.9330(12)	-0.1144(13)	0.050

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter Argon in Schlenkrohren. Die organischen Lösungsmittel waren getrocknet und Ar-gesättigt. Das Wasser war entmineralisiert und Ar-gesättigt. — Zur Abtrennung von Niederschlägen wurde eine Laborzentrifuge (Macrofuge 6-4

Fa. Heraeus-Christ) mit Kunststoffeinsätzen für Schlenkrohre verwendet.

Tab. 3. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) für **1a**

Re1 - C1	2.18(1)	Re2 - C2	2.17(1)
C1 - C2	1.37(1)	C3 - C4	1.55(2)
C1 - C3	1.51(2)	C2 - C4	1.49(1)
C3 - O3	1.23(1)	C4 - O4	1.21(1)
Re1 - C7	1.99(1)	Re2 - C14	2.00(2)
Re1 - C5	2.04(1)	Re2 - C10	1.96(1)
Re1 - C6	2.03(1)	Re2 - C12	2.04(1)
Re1 - C8	2.02(1)	Re2 - C11	1.94(1)
Re1 - C9	1.99(1)	Re2 - C13	2.02(1)
Re1 - C1 - C2	144.0(8)	Re2 - C2 - C1	143.2(8)
Re1 - C1 - C3	122.3(7)	Re2 - C2 - C4	124.0(8)
C2 - C1 - C3	93.7(9)	C1 - C2 - C4	92.7(9)
C1 - C3 - C4	85.6(8)	C2 - C4 - C3	87.7(9)
C1 - C3 - O3	136(1)	C2 - C4 - O4	136(1)
C4 - C3 - O3	138(1)	C3 - C4 - O4	136(1)
C1 - Re1 - C7	177.0(5)	C2 - Re2 - C14	178.0(6)
C1 - Re1 - C5	86.7(4)	C2 - Re2 - C10	88.8(4)
C1 - Re1 - C6	86.9(5)	C2 - Re2 - C12	88.7(5)
C1 - Re1 - C8	91.0(4)	C2 - Re2 - C11	87.9(4)
C1 - Re1 - C9	89.9(4)	C2 - Re2 - C13	90.8(5)

IR-Spektren: Perkin-Elmer 325. — ^1H und ^{13}C -NMR-Spektren: Jeol FX-90. — Schmelz- und Zersetzungspunkte: Mel-Temp, Laboratory Devices. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden in abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon bestimmt und sind unkorrigiert.

Quadratsäuredichlorid¹²⁾, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Na}$ ¹⁸⁾, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Na}$ ¹⁹⁾, $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{Na}$ ²⁰⁾ und $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{K}$ ²⁰⁾ wurden nach teils modifizierten Literaturvorschriften dargestellt.

μ -(3,4-Dioxo-1-cyclobuten-1,2-diyl)-bis(pentacarbonylrhenium) (**1a**): 2.0 g (3.06 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ werden bei 0°C mit 2 ml ca. 1proz. Na-Amalgam in 25 ml THF 2 h reduziert. Die rote Lösung wird auf -78°C abgekühlt, zentrifugiert und der Rückstand in 10 ml Ether suspendiert. Anschließend wird bei -78°C eine Lösung von 0.30 g (1.9 mmol) Quadratsäuredichlorid in 10 ml Ether langsam zugetropft. Nach dem Auftauen wird 3mal mit je 10 ml Ether und 4mal mit je 10 ml Wasser gewaschen und **1a** als ockerfarbenes Pulver isoliert. Ausb. 1.48 g (66%), bezogen auf $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$. Durch Umkristallisieren aus Chloroform werden zitronengelbe Kristalle von **1a** erhalten, die i. Hochvak. getrocknet werden. Zers. ab 165°C . $\text{C}_{14}\text{O}_{12}\text{Re}_2$ (732.5) Ber. C 22.95 H 0.00 Gef. C 22.67 H 0.29

μ -(3,4-Dioxo-1-cyclobuten-1,2-diyl)-bis(pentacarbonylmangan) (**1b**): Zu einer Lösung von $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ in THF (aus 0.73 g, 1.87 mmol, 2 ml 1proz. Na-Amalgam) werden bei -78°C langsam 0.22 g (1.5 mmol) Quadratsäuredichlorid in 10 ml THF getropft. Nach 1 h wird nicht umgesetztes $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ als gelber Festkörper abgetrennt und **1b** aus der grünen Lösung mit Hexan, als nach Waschen mit H_2O und Trocknen blaßgrünes Pulver, gefällt.

Ausb. 0.17 g (53%), bezogen auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Zers. ab 128 °C. Die überstehende gelbe Lösung enthält noch **2a**, das nach Eindampfen der Lösung und Waschen mit Wasser isoliert wird. Ausb. 0.15 g (26%) bezogen auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

1b: $\text{C}_{14}\text{O}_{12}\text{Mn}_2 \cdot 1.8 \text{ THF}$ (599.8) Ber. C 42.62 H 2.48
Gef. C 42.66 H 2.01

μ -(3,4-Dioxo-1-cyclobuten-1,2-diy)-bis[tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolfram] (**1c**): Zu einer Suspension von 0.216 g (0.60 mmol) $\text{Na}[\text{CpW}(\text{CO})_3]$ in ca. 10 ml Ether wird bei -78 °C eine Lösung von 0.050 g (0.33 mmol) Quadratsäuredichlorid getropft. Die Mischung wird 18 h bei tiefer Temperatur (maximal -30 °C) gerührt und anschließend eingedampft. Die Extraktion des braunen Öls mit Hexan/THF (10:3) liefert eine braune Lösung, aus der mit 10 ml Hexan **1c** als braungelber Festkörper fällt, der zweimal mit je 10 ml Wasser gewaschen wird. Ausb. 0.26 g (58%). Die eingedampfte Mutterlauge ergibt einen braunen Festkörper, der aus wenig **1c** und **2b** besteht, wie IR- und NMR-Daten zeigten. Zers. ab 140 °C.

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{W}_2 \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ (773.0) Ber. C 31.08 H 1.70
Gef. C 31.09 H 1.63

Pentacarbonyl(2-chlor-3,4-dioxo-1-cyclobuten-1-yl)mangan (**2a**): 0.40 g (1.02 mmol) $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ werden in ca. 10 ml THF suspendiert und mit 0.278 g (1.8 mmol) festem Quadratsäuredichlorid versetzt; dabei erwärmt sich die Lösung. Nach ca. 30 min wird die gelbe Lösung i. Vak. zur Trockene eingedampft, zweimal mit 5 ml Hexan zur Entfernung des restlichen Quadratsäuredichlorids und zweimal mit je 5 ml Wasser gewaschen und das blaßgelbe Pulver i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.24 g (75%), bezogen auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Zers. 114–115 °C.

C_9ClMnO_7 (310.5)
Ber. C 34.82 H 0.0 Cl 11.42 Mn 17.69 O 36.07
Gef. C 35.28 H 0.39 Cl 11.4 Mn 17.7 O 35.8

Tricarbonyl(2-chlor-3,4-dioxo-1-cyclobuten-1-yl)(η^5 -cyclopentadienyl)wolfram (**2b**): Zu einer Suspension von 0.292 g (0.82 mmol) $\text{Na}[\text{CpW}(\text{CO})_3]$ in 8 ml Ether werden 0.13 g (0.86 mmol) Quadratsäuredichlorid gegeben. Unter Farbvertiefung scheidet sich ein dunkler Festkörper ab. Nach 30 min wird aus der zentrifugierten, etherischen Lösung **2b** mit Hexan als zitronengelbes und nach Waschen mit Wasser tief gelbes Pulver isoliert. Ausb. 0.19 g (52%). Schmp. 106–107 °C (Zers.).

$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{ClO}_5\text{W}$ (448.5) Ber. C 32.14 H 1.12 Cl 7.91
Gef. C 32.67 H 1.87 Cl 7.72

Tricarbonyl(2-chlor-3,4-dioxo-1-cyclobuten-1-yl)(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän (**2c**): Zu einer Lösung von 0.124 g (0.48 mmol) $\text{K}[\text{CpMo}(\text{CO})_3]$ in 20 ml THF wird bei ca. -55 °C eine Lösung von 0.040 g (0.26 mmol) Quadratsäuredichlorid in 10 ml THF getropft. Nach dem Auftauen zeigte ein IR-Spektrum noch unumgesetztes Molybdän-Anion, worauf bei Raumtemp. nochmals 0.035 g (0.24 mmol) Quadratsäuredichlorid zugesetzt wurden. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird ein braunes Öl erhalten, aus dem sich mit 10 ml Ether **2c** als ein brauner Festkörper ausrühren lässt, der mit Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 0.11 g (64%).

$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{ClMoO}_5$ (360.6) Ber. C 39.97 H 1.40
Gef. C 40.4 H 2.26

Röntgenstrukturanalyse von **1a**: Enraf-Nonius-CAD 4-Diffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator. Kristalldaten: $\text{C}_{14}\text{O}_{12}\text{Re}_2$, $M_r = 732.55$, monoklin, Raumgruppe

$P2_1$, $a = 7.031(1)$, $b = 11.532(1)$, $c = 11.418(1) \text{ \AA}$, $\beta = 105.54(1)^\circ$, $V = 891.95 \text{ \AA}^3$, $d_{\text{ber}} = 2.727 \text{ g/cm}^3$ für $Z = 2$ bei 22 °C, $\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 138.1 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 660$. Von 3843 gemessenen Reflexen verblieben nach der Lp-Korrektur und Mitteln äquivalenter Daten 3688 unabhängige Strukturfaktoren, von denen 3540 mit $F_o > 4.0\sigma(F_o)$ als „beobachtet“ eingestuft und für alle weiteren Rechnungen verwendet wurden (9-29 Scan, $\Delta\omega = 0.8 + 0.35 \tan\theta$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.636$, $hkl: +8, +14, \pm 14$ und Friedel-Reflexe). Die Daten wurden nicht-linear isotrop für Meßinstabilitäten korrigiert, außerdem empirisch für Absorptionseffekte (rel. Transmission 0.48 bis 1.00). Die Struktur wurde durch automatisierte Patterson-Methoden gelöst (SHELXS-86²¹⁾) und durch Fourier-Synthesen vervollständigt. Die anisotrope Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.028$, $R_w = 0.031$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$, für 252 verfeinerte Parameter (SHELX-76²²⁾). Der Reflex 002 wurde dabei wegen Verdachts starker Extinktion weggelassen. Enantiopol-Verfeinerung nach Flack²³⁾: $x = 0.00(2)$. Die maximale Restelektronendichte betrug $+2.6/-2.8 \text{ e}/\text{\AA}^3$ in der Nähe der Re-Atome. Weitere Einzelheiten zur bei der Datensammlung, -reduktion und Strukturverfeinerung verwendeten Methodik finden sich in Lit.²⁴⁾. Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten, Tab. 3 ausgewählte Abstände und Winkel. Abb. 1 gibt zwei Molekülansichten wieder. Vollständige Parameter- und Strukturfaktorenlisten wurden hinterlegt²⁵⁾.

CAS-Registry-Nummern

1a: 107115-96-8 / **1b:** 107115-97-9 / **1c:** 107115-98-0 / **2a:** 107115-99-1 / **2b:** 107116-00-7 / **2c:** 107116-01-8 / Quadratsäuredichlorid: 2892-63-9

- ¹⁾ D. L. S. Brown, J. A. Connor, H. A. Skinner, *J. Organomet. Chem.* **81** (1974) 403.
- ²⁾ W. Beck, B. Olgemöller, *J. Organomet. Chem.* **127** (1977) C45; B. Olgemöller, W. Beck, *Chem. Ber.* **114** (1981) 867; K. Raab, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1466.
- ³⁾ R. Nast, U. Kirner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **330** (1964) 311; R. Nast, P. Schneller, A. Hengefeld, *J. Organomet. Chem.* **214** (1981) 273.
- ⁴⁾ R. J. Cross, M. F. Davidson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 411.
- ⁵⁾ M. Appel, J. Heidrich, W. Beck, *Chem. Ber.* **120** (1987), im Druck; M. Appel, *Dissertation*, Univ. München 1986.
- ⁶⁾ J. Holton, M. F. Lappert, R. Pearce, P. I. W. Yarrow, *Chem. Rev.* **83** (1983) 135; J. R. Moss, L. G. Scott, *Coord. Chem. Rev.* **60** (1984) 171; C. P. Casey, J. D. Audett, *Chem. Rev.* **86** (1986) 339.
- ⁷⁾ W. P. Griffith, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1959**, 1629.
- ⁸⁾ C. J. Gilmore, P. Woodward, *Chem. Commun.* **1971**, 1233.
- ⁹⁾ J. C. M. Green, M.-C. Kuo, C. J. Fritch Jr., J. T. Mague, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 53; L. E. Smart, J. Browning, M. Green, A. Laguna, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1777.
- ¹⁰⁾ M. I. Bruce, R. C. F. Gardner, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 906.
- ^{11a)} M. Cowie, R. S. Dickson, B. W. Hames, *Organometallics* **3** (1984) 1879; B. R. Sutherland, M. Cowie, *ibid.* **3** (1984) 1869; M. Cowie, G. Vasapollo, B. R. Sutherland, J. P. Ennett, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2648, und dort zitierte Literatur. — ^{11b)} J. T. Mague, *Organometallics* **5** (1986) 918, und dort zitierte Literatur.
- ¹²⁾ A. H. Schmidt, *Synthesis* **1980**, 961.
- ¹³⁾ P. Hong, K. Sonogashira, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* **219** (1981) 363.
- ¹⁴⁾ A. Davison, J. P. Solar, *J. Organomet. Chem.* **166** (1979) C13.
- ¹⁵⁾ M. I. Bruce, T. W. Hambley, J. R. Rodgers, M. R. Snow, A. G. Swincer, *J. Organomet. Chem.* **226** (1982) C1; M. I. Bruce, T. W. Hambley, M. R. Snow, A. G. Swincer, *Organometallics* **4** (1985) 494.
- ¹⁶⁾ E. J. M. de Boer, J. de With, N. Meijboom, A. G. Orpen, *Organometallics* **4** (1985) 259.

- ¹⁷⁾ D. W. H. Rankin, A. Robertson, *J. Organomet. Chem.* **105** (1976) 331.
- ¹⁸⁾ W. Hieber, G. Braun, *Z. Naturforsch., Teil B*, **14** (1959) 132.
- ¹⁹⁾ W. Hieber, G. Wagner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **13** (1958) 339.
- ²⁰⁾ W. L. Jolly, *Inorg. Synth.* **11**, (1968) 117; R. B. King, *Organometallic Synthesis*, Vol. I, Academic Press Inc., N. Y. 1965.
- ²¹⁾ G. M. Sheldrick, Univ. Göttingen, unveröffentlicht (1986).
- ²²⁾ G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, Cambridge, England 1976.
- ²³⁾ H. D. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 876.
- ²⁴⁾ H. Schmidbaur, A. Schier, C. M. F. Frazão, G. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 976.
- ²⁵⁾ Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52228, der Autoren und des vollständigen Literaturzitats erfolgen.

[321/86]