

# Dirhenioethin (OC)<sub>5</sub>Re – C ≡ C – Re(CO)<sub>5</sub> als Baustein zum Aufbau von Carbonyl-Metall-Clusterverbindungen<sup>☆</sup>

Torsten Weidmann, Volker Weinrich, Barbara Wagner<sup>2)</sup>, Christian Robl<sup>2)</sup> und Wolfgang Beck<sup>\*</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

Eingegangen am 2. Januar 1991

**Key Words:** μ-(Ethyndiyl)bis(pentacarbonylrhenium) / Acetylide-bridged carbonyl metal clusters / Iron carbonyl complexes / Cobalt carbonyl complexes / Platinum carbonyl complexes

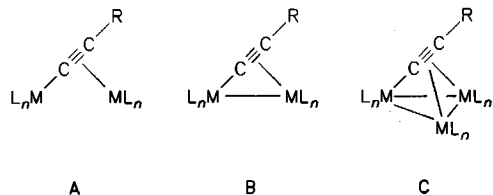
## Dirhenioethyne (OC)<sub>5</sub>Re – C ≡ C – Re(CO)<sub>5</sub> as Building Block for the Synthesis of Carbonyl Metal Clusters

The dimetallated ethyne (OC)<sub>5</sub>Re – C ≡ C – Re(CO)<sub>5</sub> (**1**) reacts with (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, and Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> to give the acetylide-bridged complexes PtRe<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>2</sup>-C≡C)(CO)<sub>9</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**2**), FeRe<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>2</sup>-C≡C)(CO)<sub>13</sub> (**3**), and Co<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>(μ<sub>4</sub>-η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>-C≡C)(CO)<sub>14</sub> (**4**), resp., whose structures have

been determined by X-ray diffraction. These reactions of (OC)<sub>5</sub>Re – C ≡ C – Re(CO)<sub>5</sub> proceed similarly to those of the isolobal organic acetylenes, but with formation of metal-metal bonds.

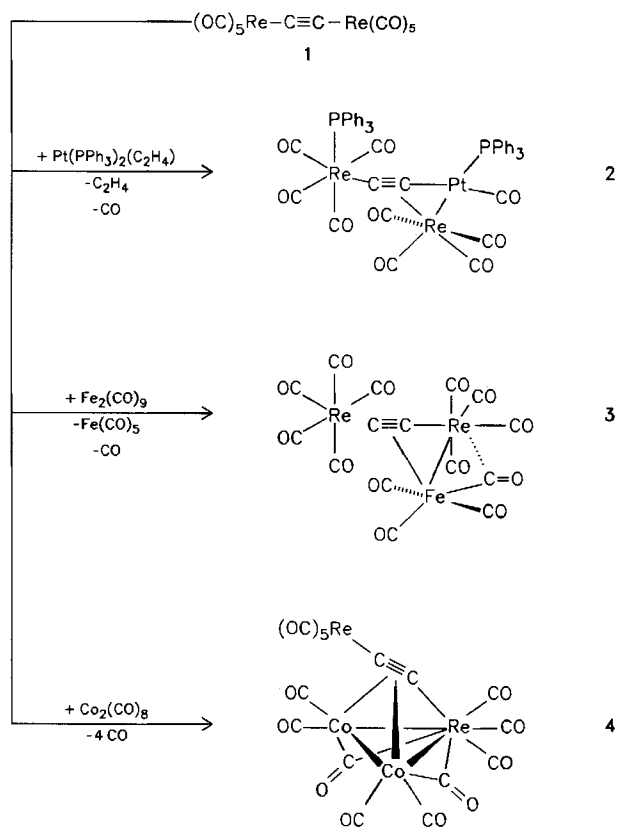
Wir fanden in unserem Arbeitskreis, daß sich die Pentacarbonylrhenium-Gruppe in vielen Fällen wie der isolobale<sup>3)</sup> CH<sub>3</sub>-Rest oder wie ein H-Atom verhält<sup>1,4)</sup>. So ist die C≡C-Bindung in (OC)<sub>5</sub>Re – C ≡ C – Re(CO)<sub>5</sub> (**1**) genauso lang wie in Acetylen selbst<sup>5)</sup>. Als dimetalliertes Alkin könnte sich **1** entsprechend dem Isolobal-Prinzip als π-Donor-Ligand verhalten, ähnlich wie Metallcarben- und -carbin-Komplexe als Olefin- bzw. Alkin-Liganden aufgefaßt werden können<sup>3b)</sup>. Zusätzliche Reaktionsmöglichkeiten ergeben sich für **1** durch die Substitution von CO sowie durch die Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen.

Die Komplexchemie von Alkinen ist ein weites Feld und führte zu einer Vielzahl von Clusterverbindungen<sup>6)</sup>. Auch monometallierte Alkine L<sub>n</sub>M – C ≡ C – R (M = Übergangsmetall) wurden als Liganden unter Bildung von Komplexen des Typs **A**<sup>7)</sup> und **B**<sup>7a,8)</sup> eingesetzt.



Kürzlich erschien auf diesem Gebiet eine Reihe von neuen Arbeiten<sup>9)</sup>. Die Vorstufe von **1** ist der kationische Komplex [(OC)<sub>5</sub>Re]<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-C≡CH)<sup>+</sup><sup>10)</sup>. Wie dieser lassen sich die Komplexe [(Cp\*)(OC)<sub>2</sub>Fe]<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-C≡CH)<sup>+</sup><sup>11)</sup>, [(Cp)L<sub>2</sub>M(μ<sub>2</sub>-C≡CH)W(Cp)(CO)(PhC≡CPh)]<sup>+</sup> [M = Fe, Ru; L = PMe<sub>3</sub>, P(OMe)<sub>3</sub>]<sup>12a)</sup> zu den entsprechenden dimetallierten Alkinen L<sub>n</sub>M – C ≡ C – ML<sub>n</sub> deprotonieren; Cp(OC)<sub>3</sub>W – C ≡ C – W(CO)<sub>3</sub>Cp<sup>12b)</sup>, Cp(OC)<sub>2</sub>Ru – C ≡ C – Ru(CO)<sub>2</sub>Cp<sup>12c)</sup> und Cp(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ru – C ≡ C – Zr(Cl)Cp<sup>12d)</sup> wurden vor kur-

zem auf anderem Wege erhalten. Monometallierte Alkine L<sub>n</sub>M – C ≡ C – R reagieren mit mehrkernigen Komplexen unter Bildung von höheren Clustern<sup>13)</sup>. Wir untersuchen zur Zeit das komplexchemische Verhalten von **1**. Im folgenden berichten wir über erste Ergebnisse.



## Reaktionen von $(OC)_5Re-C\equiv C-Re(CO)_5$ mit Platin(0)-, Carbonylisen- und -cobaltkomplexen

Bei der Umsetzung von Dirhenioacetylen **1** mit  $(Ph_3P)_2Pt(C_2H_4)$ ,  $Fe_2(CO)_9$  und  $Co_2(CO)_8$  bei Raumtemperatur werden die Cluster **2–4** in guten Ausbeuten (58–73%) erhalten.

Die Struktur von **2–4** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Im Felddesorptions-Massenspektrum von **3** und **4** wird die Molekülmasse gefunden. Für die Bildung der dreikernigen Verbindungen **2** und **3** kann im ersten Schritt eine Addition der koordinativ ungesättigten Spezies „ $Pt(PPh_3)_2$ “ bzw. „ $Fe(CO)_4$ “ an die CC-Dreifachbindung von **1** angenommen werden. Während bei organischen Acetylenen, auch mit  $SiMe_3$ -Substituenten<sup>14,15</sup>, die Reaktion auf dieser Stufe stehenbleibt, treten bei der Bildung von **2** und **3** Folgereaktionen ein. Aufgrund der räumlichen Nähe der Metallzentren können sich Metall-Metall-Bindungen ausbilden. Im Falle des Clusters **2** muß außerdem eine  $\sigma$ - $\pi$ -Ummetallierung des Acetylids erfolgt sein, ähnlich wie sie bei der Bildung von  $[(OC)_5Re(\mu-\eta^1:\eta^2-C\equiv CPh)Fe(Cp)(CO)_2]^+$  beobachtet wurde<sup>9c)</sup> und auch in Form eines fluktuierenden Verhaltens des Acetylid-Liganden in verschiedenen dimetallischen Komplexen auftritt<sup>7b,c,8c)</sup>.

Für die Reaktion von  $Co_2(CO)_8$  mit organischen Alkinen zu Dimetalltetrahedranen gibt es zahlreiche Beispiele<sup>16</sup>. Auch bei der Umsetzung von **1** mit  $Co_2(CO)_8$  zu **4** ist als Zwischenstufe ein Dimetalltetrahedran anzunehmen; unter Eliminierung von zwei Äquivalenten CO bilden sich zwei Co–Re-Bindungen.

### Strukturen von **2–4**

Die Verbindungen **2** und **3** stellen  $\sigma$ - $\pi$ -acetylidverbrückte dreikernige Komplexe mit Metall-Metall-Bindung des Typs **B** [ $R = Re(CO)_5$ ] dar (Abb. 1, 2). Der Bindungsabstand der beiden Brücken-Kohlenstoffatome in **2** [123.5(18) pm] und **3** [121.4(20) pm] ist ähnlich lang wie der in den  $\sigma$ - $\pi$ -acetylidverbrückten Komplexen  $[(OC)_2(Cp^*)Fe(\mu-\eta^1:\eta^2-C\equiv CH)-$

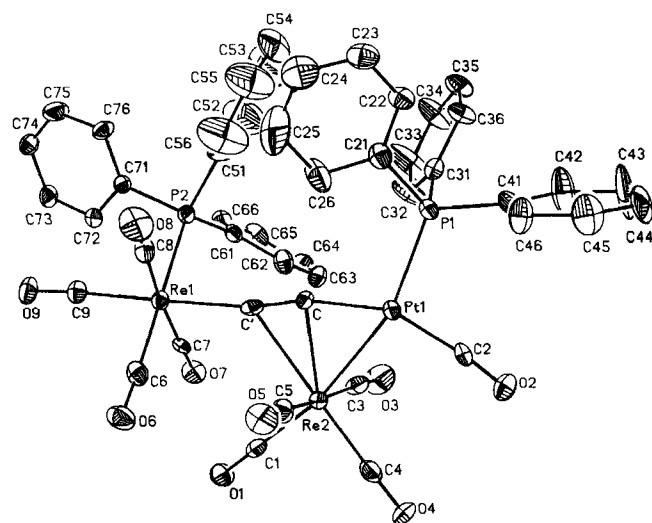


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall; die Schwingungsellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

$Fe(Cp^*)(CO)_2]$  [122.6(6) pm]<sup>11)</sup>,  $[(OC)_5Re(\mu-\eta^1:\eta^2-C\equiv CPh)-Fe(Cp)(CO)_2]^+$  [123(7) pm]<sup>9c)</sup>,  $[(Cp)(Me_3P)_2Ru(\mu-\eta^1:\eta^2-C\equiv CH)W(Cp)(CO)(PhC\equiv CPh)]^+$  [125(2) pm]<sup>12)</sup> und  $[Pt_2(\sigma-C_2Ph)(\mu-\eta^1:\eta^2-C\equiv CPh)(\mu-SiMe_2)(PCy_3)_2]$  [126(1) pm]<sup>8b)</sup>.

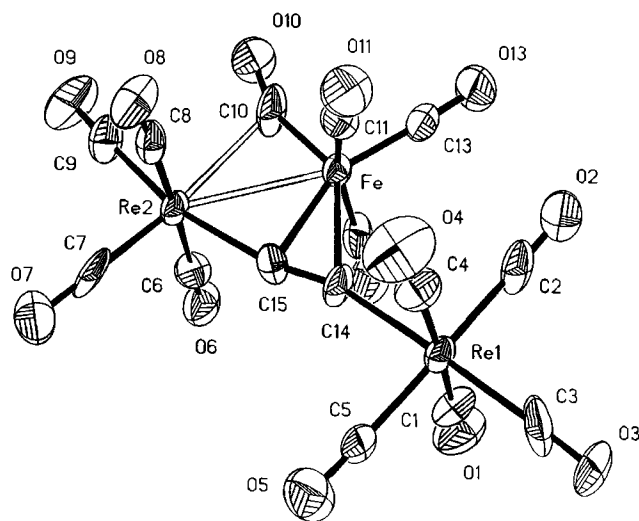


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall; die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die  $\pi$ -Koordination des Metall-Fragments an die  $C\equiv C$ -Dreifachbindung in **2** und **4** hat eine Aufweitung des CC-Bindungsabstands gegenüber dem des Alkins **1** [119(3) pm]<sup>5)</sup> zur Folge. Die unsymmetrische Lage der  $\pi$ -gebundenen Fragmente „ $Re(CO)_4$ “ in **2** und „ $Fe(CO)_4$ “ in **3**, die durch die Re–Pt- bzw. die Fe–Re-Bindung bedingt wird, zeigt sich in den signifikant unterschiedlichen Bindungslängen zwischen dem jeweiligen Metallatom und den beiden C-Atomen der Acetylidbrücke.

Die Pt–C-Bindung [200.7(12) pm] in **2** ist etwas länger als in  $[Pt_2(\sigma-C_2Ph)(\mu-\eta^1:\eta^2-C\equiv CPh)(\mu-SiMe_2)(PCy_3)_2]$  [196(1) pm]<sup>8b)</sup>, während alle Re–C- $\sigma$ -Abstände [2: 213.9(13), 3: 216.6(14), 210.5(14) pm] in **2** und **3** dem in der Ausgangsverbindung **1** entsprechen [214.1(16) pm]<sup>5)</sup>.

In **3** ist formal ein Carbonyl-Ligand einer  $Re(CO)_5$ -Gruppe durch den Donor  $Fe(CO)_4$ (Alkin) substituiert. Wie Cotton<sup>17)</sup> zeigte, wird die aus einer solchen Donor-Bindung resultierende dipolare Struktur durch Rückbindung in ein antibindendes  $\pi^*$ -CO-Orbital am Donor-Metall ausgeglichen. Die Folge ist die Ausbildung eines halbverbrückenden Carbonyl-Liganden. Die hier gefundenen Winkel in **3** von  $Re(2)-Fe-C(10) = 62.7(6)$  und  $Fe-C(10)-O(10) = 156.8(16)^\circ$  liegen in dem für solche halbverbrückenden CO-Liganden erwarteten Bereich<sup>18)</sup>. Auffällig ist die gegenüber den anderen  $Re(2)-C$ -Bindungen stark verkürzte  $Re(2)-C(7)$ -Bindung, die *trans*-ständig zum semiverbrückenden CO liegt, d. h. die  $\pi$ -Bindung  $Re(2)-C(10)$  ist deutlich schwächer. Die Semi-CO-Brücken in **4** sind gegenüber **3** weniger stark ausgeprägt.

Während bei den beiden dreikernigen Clustern **2** und **3** die CC-Brücke und alle drei Metallzentren annähernd in einer Ebene liegen, unterscheidet sich die Geometrie des

Rhenium-Kobalt-Clusters **4** davon erheblich (Abb. 3). Die  $C \equiv CRe(CO)_5$ -Gruppe kann als Ligand aufgefaßt werden, der  $\sigma$ - $\pi$ -gebunden über einen  $Co_2Re$ -Ring zu liegen kommt. Ähnliche Komplexe mit organischen Substituenten anstelle von  $Re(CO)_5$  wurden vor kurzem synthetisiert (Typ C)<sup>[13b,g,i]</sup>. Der Abstand der beiden Brücken-C-Atome in **4** beträgt 128.2(17) pm und liegt damit zwischen den Werten, die für eine Doppel- und eine Dreifachbindung erwartet werden. Der Vergleich mit Verbindungen, in denen ein  $C \equiv CR$ -Ligand drei Metalle ähnlich verbrückt, zeigt, daß sich die CC-Bindungsängen kaum unterscheiden:  $[Fe_3(CO)_7(Cp)]$  ( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^2$ : $\eta^2$ - $C \equiv CPh$ ) [129.9(9) pm]<sup>[13b]</sup>;  $[Ru_2(CO)_6M(Cp)(CO)_2(\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^2$ : $\eta^2$ - $C \equiv CPh$ )] [ $M = Mo$  129.6(9),  $M = W$  131(1) pm]<sup>[13]</sup>. Das  $Re(CO)_5$ -Fragment verhält sich demnach tatsächlich wie ein organischer Substituent.

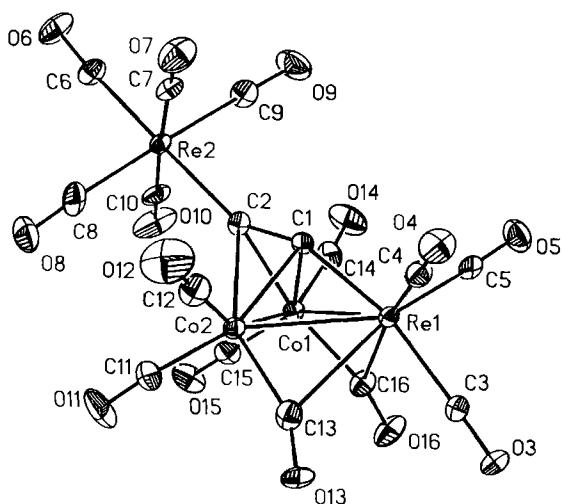


Abb. 3. Struktur von **4** im Kristall; die Schwingungsellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Das <sup>31</sup>P- und das <sup>195</sup>Pt-NMR-Spektrum von **2** belegen die Wanderung eines Phosphan-Liganden vom Platin- an das Rheniumatom. In beiden Spektren werden die Kopplungen der beiden unterschiedlichen Phosphorkerne mit dem Pla-

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **2**

Pt(1)-Re(2)	273.1(1)	Pt(1)-P(1)	232.0(3)
Pt(1)-C	200.7(12)	Pt(1)-C(2)	184.0(15)
Re(1)-P(2)	249.9(4)	Re(1)-C'	213.9(13)
Re(1)-C(6)	196.2(14)	Re(1)-C(7)	194.2(13)
Re(1)-C(8)	205.2(16)	Re(1)-C(9)	195.5(13)
Re(2)-C	229.4(11)	Re(2)-C'	256.5(12)
Re(2)-C(1)	196.3(14)	Re(2)-C(3)	196.6(14)
Re(2)-C(4)	192.5(15)	Re(2)-C(5)	200.3(15)
C-C'	123.5(18)		
Re(2)-Pt(1)-P(1)	160.6(1)	Re(2)-Pt(1)-C	55.4(3)
P(1)-Pt(1)-C	105.5(3)	Re(2)-Pt(1)-C(2)	100.1(4)
P(1)-Pt(1)-C(2)	99.1(4)	C-Pt(1)-C(2)	155.3(5)
C'-Re(1)-C(8)	85.0(5)	C'-Re(1)-C(9)	176.2(5)
Pt(1)-Re(2)-C	46.1(3)	Pt(1)-Re(2)-C'	74.8(3)
C-Re(2)-C'	28.8(4)	Pt(1)-Re(2)-C(1)	166.5(4)
C-Re(2)-C(1)	120.7(5)	Pt(1)-Re(2)-C(4)	102.0(4)
C-Re(2)-C(4)	148.0(5)	C'-Re(2)-C(4)	175.3(5)
C(3)-Re(2)-C(5)	173.4(6)	Pt(1)-C-Re(2)	78.5(4)
Pt(1)-C-C'	165.7(10)	Re(2)-C-C'	87.9(8)
Re(1)-C'-Re(2)	128.6(5)	Re(1)-C'-C	167.6(10)
Re(2)-C'-C	63.3(7)	Pt(1)-C(2)-O(2)	172.0(12)

tinkern gefunden ( $J_{Pt} = 2643$ ,  $J_{Pt} = 14$  Hz). Die <sup>13</sup>C-Resonanzen der acetylidischen C-Atome in **2** und **3** sind deutlich getrennt (**2**:  $\delta = 84.3, 148.6$ , **3**:  $69.0, 126.3$ ). Im CO-Bereich des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums von **3** sind chemisch verschiedene Re-CO-Gruppen zu beobachten. Dagegen tritt für die  $Fe(CO)_4$ -Gruppe in **3** bei Raumtemperatur nur ein Signal auf, was auf einen Austausch der terminalen und halbver-

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **3**

Re(1)-C(14)	216.6(14)	Re(2)-Fe	284.7(2)
Re(2)-C(6)	199.0(19)	Re(2)-C(7)	183.6(18)
Re(2)-C(8)	197.8(18)	Re(2)-C(9)	201.0(16)
Re(2)-C(10)	257.9(18)	Re(2)-C(15)	210.5(14)
Fe-C(10)	180.4(15)	Fe-C(11)	179.7(19)
Fe-C(12)	181.0(19)	Fe-C(13)	176.3(18)
Fe-C(14)	236.6(14)	Fe-C(15)	213.9(15)
C(7)-O(7)	120.9(22)	C(10)-O(10)	118.2(19)
C(14)-C(15)	121.4(20)		
C(3)-Re(1)-C(14)	177.6(6)	Fe-Re(2)-C(7)	149.2(5)
Fe-Re(2)-C(9)	117.7(5)	Fe-Re(2)-C(10)	38.4(3)
Fe-Re(2)-C(15)	48.4(4)	C(7)-Re(2)-C(9)	93.1(7)
C(7)-Re(2)-C(10)	172.4(6)	C(9)-Re(2)-C(10)	79.2(6)
C(7)-Re(2)-C(15)	100.9(6)	C(9)-Re(2)-C(15)	166.0(6)
C(10)-Re(2)-C(15)	86.8(5)	Re(2)-Fe-C(10)	62.7(6)
Re(2)-Fe-C(11)	95.5(5)	C(10)-Fe-C(11)	102.2(8)
Re(2)-Fe-C(12)	94.5(6)	C(10)-Fe-C(12)	97.4(9)
C(11)-Fe-C(12)	160.4(7)	Re(2)-Fe-C(13)	161.2(5)
C(10)-Fe-C(13)	98.4(8)	C(11)-Fe-C(13)	88.1(8)
C(12)-Fe-C(13)	88.0(8)	Re(2)-Fe-C(14)	78.1(4)
C(10)-Fe-C(14)	140.8(7)	C(11)-Fe-C(14)	80.4(7)
C(12)-Fe-C(14)	85.2(7)	C(13)-Fe-C(14)	120.7(7)
Re(2)-Fe-C(15)	47.4(4)	C(10)-Fe-C(15)	110.1(7)
C(11)-Fe-C(15)	86.6(7)	C(12)-Fe-C(15)	87.8(7)
C(13)-Fe-C(15)	151.5(7)	C(14)-Fe-C(15)	30.7(5)
Re(2)-C(10)-Fe	78.8(6)	Re(2)-C(10)-Fe	78.8(6)
Re(2)-C(10)-O(10)	124.1(12)	Fe-C(10)-O(10)	156.8(16)
Fe-C(11)-O(11)	173.3(14)	Fe-C(12)-O(12)	174.9(15)
Re(1)-C(14)-Fe	131.5(7)	Re(1)-C(14)-Fe	131.5(7)
Re(1)-C(14)-C(15)	164.3(13)	Fe-C(14)-C(15)	64.2(9)
Re(2)-C(15)-Fe	84.3(5)	Re(2)-C(15)-C(14)	169.0(13)
Fe-C(15)-C(14)	85.0(11)		

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **4**

Re(1)-Co(1)	270.6(2)	Re(1)-Co(2)	271.7(2)
Re(1)-C(1)	206.0(13)	Re(1)-C(3)	196.3(15)
Re(1)-C(4)	193.2(17)	Re(1)-C(5)	189.8(15)
Re(1)-C(13)	252.9(18)	Re(1)-C(16)	246.1(17)
Re(2)-C(2)	215.8(14)	Re(2)-C(6)	196.5(17)
Re(2)-C(7)	199.6(18)	Re(2)-C(8)	200.7(19)
Re(2)-C(9)	196.6(19)	Re(2)-C(10)	200.8(20)
Co(1)-Co(2)	250.3(3)	Co(1)-C(1)	200.8(16)
Co(1)-C(2)	220.0(18)	Co(1)-C(14)	181.0(21)
Co(1)-C(15)	178.7(14)	Co(1)-C(16)	185.7(18)
Co(2)-C(1)	203.1(14)	Co(2)-C(2)	217.8(13)
Co(2)-C(11)	179.9(16)	Co(2)-C(12)	178.8(24)
Co(2)-C(13)	184.4(17)	C(1)-C(2)	128.2(17)
C(13)-O(13)	112.5(22)	C(16)-O(16)	113.1(25)
Co(1)-Re(1)-Co(2)	55.0(1)	Co(1)-Re(1)-C(1)	47.5(4)
Co(2)-Re(1)-C(1)	47.9(4)	Co(1)-Re(1)-C(13)	80.1(3)
C(1)-Re(1)-C(13)	88.9(5)	Co(2)-Re(1)-C(13)	40.9(4)
Co(1)-Re(1)-C(16)	41.8(4)	C(1)-Re(1)-C(16)	89.3(6)
Co(2)-Re(1)-C(16)	81.2(4)	C(13)-Re(1)-C(16)	79.1(6)
Re(1)-Co(1)-Co(2)	62.8(1)	Re(1)-Co(1)-C(1)	49.1(4)
Co(2)-Co(1)-C(1)	52.1(4)	Re(1)-Co(1)-C(2)	83.4(3)
Co(2)-Co(1)-C(2)	54.7(3)	C(1)-Co(1)-C(2)	35.1(5)
Re(1)-Co(1)-C(16)	62.0(5)	Co(2)-Co(1)-C(16)	100.5(6)
C(1)-Co(1)-C(16)	111.1(6)	C(2)-Co(1)-C(16)	144.9(6)
C(14)-Co(1)-C(16)	99.9(9)	C(15)-Co(1)-C(16)	100.6(8)
Re(1)-Co(2)-Co(1)	62.3(1)	Re(1)-Co(2)-C(1)	48.8(4)
Co(1)-Co(2)-C(1)	51.3(5)	Co(1)-Co(2)-C(2)	83.5(4)
Co(1)-Co(2)-C(2)	55.5(5)	C(1)-Co(2)-C(2)	35.3(5)
Re(1)-Co(2)-C(13)	64.0(6)	Co(1)-Co(2)-C(13)	100.6(7)
C(1)-Co(2)-C(13)	112.9(7)	C(2)-Co(2)-C(13)	146.9(7)
C(11)-Co(2)-C(13)	98.7(8)	C(12)-Co(2)-C(13)	98.9(9)
Re(1)-C(1)-Co(1)	83.4(6)	Re(1)-C(1)-Co(2)	83.3(5)
Co(1)-C(1)-Co(2)	76.6(5)	Re(1)-C(1)-C(2)	158.2(12)
Co(1)-C(1)-C(2)	80.7(10)	Co(2)-C(1)-C(2)	78.7(9)
Re(2)-C(2)-Co(1)	133.8(6)	Re(2)-C(2)-Co(2)	134.7(7)
Co(1)-C(2)-Co(2)	69.7(5)	Re(2)-C(2)-C(1)	152.5(12)
Co(1)-C(2)-C(1)	64.2(10)	Co(2)-C(2)-C(1)	66.1(8)
Re(1)-C(13)-Co(2)	75.0(6)	Re(1)-C(13)-O(13)	129.0(13)
Co(2)-C(13)-O(13)	155.9(15)	Re(1)-C(16)-Co(1)	76.2(7)
Re(1)-C(16)-O(16)	131.5(10)	Co(1)-C(16)-O(16)	152.4(12)

brückenden Carbonyl-Liganden am Eisen-Atom in Lösung hindeutet. Für den Cluster **4** konnte kein aussagekräftiges NMR-Spektrum erhalten werden.

Nach unseren Untersuchungen reagieren auch Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, [(Cp)Ni(CO)]<sub>2</sub>, trans-IrCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und (OC)<sub>5</sub>CrC(OR)Ph mit **1**. Die spektroskopischen Daten lassen bisher keine eindeutigen Aussagen über die Struktur der Produkte zu.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlichster Dank für großzügige Förderung, Herrn Dr. Jürgen Heidrich danken wir für wichtige Vorversuche, Herrn Professor Dr. F. R. Kreißl, Technische Hochschule München, für die Aufnahme der Massenspektren, der Degussa AG, Wolfgang, für wertvolle Chemikalien, Herrn Professor J. P. Selegue, University of Kentucky, und Herrn Professor R. M. Bullock,

Tab. 4. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope thermische Parameter [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] von **2**. Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	3593(1)	-178(1)	1961(1)	46(1)
Re(1)	540(1)	-1045(1)	2791(1)	42(1)
Re(2)	2133(1)	743(1)	1874(1)	46(1)
P(1)	4574(2)	-1214(2)	2312(2)	45(1)
P(2)	1203(2)	-1612(2)	4023(2)	46(1)
C	2505(7)	-536(7)	2369(7)	38(2)
C'	1758(8)	-621(7)	2512(7)	42(2)
C(1)	1002(9)	1214(8)	1986(8)	53(2)
O(1)	349(6)	1485(6)	2047(6)	73(2)
C(2)	4272(8)	503(9)	1440(10)	70(2)
O(2)	4624(7)	942(8)	1044(8)	115(2)
C(3)	2598(10)	1251(8)	2835(9)	63(2)
O(3)	2873(9)	1580(8)	3372(7)	119(2)
C(4)	2457(8)	1712(9)	1336(9)	63(2)
O(4)	2673(7)	2270(7)	999(7)	92(2)
C(5)	1789(8)	161(9)	893(9)	60(2)
O(5)	1603(8)	-145(7)	326(7)	95(2)
C(6)	-24(9)	-547(9)	1864(9)	63(2)
O(6)	-395(7)	-231(7)	1379(7)	89(2)
C(7)	390(7)	-9(8)	3324(8)	50(2)
O(7)	297(6)	625(6)	3626(6)	72(2)
C(8)	801(9)	-2086(10)	2188(9)	71(2)
O(8)	936(8)	-2612(7)	1833(7)	108(2)
C(9)	-565(8)	-1495(8)	3001(8)	54(2)
O(9)	-1234(6)	-1735(6)	3071(6)	78(2)
C(21)	4274(9)	-2271(9)	2016(8)	59(2)
C(22)	4830(9)	-2911(8)	2026(8)	58(2)
C(23)	4586(11)	-3683(9)	1810(9)	80(2)
C(24)	3790(13)	-3856(11)	1560(11)	110(2)
C(25)	3204(14)	-3256(14)	1560(13)	161(2)
C(26)	3443(10)	-2415(11)	1757(11)	104(2)
C(31)	4831(8)	-1285(8)	3331(8)	50(2)
C(32)	4364(10)	-867(11)	3803(9)	96(2)
C(33)	4516(12)	-944(16)	4587(10)	171(2)
C(34)	5129(11)	-1423(13)	4897(10)	115(2)
C(35)	5608(9)	-1864(10)	4483(8)	78(2)
C(36)	5484(9)	-1775(9)	3679(9)	76(2)
C(41)	5605(8)	-1086(9)	1929(8)	55(2)
C(42)	6326(10)	-815(14)	2334(10)	126(2)
C(43)	7051(11)	-676(18)	2009(14)	202(2)
C(44)	7124(10)	-800(13)	1279(12)	120(2)
C(45)	6424(12)	-1122(12)	855(11)	107(2)
C(46)	5662(10)	-1238(10)	1185(9)	80(2)
C(52)	2518(7)	-2449(6)	4703(7)	206(2)
C(53)	3181	-3024	4789	256(2)
C(54)	3401	-3474	4163	129(2)
C(55)	2958	-3349	3452	209(2)
C(56)	2295	-2774	3366	225(2)
C(51)	2075	-2323	3992	74(2)
C(61)	1613(8)	-806(8)	4703(8)	49(2)
C(62)	2170(9)	-217(9)	4460(9)	66(2)
C(63)	2491(9)	420(9)	4930(9)	66(2)
C(64)	2275(9)	478(9)	5630(8)	64(2)
C(65)	1747(9)	-134(10)	5903(9)	74(2)
C(66)	1409(8)	-760(8)	5435(8)	54(2)
C(71)	417(8)	-2183(7)	4542(7)	43(2)
C(72)	-277(8)	-1764(9)	4769(8)	59(2)
C(73)	-859(8)	-2186(9)	5140(9)	63(2)
C(74)	-787(9)	-3012(9)	5263(9)	70(2)
C(75)	-102(10)	-3430(10)	5013(10)	87(2)
C(76)	501(9)	-3018(8)	4671(8)	60(2)

Brookhaven National Laboratory, für die Übersendung von unveröffentlichten Manuskripten.

**Experimenteller Teil**

Die Umsetzungen wurden in Schlenkrohren unter Argon mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Der Aus-

Tab. 5. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope thermische Parameter [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] von **3**. Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Re(1)	2768(1)	1033(1)	11540(1)	32(1)
Re(2)	818(1)	1027(1)	6665(1)	32(1)
Fe	259(3)	1806(1)	8355(2)	34(1)
O(1)	6401(20)	1691(6)	11484(13)	79(7)
O(2)	607(18)	2086(5)	11862(11)	62(5)
O(3)	4082(24)	865(5)	14289(10)	80(6)
O(4)	-1021(23)	393(6)	11285(14)	91(7)
O(5)	4731(21)	-49(5)	11210(11)	77(6)
O(6)	4699(20)	1567(5)	6589(12)	66(6)
O(7)	2391(20)	-62(5)	6139(12)	76(6)
O(8)	-2965(19)	416(5)	6735(11)	63(5)
O(9)	-852(23)	1308(6)	3960(11)	87(7)
O(10)	-1518(21)	2218(5)	5955(11)	69(5)
O(11)	-2871(19)	1238(6)	9005(12)	70(6)
O(12)	4104(21)	2274(5)	8749(12)	73(6)
O(13)	-1003(22)	2786(5)	9326(12)	95(7)
C(1)	5106(27)	1442(7)	11543(15)	50(7)
C(2)	1458(31)	1705(7)	11737(14)	55(8)
C(3)	3578(34)	927(6)	13322(16)	64(9)
C(4)	359(26)	638(7)	11413(15)	47(7)
C(5)	4047(27)	354(6)	11325(13)	48(7)
C(6)	3283(26)	1372(7)	6621(15)	47(7)
C(7)	1757(31)	368(7)	6356(14)	59(7)
C(8)	-1581(26)	654(6)	6704(13)	38(6)
C(9)	-268(29)	1194(6)	4922(15)	52(7)
C(10)	-664(30)	1968(7)	6793(14)	59(8)
C(11)	-1733(26)	1463(6)	8688(14)	45(6)
C(12)	2593(27)	2112(7)	8559(15)	49(7)
C(13)	-463(27)	2398(6)	8966(15)	52(7)
C(14)	1912(25)	1110(6)	9612(13)	43(6)
C(15)	1647(24)	1034(6)	8546(12)	37(6)

Tab. 6. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope thermische Parameter [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] von **4**. Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Re(1)	1599(1)	2151(1)	2024(1)	35(1)
Re(2)	4865(1)	-3204(1)	1969(1)	37(1)
Co(1)	3578(2)	-259(2)	3459(2)	35(1)
Co(2)	1294(2)	-579(2)	2878(2)	36(1)
C(1)	2876(14)	160(14)	1929(12)	37(6)
C(2)	3492(14)	-1239(14)	2238(12)	38(6)
C(3)	277(18)	3754(15)	2457(12)	49(7)
O(3)	-526(14)	4648(11)	2709(10)	71(6)
C(4)	436(19)	2958(15)	657(13)	50(7)
O(4)	-258(15)	3417(13)	-152(10)	74(6)
C(5)	2885(15)	3301(15)	1417(13)	45(6)
O(5)	3670(16)	3980(14)	996(11)	83(7)
C(6)	6140(17)	-4982(17)	1721(15)	58(8)
O(6)	6931(15)	-5977(13)	1532(12)	89(7)
C(7)	3691(18)	-2483(16)	558(14)	50(7)
O(7)	3007(17)	-2020(14)	-261(12)	87(7)
C(8)	3420(19)	-4289(16)	2695(17)	66(8)
O(8)	2597(19)	-4844(15)	3136(13)	102(9)
C(9)	6183(18)	-2033(19)	1235(16)	60(8)
O(9)	6891(18)	-1286(18)	764(12)	103(10)
C(10)	5983(23)	-3829(17)	3400(15)	68(9)
O(10)	6610(19)	-4156(17)	4219(13)	119(9)
C(11)	1160(22)	-2130(17)	4056(14)	65(8)
O(11)	1012(18)	-3033(15)	4799(12)	103(8)
C(12)	246(19)	-834(19)	1929(17)	64(9)
O(12)	-371(21)	-1020(23)	1311(16)	136(14)
C(13)	-177(19)	890(17)	3189(15)	56(8)
O(13)	-1213(14)	1368(13)	3580(12)	84(7)
C(14)	5445(22)	-136(18)	3210(14)	62(8)
O(14)	6659(17)	-123(19)	3003(13)	105(10)
C(15)	3932(16)	-1723(16)	4770(14)	52(7)
O(15)	4184(13)	-2632(13)	5621(10)	78(6)
C(16)	2719(18)	1357(16)	3876(13)	52(7)
O(16)	2559(16)	1941(12)	4479(10)	78(6)

Tab. 7. Kristallographische Daten der Verbindungen 2, 3 und 4

	2	3	4
<b>Kristall-Parameter</b>			
Summenformel	C <sub>47</sub> H <sub>30</sub> O <sub>9</sub> P <sub>2</sub> PtRe <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> O <sub>13</sub> FeRe <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> O <sub>14</sub> Co <sub>2</sub> Re <sub>2</sub>
Formelgewicht, a.m.u.	1368.2	816.4	906.45
Kristall	Quader	dünne Säule	Plättchen
Farbe	gelb	orangerot	schwarz-grün
Kristalldimensionen, mm	0.5·0.5·0.6	0.35·0.09·0.09	0.3·0.1·0.4
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /n	P $\bar{1}$
Int.Tab. Nr.	14	14	2
a, pm	1575.8(4)	723.88(9)	947.4(2)
b, pm	1612.3(4)	2470.3(3)	1028.3(2)
c, pm	1769.3(5)	1158.46(12)	1310.2(2)
$\alpha$ , grad			68.46(1)
$\beta$ , grad	95.45(2)	105.025(9)	85.61(2)
$\gamma$ , grad			71.24(2)
V, nm <sup>3</sup>	4.475(2)	2.0007(4)	1.1229(4)
Z	4	4	2
$\rho$ (ber.), g·cm <sup>-3</sup>	2.031	2.710	2.681
F(000)	2568	1480	824
$\mu$ (MoK $\alpha$ ), cm <sup>-1</sup>	87.46	130.2	124.11
<b>Meßparameter</b>			
Diffraktometer	Nicolet-R3	Siemens R3m/V	Nicolet-R3
Temp., K	293	293	293
2 $\theta$ -Bereich, °	2-50	5-54	2-50
Scan-Geschwindigkeit, °/min	1.8 - 29.3	1.5 - 14.65	1.8 - 29.3
Scan-Breite, grad	0.80	1.10	0.80
Gemessene Reflexe	8513	4870	4017
symmetrieunabhängige Reflexe	7908	4326	3996
R <sub>int</sub>	0.0477	0.0249	0.0307
als beobachtet eingestuft	5933	3375	3400
	F  > 4 $\sigma$ ( F )	F  > 3 $\sigma$ ( F )	F  > 4 $\sigma$ ( F )
<b>Strukturlösung und Verfeinerung</b>			
Lösung des Phasenproblems	Patterson	dir. Methoden	Patterson
Programmsystem	SHELXTL-PLUS	SHELXTL-PLUS	SHELXTL-PLUS
Absorptionskorrektur	empirisch	numerisch	empirisch
Extinktionskorrektur	-	emp., isotrop	-
Gewichtung	w = 1/ $\sigma^2$ ( F )	w = 1/ $\sigma^2$ ( F )	w = 1/ $\sigma^2$ ( F )
verfeinerte Parameter	539	281	307
R <sup>a)</sup>	0.0534	0.0557	0.0459
R <sub>w</sub> <sup>b)</sup>	0.0502	0.0376	0.0542
Restelektronendichte, e·10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup>	+1.7/-1.1	+3.3/-3.2	+1.6/-1.9

$$^a) R = \sum \| F_o \| - \| F_c \| / \sum \| F_o \| \quad - \quad ^b) R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}$$

gangskomplex 1<sup>10</sup>) und (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sup>19</sup>) wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

FT-IR: Nicolet 5 ZDX. - NMR: Jeol GSX 270, EX 400; Referenz für <sup>13</sup>C-NMR CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, für <sup>31</sup>P-NMR 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (extern), für <sup>195</sup>Pt-NMR K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>6</sub> (extern). - MS: MAS-90 (Finnigan-Mat), Felddesorption.

(OC)<sub>4</sub>(Ph<sub>3</sub>P)Re( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ : $\eta^2$ -C $\equiv$ C)Pt(CO)(PPh<sub>3</sub>)Re(CO)<sub>4</sub> (2): Zu einer Lösung von 100 mg (0.13 mmol) (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) in 10 ml THF gibt man bei -78°C die äquimolare Menge (OC)<sub>5</sub>Re-C $\equiv$ C-Re(CO)<sub>5</sub> (1) (90 mg, 0.13 mmol), rührt 1 h bei

dieser Temp. und taut dann auf Raumtemp. auf. Man läßt noch 2 h reagieren und entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak. Den öligen, gelbbraunen Rückstand kristallisiert man aus wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Dabei fällt 2 in luftstabilen gelben Kristallen an. Ausb. 130 mg (73%), Zers. ab 165°C. - IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2100 cm<sup>-1</sup> m, 2066 m, 2006 sh, 2000 vs, 1969 s, 1960 s, 1948 sh, 1904 m (CO). - <sup>31</sup>P-NMR (109.37 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 2.3 (d, <sup>5</sup>J<sub>PP</sub> = 2 Hz), 2.3 (dd, <sup>4</sup>J<sub>Pt1</sub> = 14, <sup>5</sup>J<sub>PP</sub> = 2 Hz), 35.0 (d, <sup>5</sup>J<sub>PP</sub> = 2 Hz), 35.0 (dd, <sup>1</sup>J<sub>Pt1</sub> = 2643, <sup>5</sup>J<sub>PP</sub> = 2 Hz). - <sup>195</sup>Pt-NMR (57.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -818 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2643, <sup>4</sup>J<sub>PtP</sub> = 14 Hz). - <sup>13</sup>C-NMR (67.94 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 84.3 (d, Acetylen-C, J<sub>CP</sub> = 13 Hz), 148.6 (dd, Ace-

tylen-C,  $J_{CP} = 7/3$  Hz), 185.2, 185.9, 186.6, 192.1, 193.0, 193.9, 199.1 (CO).

$C_{47}H_{30}O_9F_2PtRe_2$  (1368.2) Ber. C 41.26 H 2.21  
Gef. C 41.10 H 2.26

(OC)<sub>5</sub>Re(μ-η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>2</sup>-C≡C)Re(CO)<sub>4</sub>Fe(CO)<sub>4</sub> (3): Eine Suspension von 170 mg (0.74 mmol) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> in 15 ml Toluol wird auf -78°C gekühlt. Dazu werden 300 mg (0.44 mmol) 1 gegeben. Man läßt 1 h bei -78°C rühren, läßt dann langsam auf Raumtemp. auftauen und rührt noch 30 h. Nach Entfernen des Lösungsmittels extrahiert man zweimal mit 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die vereinigten Extrakte werden auf 2 ml eingeengt und über SiO<sub>2</sub> (Durchmesser 1 cm,  $l = 25$  cm; Kieselgel 60 für die SC, Korngröße 0.063–0.200 mm, Merck) chromatographiert. 3 wird als gelbbraune Lösung mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eluiert. Entfernen des Lösungsmittels i. Vak., Zugabe von Pentan, Einfrieren und Auftauen unter Rühren liefert 3 als gelbbraunes Pulver. Ausb. 210 mg (58%), Zers. ab 90°C. — IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu} = 2148$  cm<sup>-1</sup> vw, 2102 w, 2063 s, 2039 vs, 2019 s, 1998 s, 1970 sh, 1931 m (CO). — <sup>13</sup>C-NMR (67.94 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 69.0, 126.3$  (Acetylidbrücke), 179.0, 179.3 [Re(CO)<sub>5</sub>], 188.4, 190.8, 192.3 [Re(CO)<sub>4</sub>], 210.0 [Fe(CO)<sub>4</sub>]. — MS (FD, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $m/z = 815.6$ .

$C_{15}FeO_{13}Re_2$  (816.4) Ber. C 22.07 Gef. C 21.92

(OC)<sub>5</sub>Re(μ-η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>-C≡C)Re(CO)<sub>3</sub>(μ-CO)<sub>2</sub>[Co(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (4): Eine Lösung von Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> (61 mg, 0.18 mmol) in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei Raumtemp. mit 120 mg (0.18 mmol) 1 versetzt und 3 h gerührt. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich dabei von dunkelbraun nach tiefgrün. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, das grüne Reaktionsprodukt mehrmals mit wenig kaltem Pentan gewaschen, aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert und 4 h im Hochvak. getrocknet. Ausb. 98 mg (60%), Zers. ab 150°C. — IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu} = 2149$  cm<sup>-1</sup> w, 2079 w, 2054 s, 2047 vs, 2031 m, 2014 m, 1974 m, br (CO). — MS (FD, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $m/z = 906.1$ .

$C_{16}Co_2O_{14}Re_2$  (906.4) Ber. C 21.20 Gef. C 20.49

Kristallstrukturbestimmungen<sup>20)</sup>: Die Verbindung 2 wurde aus Dichlormethan unter Argon kristallisiert. Geeignete Kristalle von 3 wurden durch langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Argon erhalten. 4 wurde ebenfalls aus Dichlormethan unter Argon kristallisiert. Die Kristalle von 2 und 4 wurden i. Vak., 3 unter Argon in Lindemann-Glaskapillaren fixiert. Ergebnisse siehe Tab. 1–7.

#### CAS-Registry-Nummern

1: 107769-18-6 / 2: 132698-53-4 / 3: 132673-89-3 / 4: 132698-54-5 / (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>): 12120-15-9 / Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>: 15321-51-4 / Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>: 10210-68-1 / Re: 7440-15-5 / Pt: 7440-06-4 / Fe: 7439-89-6 / Co: 7440-48-4

<sup>v</sup> Herrn Professor Paul Binger zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1)</sup> XVIII. Mitteilung: J. Breimair, B. Niemer, K. Raab, W. Beck, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1059.

<sup>2)</sup> Röntgenstrukturanalyse.

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 711. — <sup>3b)</sup> F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **96** (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 89.

<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> W. Beck, K. H. Sünkel, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1405. — <sup>4b)</sup> W. Beck, *Polyhedron* **7** (1988) 2255.

<sup>5)</sup> J. Heidrich, M. Steimann, M. Appel, W. Beck, J. R. Phillips, W. C. Trogler, *Organometallics* **9** (1990) 1296.

<sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> D. M. Hoffman, R. Hoffmann, C. R. Fisel, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3858. — <sup>6b)</sup> J. Holton, M. F. Lappert, R. Pearce, P. I.

W. Yarrow, *Chem. Rev.* **83** (1983) 135. — <sup>6c)</sup> J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, R. Lissillour, M. J. McGlinchey, G. Jaouen, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 218.

<sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> R. Nast, *Coord. Chem. Rev.* **47** (1982) 89. — <sup>7b)</sup> S. P. Deraniyagala, K. R. Grundy, *Organometallics* **4** (1985) 424. — <sup>7c)</sup> A. T. Hutton, C. R. Langrick, D. M. McEwan, P. G. Pringle, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2121. — <sup>7d)</sup> M. Cowie, S. J. Loeb, *Organometallics* **4** (1985) 852. — <sup>7e)</sup> M. H. Chisholm, J. A. Heppert, J. C. Huffman, W. E. Streib, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1771. — <sup>7f)</sup> G. Erker, W. Frömberg, R. Mynott, B. Gabor, C. Krüger, *Angew. Chem.* **98** (1986) 456; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 463. — <sup>7g)</sup> G. A. Carriedo, D. Miguel, V. Riera, X. Solans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2867. — <sup>7h)</sup> J. Müller, M. Tschampel, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* **355** (1988) 513.

<sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> W. F. Smith, J. Yule, N. J. Taylor, H. N. Paik, A. J. Carty, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 1593. — <sup>8b)</sup> M. Ciriano, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, H. Wadepohl, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1749. — <sup>8c)</sup> P. O. Nubel, T. L. Brown, *Organometallics* **3** (1984) 29. — <sup>8d)</sup> R. J. Blau, M. H. Chisholm, K. Folting, R. J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4552. — <sup>8e)</sup> O. M. Abu-Salah, A. R. A. Al-Ohaly, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2297.

<sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> G. Erker, W. Frömberg, R. Benn, R. Mynott, K. Angermund, C. Krüger, *Organometallics* **8** (1989) 911. — <sup>9b)</sup> G. L. Wood, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 382. — <sup>9c)</sup> P. M. Fritz, K. Polborn, M. Steimann, W. Beck, *Chem. Ber.* **122** (1989) 889. — <sup>9d)</sup> O. M. Abu-Salah, A. R. A. Al-Ohaly, Z. F. Mutter, *J. Organomet. Chem.* **391** (1990) 267.

<sup>10)</sup> M. Appel, J. Heidrich, W. Beck, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1087.

<sup>11)</sup> M. Akita, M. Terada, S. Oyama, Y. Moro-oka, *Organometallics* **9** (1990) 816.

<sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> K. G. Frank, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 6414. — <sup>12b)</sup> M.-C. Chen, Y.-J. Tsai, C.-T. Chen, Y.-C. Lin, T.-W. Tseng, G.-H. Lee, Y. Wang, *Organometallics* **10** (1991) 378. — <sup>12c)</sup> G. A. Koutsantonis, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc., im Druck*. — <sup>12d)</sup> F. R. Lemke, D. J. Szalda and R. M. Bullock, *J. Am. Chem. Soc., im Druck*.

<sup>13)</sup> <sup>13a)</sup> K. Yasufuku, H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45** (1972) 2664. — <sup>13b)</sup> K. Yasufuku, K. Aoki, H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48** (1975) 1616. — <sup>13c)</sup> G. A. Carriedo, V. Riera, D. Miguel, A. M. Manotti-Lanfredo, A. Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.* **272** (1984) C17. — <sup>13d)</sup> E. Boyar, A. J. Deeming, S. E. Kabir, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 577. — <sup>13e)</sup> M. I. Bruce, D. N. Duffy, M. G. Humphrey, *Aust. J. Chem.* **39** (1986) 159. — <sup>13f)</sup> T. Adatia, M. McPartlin, I. D. Salter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2889. — <sup>13g)</sup> P. Ewing, L. J. Farrugia, *Organometallics* **8** (1989) 1246. — <sup>13h)</sup> Y. Chi, G.-H. Lee, S.-M. Peng, C.-H. Wu, *Organometallics* **8** (1989) 1574. — <sup>13i)</sup> D.-K. Hwang, Y. Chi, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *J. Organomet. Chem.* **389** (1990) C7. — <sup>13j)</sup> D.-K. Hwang, Y. Chi, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Organometallics* **9** (1990) 2709. — <sup>13k)</sup> Y. Chi, C.-H. Wu, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Organometallics* **9** (1990) 23. — <sup>13l)</sup> C.-H. Wu, Y. Chi, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3025. — <sup>13m)</sup> Y. Chi, L. K. Liu, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **390** (1990) C50. — <sup>13n)</sup> L. J. Farrugia, *Organometallics* **9** (1990) 105.

<sup>14)</sup> G. Butler, C. Eaborn, A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.* **210** (1981) 403.

<sup>15)</sup> K. H. Pannell, G. M. Crawford, *J. Coord. Chem.* **2** (1973) 251.

<sup>16)</sup> <sup>16a)</sup> R. S. Dickson, P. J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.* **12** (1974) 323. — <sup>16b)</sup> *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Kobalt-Organische Verbindungen*, Band 6, Teil 2, S. 87ff, Verlag Chemie, Weinheim 1973.

<sup>17)</sup> F. A. Cotton, *Progr. Inorg. Chem.* **21** (1976) 1.

<sup>18)</sup> R. H. Crabtree, M. Lavin, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 805.

<sup>19)</sup> U. Nagel, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1998.

<sup>20)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, DW-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55071, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.