

Kohlenwasserstoffverbrückte Komplexe XX<sup>1)</sup>Nucleophile Addition von Carbonylmetallaten an kationische Hexadienyl-, Cyclohexadienyl-, Cycloheptadienyl- und Cyclooctadienyl-Komplexe von Eisen und Ruthenium: Heterodimetall-Komplexe mit  $\eta^1:\eta^4$ -C<sub>6</sub>-, -C<sub>7</sub>- und -C<sub>8</sub>-KohlenwasserstoffbrückenBurkhard Niemer, Josef Breimair, Barbara Wagner<sup>2)</sup>, Kurt Polborn<sup>2)</sup> und Wolfgang Beck\*Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

Eingegangen am 10. April 1991

**Key Words:** Heterobimetallic complexes / Tungsten complexes / Iron complexes / Ruthenium complexes / Manganese complexes / Rhenium complexes / Diene bridges,  $\sigma,\pi$ -C<sub>6</sub>-, -C<sub>7</sub>-, and -C<sub>8</sub>**Hydrocarbon-Bridged Metal Complexes, XX<sup>1)</sup>. – Nucleophilic Addition of Carbonyl Metallates to Cationic Hexadienyl, Cyclohexadienyl, Cycloheptadienyl, and Cyclooctadienyl Complexes of Iron and Ruthenium: Heterobimetallic Complexes with  $\eta^1:\eta^4$ -C<sub>6</sub>-, -C<sub>7</sub>-, and -C<sub>8</sub> Hydrocarbon Bridges**

The addition of  $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ ,  $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ , and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]^-$  to the cationic dienyl complexes  $[(\eta^5\text{-dienyl})\text{M}(\text{CO})_3]^+$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ; dienyl = hexadienyl, cyclohexadienyl, cycloheptadienyl, cyclooctadienyl, bicyclo[5.1.0]octadienyl) gives the heterobimetallic  $\eta^1:\eta^4$ -hydrocarbon-bridged complexes **1–4**, **6**, **7**. In solution the initial nucleophilic adduct **2e** of  $[(\eta^5\text{-cyclohexadienyl})\text{Ru}(\text{CO})_3]^+$  and  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  rearranges to the complex **3**, in which the  $\text{Re}(\text{CO})_5$  group is bound to a  $\text{sp}^2$  carbon

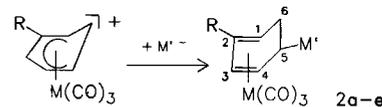
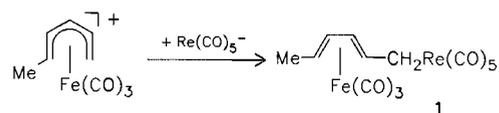
atom. By using  $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$  also the products of electron transfer between cation and anion have been observed. The crystal structures of  $(\text{OC})_3\text{Fe}(\mu\text{-}\eta^4:\eta^1\text{-hexadiene})\text{Re}(\text{CO})_5$  (**1**),  $(\text{OC})_3\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^4:\eta^1\text{-cyclohexadiene})\text{Re}(\text{CO})_5$  (**3**),  $(\text{OC})_3\text{Fe}(\eta^4:\eta^4\text{-C}_7\text{H}_9\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3$  (**5**),  $(\text{OC})_3\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^4:\eta^1\text{-cyclooctadiene})\text{Re}(\text{CO})_5$  (**6b**), and of  $(\text{OC})_3\text{Fe}(\eta^4:\eta^1\text{-bicyclo[5.1.0]octadiene})\text{Re}(\text{CO})_5$  (**7**) have been determined by X-ray diffraction.

Die Addition verschiedener Nucleophile an Dienyl-Komplex wurde insbesondere von den Arbeitskreisen Birch, Kane-Maguire, Pearson und Sweigart<sup>3,4)</sup> eingehend studiert und läßt sich für die Organische Synthese nutzen<sup>3b)</sup>. In unserem Arbeitskreis fanden wir durch Addition von Carbonylmetallaten an koordinierte ungesättigte Kohlenwasserstoffe eine rationelle und gezielte Synthese von verschiedenartigen Kohlenwasserstoff-verbrückten Komplexen<sup>1,5–7)</sup>. Im folgenden berichten wir in konsequenter Weiterführung dieser Arbeiten über Reaktionen von kationischen Hexadienyl-, Cyclohexadienyl-, Cycloheptadienyl- und Cyclooctadienyl-Komplexen mit Carbonylmetallaten. Einige Ergebnisse haben wir bereits kurz mitgeteilt<sup>9)</sup>. Kochi und Mitarbeiter<sup>8)</sup> untersuchten vor kurzem die Reaktionen der  $(\eta^5\text{-Cyclohexadienyl})$ - und  $(\eta^5\text{-Hexadienyl})$ tricarbonsäure-Eisen-Kationen mit dem Anion  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$ , wobei unter gleichen Bedingungen mit dem Cyclohexadienyl-System die Produkte des Elektronen-Transfers zwischen Kation und Anion, mit dem Hexadienyl-Liganden überwiegend das Produkt der nucleophilen Addition isoliert wurde. Die Konkurrenz zwischen nucleophiler Addition und Elektronen-Transfer wurde bereits bei der Umsetzung von  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3]^+$  mit Carbonylmetallaten beobachtet<sup>6)</sup>.

**Reaktionen von  $(\eta^5\text{-Hexadienyl})$ - und  $(\eta^5\text{-Cyclohexadienyl})$ -tricarbonsäure-Eisen-Kationen mit Carbonylmetallaten**

Pentacarbonylrhenat wird wie  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$ <sup>8)</sup> und sterisch anspruchsvolle Nucleophile<sup>9)</sup> – in Einklang mit MO-Berechnungen<sup>10)</sup> – an das terminale, unsubstituierte C-Atom des Hexadienyl-Liganden von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_6\text{Me})\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$  addiert. Dabei entstehen der Komplex **1** in 33proz. Ausbeute sowie  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  und eine neutrale Verbindung mit  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit (vermutlich  $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6\text{Me})\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$ <sup>8)</sup>) als Produkte des Elektronen-Übergangs zwischen Anion und Kation. Die letztgenannten Dimeren können jedoch auch durch Zersetzung von **1** in Lösung entstehen. Die Struktur von **1** im Kristall (Abb. 1) beweist die  $\eta^4:\eta^1$ -Verbrückung und die Addition von  $\text{Re}(\text{CO})_5^-$  an das unsubstituierte terminale C-Atom 9. Die gleiche Anordnung wurde auch für  $(\text{OC})_3\text{Fe}(\mu\text{-}\eta^4:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_6\text{Me})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ <sup>8)</sup> gefunden.

Die Atome C10–C11–C12–C13 bilden in **1** eine fast ideale Ebene (mittlere Abweichung 0.6 pm). Das Fe-Atom



	M	R	R'		M	M'
2a	Fe	H	Re(CO) <sub>5</sub>	2d	Fe	Re(CO) <sub>5</sub>
b	Fe	H	Mn(CO) <sub>5</sub>	e	Ru	Re(CO) <sub>5</sub>
c	Fe	H	W(CO) <sub>3</sub> Cp			

Die Atome C10–C11–C12–C13 bilden in **1** eine fast ideale Ebene (mittlere Abweichung 0.6 pm). Das Fe-Atom

liegt 164 pm unter dieser Ebene, das Re-Atom 169 pm darüber. C9 und C14 befinden sich in einem Abstand von etwa 20 pm unterhalb der Ebene. Der Re–C- $\sigma$ -Bindungsabstand hat mit 228(1) pm (Legende zu Abb. 1) einen typischen Wert<sup>12)</sup>. Die Abstände der Fe-koordinierten C-Atome zeigen im Unterschied zu Butadien keine Alternanz und bilden mit ca. 140 pm den Mittelwert. Auch in (Butadien)Fe(CO)<sub>3</sub> werden fast gleiche C–C-Abstände (146 und 145 pm<sup>13)</sup> gefunden. In **1** liegt das Eisen-Atom näher an den zentralen C-Atomen des „Dien“-Liganden als an den terminalen. Die Darstellung und Struktur des Fe-substituierten Butadien-Eisen-Komplexes [Cp(OC)Fe( $\mu$ - $\eta^4$ : $\eta^1$ -CH<sub>2</sub>=CH–CH=CH)Fe(CO)<sub>2</sub>Cp]<sup>+</sup> wurde kürzlich von Casey beschrieben<sup>14)</sup>.

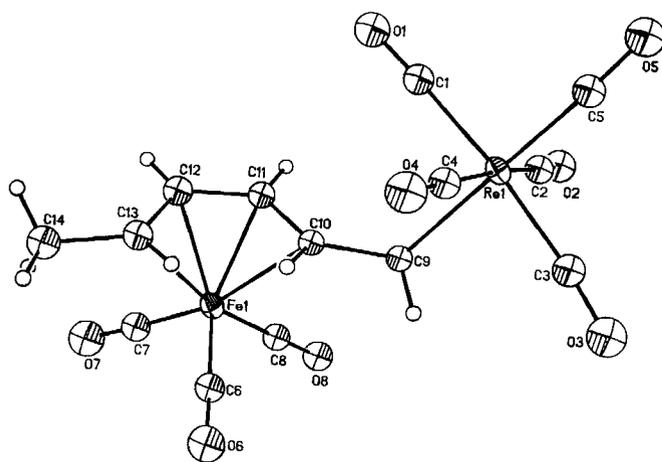


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide sprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Re–C9 227.8(10), Fe–C10 218.6(9), Fe–C11 205.6(12), Fe–C12 203.7(15), Fe–C13 212.1(15), C9–C10 148.8(15), C10–C11 141.0(15), C11–C12 139.4(16), C12–C13 138.8(18), C13–C14 148.7(16); Re–C9–C10 115.0(8), C9–C10–C11 121.5(10), C10–C11–C12 119.2(11), C11–C12–C13 119.8(11), C12–C13–C14 (121.7(11))

Mit Carbonylmetallaten und kationischen Cyclohexadienyl-Eisen-Komplexen<sup>15)</sup> werden die  $\mu$ - $\eta^4$ : $\eta^1$ -Cyclohexadien-Komplexe **2a–e** erhalten. Der Angriff des Carbonylmetallats erfolgt wie durchwegs mit organischen Nucleophilen<sup>3,4)</sup> am terminalen C-Atom des  $\eta^5$ -Liganden.

Die gelben Verbindungen **2a–e** sind in guter Ausbeute (>70%) zugänglich. Obwohl die Nucleophilie<sup>16a)</sup> von Mn(CO)<sub>5</sub><sup>–</sup> und CpW(CO)<sub>3</sub><sup>–</sup> viel geringer ist als die von Re(CO)<sub>5</sub><sup>–</sup>, zeigen auch diese bereits bei tiefer Temperatur Addition am Cyclohexadienyl-Liganden. Im Unterschied zu den Rhenium-haltigen Komplexen zersetzen sich **2b** und **2c** jedoch in Lösung bei Raumtemperatur in wenigen Minuten. Ihre Synthese muß daher bei Temperaturen unter –20°C erfolgen. Eine orangefarbene Pentanlösung von **2c** färbt sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten rot. Dabei entsteht der dimere Komplex [W(CO)<sub>3</sub>Cp]<sub>2</sub> und vermutlich das von Kochi et al. isolierte Dimere [( $\eta^4$ -C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>8)</sup>. Ebenso wurde von Kochi beobachtet, daß bei tiefen Temperaturen aus [( $\eta^5$ -Cyclohexadienyl)Fe(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> und [Mo(CO)<sub>3</sub>Cp]<sup>–</sup> zunächst das labile Produkt der nucleophilen Addition entsteht, während bei 25°C spontan Elektronen-

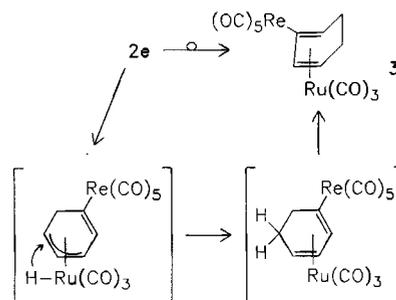
Transfer zwischen Anion und Kation unter Bildung der entsprechenden Radikal-Komplexe erfolgt, die als homometallische Dimere isoliert werden<sup>8)</sup>. Wie bei diesen Reaktionen schon häufig festgestellt<sup>9)</sup>, läßt sich die gegenüber **2b, c** weit größere Stabilität der Rhenium-Komplexe auf die stabile Re–C- $\sigma$ -Bindung<sup>16b)</sup> zurückführen.

An das Dianion Os(CO)<sub>4</sub><sup>2–</sup> läßt sich [( $\eta^5$ -Cyclohexadienyl)Fe(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> zweimal unter Bildung eines trinuclearen Komplexes mit zwei Cyclohexadien-Brücken addieren<sup>7)</sup>.

### Umlagerung von Komplex **2e** zu **3**

Der Ruthenium-Komplex **2e** lagert sich in Lösung bei Raumtemperatur um. Nach 12 h in Benzol liegt ein Gemisch (NMR-spektroskopischen Untersuchungen zufolge etwa 1:1) von **2e** und **3** vor. Nach fünf Tagen unter Argon kann neben wenig Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> nur noch die zu **2e** isomere Verbindung **3** nachgewiesen werden. Der orangefarbene Komplex ist luftstabil und kann aus Aceton umkristallisiert werden.

Schema 1



Thermisch induzierte H-Wanderungen substituierter 1,3-Cyclohexadienkomplexe von Tricarbonylisen<sup>17)</sup> sind bekannt. Lewis und Mitarbeiter beobachteten beim Erhitzen einer Lösung von (*exo*-5-Methoxycyclohexa-1,3-dien)Fe(CO)<sub>3</sub> auf 140°C nach 36 h teilweise Isomerisierung zu den 1- und 2-Methoxy-Verbindungen<sup>18)</sup>. Für entsprechende, nicht-koordinierte Diene sind 1,5-sigmatrope H-Shifts typisch<sup>19)</sup>. Als Alternative wurde hier ein zweistufiger Mechanismus mit einer Metallhydrid-Zwischenstufe diskutiert, wobei nur das *endo*-5-H wandert. Das 2-Methoxy-Isomer entsteht vermutlich aus dem 1-Methoxy-Isomer<sup>18)</sup>. Vor diesem Hintergrund postulieren wir für die Umlagerung den in Schema 1 angegebenen Mechanismus.

Dabei entsteht das thermodynamisch stabilere System **3** mit dem höher substituierten Dien. Auch bei Metallcarbonyl-katalysierten Olefin-Isomerisierungen wurden ( $\pi$ -Allyl)-metallhydrid-Spezies als Zwischenstufen vorgeschlagen<sup>20)</sup>.

Analoge Isomerisierungen konnten bei den Fe-haltigen Komplexen **2a–d** nicht nachgewiesen werden. **2a** zersetzt sich in Benzol und Dichlormethan langsam bei Raumtemperatur. Aus einer Pentanlösung erhält man unter geringfügiger Zersetzung kristallines **2a**. Die feste Substanz kann ohne Zersetzung auf 55°C erhitzt werden.

Die Methoxygruppe in (2-Methoxycyclohexadienyl)Fe(CO)<sub>3</sub><sup>+</sup> dirigiert, wie durch viele Beispiele belegt ist, das eintretende Nucleophil in 5-Stellung<sup>21)</sup>. Auch gegenüber

$\text{Re}(\text{CO})_5^-$  ist das C5-Kohlenstoff-Atom das elektrophilere Zentrum. Es bildet sich regio- und stereoselektiv nur das Isomer **2d**, das keine Umlagerung zeigt.

Die Struktur von **3** wurde röntgenographisch bestimmt. Die  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppe in **3** (siehe Abb. 2) sitzt an einem Ru-kooordinierten  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoff-Atom. Die  $\text{Re}-\text{C}$ -Bindung (Legende zu Abb. 2) zum Dienring [224.3(7) pm] ist gegenüber typischen  $\text{Re}-\text{C}(\text{sp}^3)$ -Bindungen verkürzt. Dies dürfte auf den etwas kleineren Radius des  $\text{sp}^2$ -hybridisierten C3-Atoms zurückzuführen sein. Die Kohlenstoff-Atome C1–C4 bilden eine ideale Ebene (mittlere Abweichung 0.3 pm), die mit der von C4–C5–C6–C1 aufgespannten Ebene (mittlere Abweichung 1.4 pm) einen Winkel von  $138^\circ$  bildet. Das Rhenium-Atom liegt mit 12.5 pm etwas oberhalb der C1-C4-Ebene, das Ruthenium-Atom ca. 177 pm darunter mit praktisch gleichem Abstand (ca. 220 pm) zu den Kohlenstoff-Atomen C1, C2, C3 und C4. Die Bindungslängen zwischen den  $\pi$ -kooordinierten C-Atomen alternieren kaum.

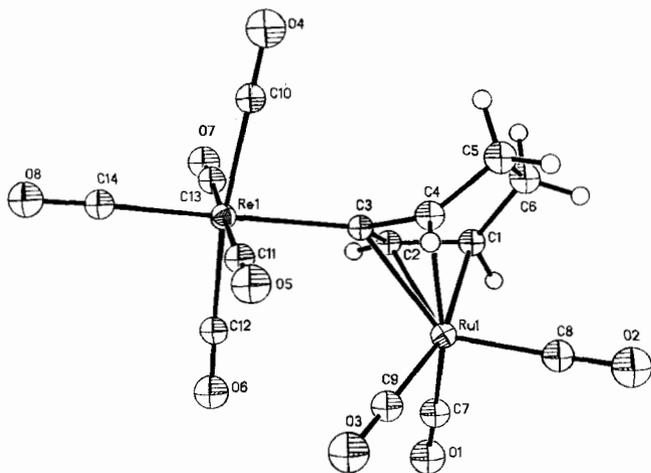


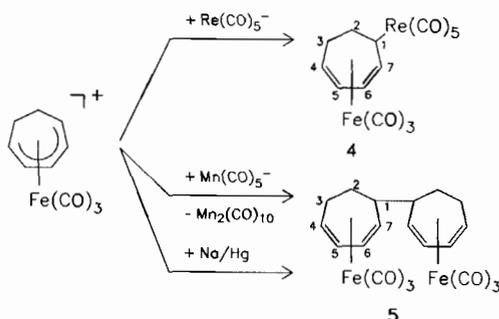
Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]:  $\text{Re}-\text{C}3$  224.3(7),  $\text{Ru}-\text{C}1$  220.6(7),  $\text{Ru}-\text{C}2$  218.4(7),  $\text{Ru}-\text{C}3$  222.8(8),  $\text{Ru}-\text{C}4$  220.0(7),  $\text{C}1-\text{C}2$  143.0(11),  $\text{C}1-\text{C}6$  154.1(9),  $\text{C}2-\text{C}3$  141.0(9),  $\text{C}3-\text{C}4$  145.2(10),  $\text{C}4-\text{C}5$  153.3(10),  $\text{C}5-\text{C}6$  154.3(12);  $\text{Re}-\text{C}3-\text{C}2$  124.1(5),  $\text{Re}-\text{C}3-\text{C}4$  124.4(5),  $\text{C}2-\text{C}1-\text{C}6$  119.7(7),  $\text{C}1-\text{C}2-\text{C}3$  117.5(6),  $\text{C}2-\text{C}3-\text{C}4$  111.4(6),  $\text{C}3-\text{C}4-\text{C}5$  119.4(6),  $\text{C}4-\text{C}5-\text{C}6$  110.8(6),  $\text{C}1-\text{C}6-\text{C}5$  109.4(7)

Durch Umsetzung von **2a** mit  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{CF}_4^-$  wurde versucht, aus der Cyclohexadien-Brücke ein Hydrid-Ion zu abstrahieren, um **2a** gegenüber einem erneuten Angriff von  $\text{Re}(\text{CO})_5^-$  zu aktivieren. Diese Strategie wurde von Pearson bei der stereospezifischen Synthese von vicinal disubstituierten Cyclohexadienen angewandt<sup>22</sup>. Bei der Reaktion von **2a** mit  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$  erfolgt jedoch nicht Abstraktion des *exo*-H-Atoms, sondern Spaltung der  $\text{Re}-\text{C}-\sigma$ -Bindung und Bildung von  $[(\eta^5\text{-Cyclohexadienyl})\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ <sup>23</sup>. Sweigart und Mitarbeiter konnten durch Umsetzung von Cyclohexadienyl-substituierten Mangan-Tricarbonylen mit Nitrosylsalzen eine doppelte nucleophile Addition an koordinierten Aromaten erreichen<sup>24</sup>. Eine Substitution von CO in **2a** durch  $\text{NO}^+$  (mit  $\text{NO}^+\text{BF}_4^-$ ) konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

### Umsetzung von Pentacarbonylrhenat und -manganat mit dem (Cycloheptadienyl)tricarbonylisen-Kation

Organische Nucleophile (Nu) addieren sich nach Arbeiten von Lewis<sup>25</sup> und Pearson<sup>26</sup> an  $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ <sup>27,28</sup> unter Bildung von neutralen  $\eta^4$ - und  $\eta^1:\eta^3\text{-C}_7\text{H}_9\text{Nu}$ -Komplexen. Die Konkurrenz aus Ladungs- und Orbitalkontrolle<sup>26</sup> ist die Ursache für das Auftreten von  $\eta^4$ - und/oder  $\eta^1:\eta^3\text{-C}_7\text{H}_9\text{Nu}$ -Komplexen<sup>29</sup>. Weiche Nucleophile, wie Organylcuprate, greifen bevorzugt an den C1/C4-Atomen an, während Grignard-Reagentien oder  $\text{NaBH}_4$  überwiegend zu  $\sigma$ ,Allyl- $\text{C}_7\text{H}_9\text{Nu}$ -Komplexen führen. Die Geschwindigkeit der Addition von Nucleophilen an Cycloheptadienyl-Komplexe ist aus sterischen Gründen geringer als die an Cyclohexadienyl-Komplexe<sup>30</sup>.

Die Reaktion von  $\text{Re}(\text{CO})_5^-$  mit  $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$  vollzieht sich unter Bildung des nucleophilen Addukts **4** als Hauptprodukt (48% Ausbeute). Das Nebenprodukt  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  deutet auf Redox-Prozesse hin. Dagegen entsteht mit  $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$  analog wie mit  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$ <sup>8</sup> ausschließlich – unter C–C-Kopplung – das Redox-Produkt **5**. Der Komplex **5** wurde schon früher durch Reduktion von  $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$  mit Zn<sup>28</sup> sowie als Nebenprodukt bei der Reaktion mit organischen Nucleophilen erhalten<sup>26,31</sup>. Die Reduktion des Kations mit Natrium-Amalgam liefert ebenfalls **5** in guten Ausbeuten.



Bemerkenswert ist, daß sich das weiche Nucleophil  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  ausschließlich an die C-1/4-Atome von  $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$  unter Orbitalkontrolle<sup>29</sup> addiert, d. h. das HOMO von  $\text{Re}(\text{CO})_5^-$  liegt energetisch ähnlich wie das LUMO des Kations  $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ <sup>29</sup>.

Die Struktur von **5** im Kristall zeigt Abb. 3. Beide Cycloheptadien-Liganden liegen in **5** in der Wannen-Konformation vor, wobei sich die beiden  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen auf derselben Seite des Moleküls befinden. Die beiden  $(\text{C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragmente sind gegeneinander versetzt; dies entspricht einer Bindungsknüpfung zwischen den C-Atomen C1 und C4 zweier Ausgangsmoleküle. Die Bindungsabstände und -winkel der  $\text{C}_7\text{H}_9$ -Liganden stimmen im wesentlichen mit denen in  $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_7)]$  überein<sup>32</sup>. Die Bindungslängen in den Diensystemen betragen durchschnittlich 141.5 pm und liegen somit im Bereich typischer metallkoordinierter Diene<sup>13,33</sup>. Die  $\text{Fe}-\text{C}$ -Abstände zu den Atomen C2 und C6 betragen 211.0(3) bzw. 212.2(3) pm und sind somit etwas länger als die zentralen  $\text{Fe}-\text{C}$ -Bindungen (204 pm).

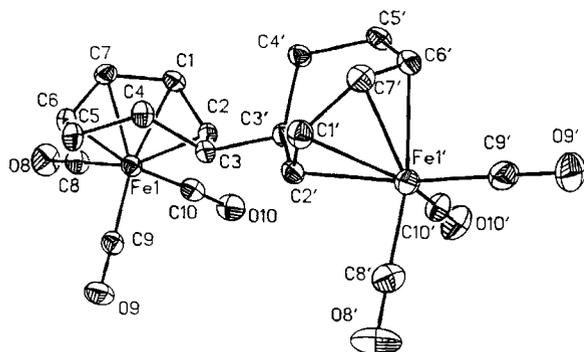
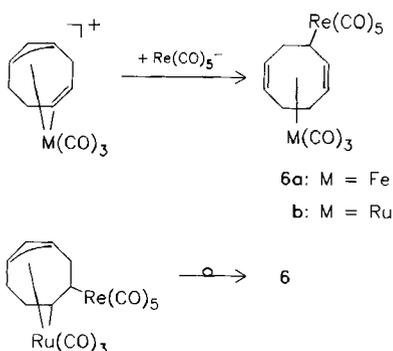


Abb. 3. Struktur von **5** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: C(3)–C(3') 156.4(4), C(1)–C(2) 142.6(3), C(1)–C(7) 139.5(4), C(6)–C(7) 142.5(4), C(5)–C(6) 151.4, C(4)–C(5) 151.4(4), C(3)–C(4) 151.7(4), C(2)–C(3) 152.1(4), Fe(1)–C(2) 211.0(3), Fe(1)–C(1) 204.3(3); C(3)–C(3')–C(2') 109.7(2), C(3')–C(3)–C(4) 113.4(2), C(2)–C(3)–C(4) 113.1(2), C(3)–C(4)–C(5) 112.8(2), C(4)–C(5)–C(6) 115.3(3), C(5)–C(6)–C(7) 124.6(3), C(6)–C(7)–C(1) 120.1(2), C(7)–C(1)–C(2) 119.5(2), C(9)–Fe(1)–C(10) 99.4(1), C(9)–Fe(1)–C(8) 102.4(1), C(8)–Fe(1)–C(10) 91.4(2)

Die Ebenen aus C3 C4 C5 und C2 C3 C5 C6 bilden einen Winkel von 53.1° (51.8°) und die Ebenen aus C2 C3 C5 C6 und C1 C2 C6 C7 einen Winkel von 43.3° (43.1°). In den beiden Cycloheptadienliganden liegen die Ebenen aus C2 C3 C5 C6 und C2' C3' C5' C6' in einem Winkel von 125.9° zueinander.

### Umsetzung von Pentacarbonylrhenat mit ( $\eta^5$ -Cyclooctadienyl)tricarbonselen- und -ruthenium-Kationen

Die Addition von organischen Nucleophilen an 1,2,3:5,6- $\eta^5$ -Cyclooctadienyl-Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{11})\text{M}(\text{CO})_3]^+$  führt zu 1,5-COD- und/oder zu  $\sigma,\eta^3$ -Allyl-C<sub>8</sub>-Komplexen<sup>34–36</sup>. Wie organische Nucleophile läßt sich  $\text{Re}(\text{CO})_5^-$  an die Kationen  $[(\eta^2:\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{11})\text{M}(\text{CO})_3]^+$  (M = Fe, Ru) addieren.



Die 1,5-Cyclooctadien-Brücke in **6b** konnte röntgenographisch bewiesen werden (Abb. 4). Bei der Reaktion von Cyanid mit  $[(\text{CO})_3\text{Ru}(1,2,3:5,6\text{-}\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{11})]^+$  entsteht dagegen der isomere  $\sigma,\eta^3$ -Komplex, dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde<sup>34</sup>. Die IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten (vgl. Experimenteller Teil) von **6b** sprechen dafür, daß sich beide Isomeren, der  $\sigma,\eta^3$ -Allyl-Komplex und der 1,5-COD-Komplex, bilden. Möglicherweise findet unmittelbar nach Zugabe der  $\text{Re}(\text{CO})^-$ -Lösung zur

Suspension von  $[(\text{OC})_3\text{Ru}(1,2,3:5,6\text{-}\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{11})]\text{BF}_4$  in THF – der ersten Regel von Davies, Green und Mingos<sup>4</sup> folgend – Addition an die Olefin-Einheit statt. Nach teilweiser Umlagerung kristallisiert auch der thermodynamisch stabilere 1,5-COD-Komplex aus.

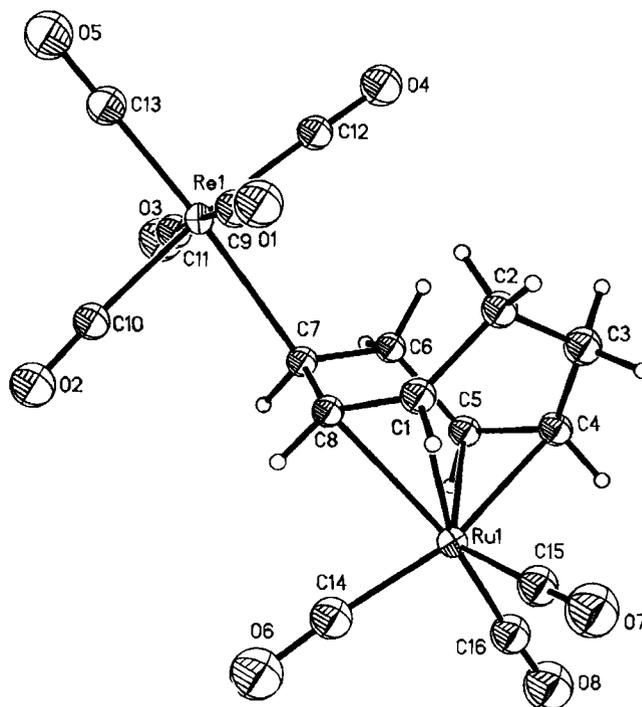


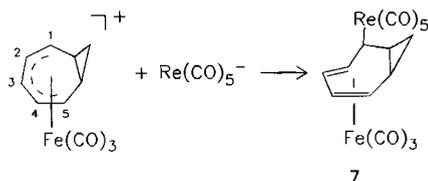
Abb. 4. Struktur von **6b** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Re–C7 233.0(9), Ru–C4 222.2(12), Ru–C5 222.9(10), Ru–C1 232.1(10), Ru–C8 239.3(9), C1–C2 151.5(16), C2–C3 151.1(17), C3–C4 149.1(15), C4–C5 142.4(15), C5–C6 152.1(12), C6–C7 152.5(15), C7–C8 148.3(13), C1–C8 137.3(14); Re–C7–C6 117.9(6), Re–C7–C8 108.6(6), C2–C1–C8 125.0(9), C1–C2–C3 114.3(9), C2–C3–C4 116.7(11), C3–C4–C5 124.2(9), C4–C5–C6 122.6(9), C5–C6–C7 114.1(8), C6–C7–C8 113.4(8), C1–C8–C7 127.5(10)

Lewis und Mitarbeiter beobachteten Isomerisierungsreaktionen beim Erhitzen von  $[(\text{OC})_3\text{Ru}(1,5\text{-COD})]$  in Benzol<sup>35</sup>. Ihren Untersuchungen lag eine Arbeit über Isomerisierungen von Cyclooctadienen zugrunde<sup>37</sup>, die in Gegenwart von Fe-, Ru- und Os-Carbonyl-Katalysatoren ablaufen. Umlagerungen scheinen bei den cyclodienverbrückten RuRe-Komplexen besonders niedrige Aktivierungsenergien aufzuweisen.

Für **6a** läßt sich aus den <sup>1</sup>H-NMR-Daten nicht feststellen, ob dieser Komplex isomerenrein vorliegt, da paramagnetische Zersetzungsprodukte zu breiten, nicht eindeutig interpretierbaren Signalen führen. Die Struktur von **6b** zeigt Abb. 4. Die 1,5-COD-Brücke hat die erwartete, jedoch stark verzerrte Wannenkongformation. Das  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Fragment steht in *exo*-Position mit einem für eine Re–C- $\sigma$ -Bindung typischen Abstand von 233.0(9) pm. Während für die vier äquatorialen CO-Liganden des  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Fragments ähnliche Re–C- (ca. 198 pm) und C–O-Abstände (ca. 114 pm) gefunden werden, führt der Elektronendonator COD zu einer

Verkürzung der *trans*-ständigen Re–C13- [193(1) pm] bzw. Verlängerung der zugehörigen C13–O5-Bindung [117(1) pm], entsprechend einer stärkeren Re–CO-Rückbindung. Die C–C–C-Winkel der  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoff-Atome sind gegenüber dem idealen Tetraederwinkel aufgeweitet und liegen zwischen 113.4(8) und 117(1)°. Entsprechendes gilt für die  $sp^2$ -Kohlenstoff-Atome der Doppelbindungen mit C–C–C-Winkeln von über 120°. Die Abstände des Ruthenium-Atoms zu den „olefinischen“ Kohlenstoff-Atomen unterscheiden sich von denen in  $[(C_6H_6)Ru(\eta^4-C_8H_{12})]^{38}$ , bei dem der COD-Ligand nahezu ideale Wannenform aufweist, signifikant. Die Ru–C4-Bindungs-länge beträgt 222(1), Ru–C8 239.3(9) pm. Die entsprechenden Abstände in  $[(C_6H_6)Ru(\eta^4-C_8H_{12})]$  weichen nur wenig vom Mittelwert 213.8(5) ppm ab. Die vom Rhenium-Atom weiter entfernte Doppelbindung C4–C5 koordiniert somit in **6b** stärker an das Ruthenium-Atom als die Doppelbindung C1–C8.

Die Reaktionen des (Bicyclo[5.1.0]octadienyl)tricarbo- nyl-eisen-Kations<sup>39,40</sup> mit organischen Nucleophilen wurden eingehend untersucht<sup>39,41</sup>. Hierbei wird in der Regel ein Angriff des Nucleophils in der 1/5- bzw. 2/4-Position des Li- ganden beobachtet. Die Umsetzung mit  $[Re(CO)_5]^-$  liefert den  $\mu-\eta^4:\eta^1-C_8H_9$ -verbrückten Komplex **7** mit 32% Aus- beute.



Die „Dien“-Struktur der in Lösung instabilen Verbin- dung **7** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden. Das IR- (zwei CO- $A_1$ -Banden über  $2100\text{ cm}^{-1}$ ) und das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (vgl. Experimenteller Teil) weisen auf die Bildung eines weiteren Isomeren hin. Dabei kann es sich um das Addukt von  $Re(CO)_5^-$  an die 2/4-Position der  $C_8H_9$ -Liganden oder um das Produkt einer Valenzisomeri- sierung<sup>42</sup> handeln.

Die Reaktion von  $[(\eta^5-C_8H_9)Fe(CO)_3]^+$  mit Pentacar- bonylmanganat verläuft auch bei tiefen Temperaturen rasch und ergibt im Zuge eines Elektronen-Transfers<sup>8</sup>  $Mn_2(CO)_{10}$  und vermutlich  $(OC)_3Fe(\eta^4:\eta^4-C_8H_9-C_8H_9)Fe(CO)_3$ .

Der Bicyclus in **7** nimmt eine Wannen-Konformation ein (Abb. 5). Die  $Re(CO)_5$ -Gruppe und der Cyclopropan-Ring stehen in *exo*-Stellung zum  $Fe(CO)_3$ -Fragment. Die  $Re(CO)_5$ -Einheit befindet sich in einer zum Dreiring benach- barten Position. Die ideale Ebene (mittlere Abweichung 0.5 pm) des Diensystems aus C12–C15 steht zur Ebene aus C15–C9–C10–C11–C12 (mittlere Abweichung 3.6 pm) in einem Winkel vom  $139^\circ$ . Der Cyclopropan-Ring ist zu letztgenannter Ebene um  $108^\circ$  abgewinkelt. Der Re–C– $\sigma$ -Bindungsabstand liegt mit 234.2(8) pm im erwarteten Be- reich. Die zu Re–C9 *trans*-ständige Re–(CO)-Bindung [196(1) pm] ist gegenüber den äquatorialen Re–(CO)-Bin- dungen verkürzt. Dies ist auf die Donorwirkung des  $C_8H_9$ -

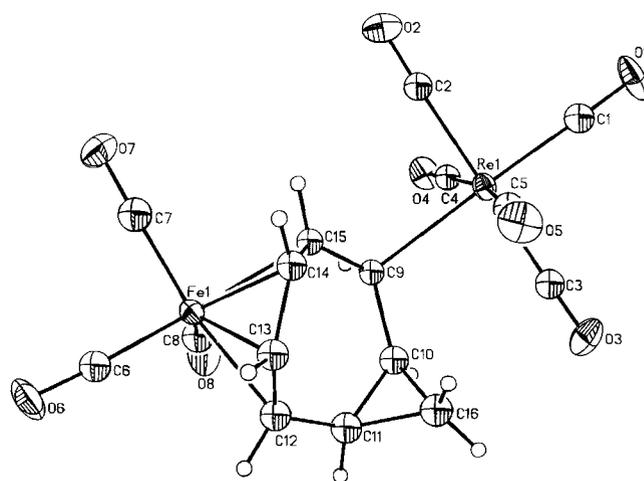


Abb. 5 Struktur von **7** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide ent- sprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bin- dungsabstände [pm] und -winkel  $[\circ]$ : Re(1)–C(9) 234.2(8), Re(1)– C(1) 195.6(10), Re(1)–C(2) 199.9(7), Fe(1)–C(12) 212.3(6), Fe(1)– C(13) 203.3(7), Fe(1)–C(14) 205.8(8), Fe(1)–C(15) 217.3(8), C(9)– C(10) 150.2(9), C(10)–C(11) 151.8(12), C(11)–C(12) 149.2(11), C(12)–C(13) 141.7(11), C(13)–C(14) 140.7(10), C(14)–C(15) 143.3(10), C(10)–C(16) 149.2(10); Re(1)–C(9)–C(15) 110.9(5), C(12)–C(11)–C(16) 119.4(7), C(10)–C(11)–C(16) 59.2(5), C(11)–C(12)–C(13) 126.3(8), C(9)–C(15)–C(14) 132.1(5)

Liganden und eine damit stärkere Rückbindung vom Re- Atom zum *trans*-ständigen CO-Liganden zurückzuführen. Die  $Fe(CO)_3$ -Gruppe ist an das Dien-System etwas unsym- metrisch gebunden. Die Abstände Fe–C13 und Fe–C14 sind wie in **1** mit 203.3(7) und 205.8(8) pm deutlich kürzer als die Fe–C-Bindungs-längen zu den terminalen C-Atomen C12 und C15 [212.3(6) und 217.3(8) pm]. Bemerkenswert sind die ähnlich langen Bindungsabstände innerhalb des pla- naren Dien-Systems.

Wir haben auch versucht,  $[Re(CO)_5]^-$  an den Cyclopentadienyl- Liganden in kationischen Komplexen zu addieren. Nucleophile Ad- ditionen am „geschlossenen“ Cp-Liganden sind – entsprechend den Regeln von Davies, Green und Mingos<sup>4)</sup> – seltener als am „offenen“ Dienyl-Liganden<sup>43</sup>. Bei der Umsetzung von  $Re(CO)_5^-$  mit  $[CpMn(CO)_2NO]^+$  ( $-60^\circ\text{C}$ ) ließ sich IR-spektroskopisch ein Iso- cyanato-Komplex ( $\nu_{as}NCO$ :  $2200\text{ cm}^{-1}$ ) nachweisen, der vermutlich über eine Metall-Nitren-Zwischenstufe<sup>44</sup> entsteht. Auch bei der Thermolyse des nucleophilen Adduktes von  $[(OC)_3Re]^-$  an  $[\eta^3-(Me(H)CCHCH_2)Mo(NO)(CO)Cp]^+$  wurde eine Isocyanato-Ver- bindung nachgewiesen<sup>45</sup>. Die Umsetzung von  $[CpFe(CO)_3]^+$  mit  $[Re(CO)_5]^-$  führte unter Eliminierung von CO und Ausbildung einer Metall-Metall-Bindung zum bekannten<sup>46</sup>  $Cp(OC)_2Fe-Re(CO)_5$ .

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Che- mischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für großzügige För- derung. Herrn Prof. J. K. Kochi, Houston, danken wir für die Über- sendung eines unveröffentlichten Manuskripts.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Argon mit sorgfältig getrock- neten Lösungsmitteln durchgeführt. – IR: Perkin-Elmer Modell 325; Nicolet 5 ZDX. – Jeol FX 90 Q, Jeol GSX 270.

(OC)<sub>3</sub>Fe(μ-η<sup>4</sup>:η<sup>1</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>)Re(CO)<sub>5</sub> (**1**): Eine Lösung von Na[Re(CO)<sub>5</sub>] in 5 ml THF, hergestellt durch Reduktion von 156 mg (0.24 mmol) Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> mit Natriumamalgam, wird zu einer -70°C kalten Suspension von 105 mg (0.29 mmol) [(η<sup>5</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub><sup>11</sup> gegeben. Man läßt 1 h Rühren, erwärmt auf -30°C und entfernt dann das Lösungsmittel bei < -20°C i. Vak. Das erhaltene orangefarbene Öl wird nun zweimal mit je 10 ml Pentan gerührt, die Lösungen werden vereinigt, dann wird auf 2 ml eingeeengt und auf -30°C gekühlt. Dabei fällt 1 kristallin oder als gelbes Pulver an, das abzentrifugiert und im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 53 mg (33%), Zers. ab 108°C. — IR (Pentan): ν(CO) = 2127 w, 2050 m, 2037 s, 2017 vs, 1991 s, 1978 m, 1970 s, 1963 s, cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -70°C): δ = 4.93 (m, 2H), 2.23 (m, 1H), 1.68–0.91 (m, 6H).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>FeO<sub>8</sub>Re (547.3) Ber. C 30.73 H 1.66  
Gef. C 30.00 H 1.57

(OC)<sub>3</sub>Fe(μ-η<sup>4</sup>:η<sup>1</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>)Re(CO)<sub>5</sub> (**2a**): Eine Na[Re(CO)<sub>5</sub>]-Lösung in THF (6 ml, 0°C), hergestellt durch Reduktion von 306 mg (0.47 mmol) Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> mit Natriumamalgam, wird zu einer Suspension von 170 mg (0.56 mmol) [(η<sup>5</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub>]BF<sub>4</sub><sup>47</sup> in THF (6 ml, -65°C) gegeben. Es entsteht sofort eine klare, gelbe Lösung, die 1 h gerührt wird. Danach wird das Lösungsmittel bei -20°C i. Vak. entfernt. Pentan-Extraktion (fünfmal mit je 10 ml) und Entfernen des Lösungsmittels führen zu einem gelben Pulver, von dem durch 30min. Trocknen im Hochvak. bei 55°C das Nebenprodukt

Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> absublimiert werden kann. Ausb. 270 mg (88%), Zers. ab 78°C unter Dunkelfärbung. — IR (Hexan): ν(CO) = 2123 w, 2041 s, 2029 m, 2013 vs, 1989 s, 1974 s, 1969 s, cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 4.72 (m, 1H), 4.53 (m, 1H), 4.12 (m, 1H), 3.05 (m, 1H), 1.95 (m, 3H). — <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 213.2 (FeCO), 185.6 (ReCO), 86.7, 83.4, 81.3, 64.4, 39.0 (C-6), 9.5 (C-5).

C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>FeO<sub>8</sub>Re (545.3) Ber. C 30.84 H 1.29  
Gef. C 30.75 H 1.41

(OC)<sub>3</sub>Fe(μ-η<sup>4</sup>:η<sup>1</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>)Mn(CO)<sub>5</sub> (**2b**): 122 mg (0.31 mmol) Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> in 5 ml THF werden unter Rühren mit Natriumamalgam (45 min bei 0°C, 30 min bei 20°C) zu Na[Mn(CO)<sub>5</sub>] reduziert. Die Lösung wird zu einer -70°C kalten Suspension von [(η<sup>5</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub>]BF<sub>4</sub><sup>47</sup> (165 mg, 0.54 mmol) in 7 ml THF gegeben. Man läßt 1 h reagieren. Dann wird durch Entfernen des Lösungsmittels bei -30°C i. Vak. ein gelbes Pulver erhalten, aus dem mit Pentan (viermal mit je 5 ml) bei -25°C Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> herausgewaschen wird. Zweimalige Extraktion mit je 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Abzentrifugieren des ungelösten NaBF<sub>4</sub>, Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvak. (alle Arbeiten bei < -20°C) liefern **2b** als gelbes Pulver. Ausb. 200 mg (98%), Zers. ab 56°C unter Rotfärbung. — IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν(CO) = 2103 w, 2046 m, 2038 s, 2007 vs, 1970 s, br, cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -30°C): δ = 5.3 (m, 2H), 4.30 (m, 1H), 3.51 (m, 1H), 2.20 (m, 3H).

C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>FeMnO<sub>8</sub> (414.0) Ber. C 40.62 H 1.70  
Gef. C 39.93 H 1.78

Tab. 1. Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen von **1**, **3**, **5**, **6** und **7**

	1 <sup>48)</sup>	3 <sup>48)</sup>	5 <sup>48)</sup>	6 <sup>48)</sup>	7 <sup>48)</sup>
<b>Kristall-Parameter</b>					
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> FeO <sub>8</sub> Re	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> O <sub>8</sub> ReRu	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> O <sub>8</sub> ReRu	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> O <sub>8</sub> FeRe
Formelgewicht, a.m.u.	547.3	590.5	466.1	615.5	571.1590.5
Kristalldimensionen, nm	0.2·0.2·0.2	0.6·0.25·0.4	0.08·0.2·0.53	0.5·0.11·0.09	0.35·0.4·0.25
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c
Int. Tab. Nr.	2	2	2	14	14
a, pm	709.1 (3)	848.6 (3)	679.9 (2)	1523.1 (5)	1441.6 (5)
b, pm	1026.3 (4)	975.4 (3)	1109.0 (3)	669.1 (1)	684.4 (1)
c, pm	1252.4 (5)	1111.4 (3)	1305.2 (5)	1881.5 (5)	1936.2 (6)
α, grad	90.65 (3)	113.56 (2)	88.08 (2)	90	90
β, grad	102.63 (3)	91.27 (2)	82.42 (2)	105.56 (2)	110.87 (2)
γ, grad	108.30 (3)	92.58 (4)	77.60 (2)	90	90
V, nm <sup>3</sup>	0.8413 (6)	0.8416 (4)	0.9527	1.847	1.7849 (8)
Z	2	2	2	4	4
ρ (ber.), g cm <sup>-3</sup>	2.16	2.33	1.625	2.21	2.13
μ (MoK <sub>α</sub> ), cm <sup>-1</sup>	81.9	82.01	15.55	7.477	55.56
min./max. Transmission	0.177/0.243	0.016/0.050	94.21%/99.93%	0.140/0.110	0.228/0.285
<b>Meßparameter</b>					
Diffraktometer	Nicolet-R3	Nicolet-R3	Enraf-Nonius CAD4	Nicolet-R3	Nicolet-R3
Temp., K	298	298	295	304	293
2θ-Bereich, °	4 - 50	4 - 50	4 - 46	4 - 50	4 - 50
Scan-Geschwindigkeit, °/min	6 - 30	4 - 30	45 s	6 - 30	6 - 30
Scan-Breite/Untergrund, grad	2.0/0.5	1.2/0.5	1.60 + 0.35 tan θ	1.4/0.5	0.8/0.5
Gemessene Reflexe	4345	5834	2782	6046	6985
symmetrieunabhängige Reflexe	2714	2855	2503	3138	3127
beobachtete Reflexe [ I > 2σ(I) ]	2315	2945	2291	2608	2669
<b>Strukturanalyse und Verfeinerung</b>					
Programm	SHELXTL-PLUS	SHELXTL-PLUS	SHELXS 86	SHELXTL-PLUS	SHELXTL-PLUS
Absorptionskorrektur	empirisch	empirisch	SHELXTL-PLUS	empirisch	empirisch
verfeinerte Parameter	107	107	168	115	155
Nicht-H-Atome	anisotrop	anisotrop	anisotrop	anisotrop	anisotrop
H-Atome	geom. positioniert	geom. positioniert	geom. positioniert	geom. positioniert	geom. positioniert
R	0.057	0.038	0.026	0.048	0.033
R <sub>w</sub>	0.048	0.041	0.022	0.050	0.034
Restelektronendichte, e·10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup>	1.82/-0.83	1.18/-1.61	0.23/-0.16	0.97/-1.09	0.95/-0.64

$(OC)_3Fe(\mu-\eta^4:\eta^1-C_6H_7)W(CO)_3Cp$  (**2c**): 110 mg (0.31 mmol)  $Na[W(CO)_3Cp]$  werden einer Suspension von 100 mg (0.33 mmol)  $[(\eta^5-C_6H_7)Fe(CO)_3]BF_4^{47}$  in 7 ml THF ( $-65^\circ C$ ) zugesetzt. Die gelbe Reaktionsmischung engt man nach 1 h bei  $< -30^\circ C$  ein. Alle folgenden Operationen werden bei  $< -25^\circ C$  mit vorgekühlten Lösungsmitteln durchgeführt. Das Rohprodukt wird mit 10 ml Pentan gewaschen und der ungelöste Rückstand nach Trocknen zweimal mit je 10 ml  $CH_2Cl_2$  behandelt. Nach Zentrifugieren wird **2c** aus den Extrakten durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Trocknen im Hochvak. als analysenreines, orangegelbes Pulver erhalten, Zers. ab  $63^\circ C$  unter Rotfärbung. — IR (Pentan):  $\nu(CO) = 2051$  m, 2044 m, 2030 w, 2012 m, 1984 s, 1973 s, 1934 m, sh, 1926 s,  $cm^{-1}$ . —  $^1H$ -NMR (90 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $-30^\circ C$ ):  $\delta = 5.44$  (s, 5H, Cp), 5.26 (m, 2H), 3.94 (m, 1H), 3.34 (m, 1H), 3.08 (m, 1H), 2.15 (m, 1H), 1.61 (m, 1H).

$C_{17}H_{12}FeO_6W$  (552.0) Ber. C 36.99 H 2.19  
Gef. C 36.93 H 2.74

$(OC)_3Fe(\mu-\eta^4:\eta^1-C_6H_6OMe)Re(CO)_5$  (**2d**): Eine Suspension von 140 mg (0.36 mmol)  $[(\eta^5-C_6H_6OMe)Fe(CO)_3]PF_6$  (Fa. Aldrich) in 5 ml THF wird unter Rühren auf  $-70^\circ C$  abgekühlt. Bei Zugabe des durch Natriumamalgam-Reduktion aus  $Re_2(CO)_{10}$  (194 mg, 0.30 mmol) synthetisierten Nucleophils  $Re(CO)_5^-$  (in 4 ml THF) entsteht sofort eine gelbe, klare Lösung. Nach 1 h wird auf  $-30^\circ C$  erwärmt und die zitronengelbe Lösung bis zur Trockene eingengt. Durch dreimalige Extraktion mit jeweils 10 ml Pentan bei Raumtemp. und Entfernen des Lösungsmittels im Vak. erhält man den gelben Komplex **2d**, der im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 170 mg (83%), Zers. ab  $69^\circ C$  unter Dunkelfärbung. — IR (Hexan):  $\nu(CO) = 2122$  m, 2040 s, 2012 vs, 1988 s, 1972 s, 1968 s,  $cm^{-1}$ . —  $^1H$ -NMR (90 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 4.57$  (dd, 1H), 3.57 (m, 2H), 3.04 (s, 3H, Me), 2.02 (m, 3H, 5-, 6-H). —  $^{13}C$ -NMR (22.65 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 212.6$  (FeCO), 186.0 (ReCO<sub>aq</sub>), 180.7 (ReCO<sub>ax</sub>), 139.1 (C-2), 74.3, 65.3, 57.0, 53.8, 39.9 (C-6), 9.5 (C-5).

$C_{15}H_9FeO_9Re$  (575.3) Ber. C 31.32 H 1.58  
Gef. C 30.87 H 1.52

$(OC)_3Ru(\mu-\eta^4:\eta^1-C_6H_7)Re(CO)_5$  (**2e**) und **3**: 108 mg (0.31 mmol)  $[(\eta^5-C_6H_7)Ru(CO)_3]BF_4^{47}$  werden bei  $-70^\circ C$  in 5 ml THF vorgelegt. Zu der weißen Suspension gibt man unter Rühren eine  $Na[Re(CO)_5]$ -Lösung (5 ml THF,  $0^\circ C$ ), synthetisiert aus 170 mg (0.26 mmol)  $Re_2(CO)_{10}$  durch Reduktion mit Natriumamalgam, und läßt 1 h reagieren. Dann wird das Lösungsmittel bei etwa  $-30^\circ C$  i. Vak. entfernt und der orangefarbene Rückstand kurz getrocknet. Mit dreimal 10 ml Pentan wird der Komplex **2e** herausgelöst. Die abgetrennte Lösung engt man bis zur Trockene ein. Es bleibt ein gelbes Pulver analysenrein zurück. Ausb. 180 mg (98%), Zers. ab  $75^\circ C$ . — IR (Hexan):  $\nu(CO) = 2115$  w, 2052 s, 2005 s, 1984 s, br,  $cm^{-1}$ . —  $^1H$ -NMR (90 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 4.89$  (m, 2H, 2-, 3-H), 4.22 (m, 1H), 3.13 (m, 1H), 2.05 (m, 3H, 5-, 6-H). —  $^{13}C$ -NMR (67.94 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 199.9$  (RuCO), 186.3 (ReCO<sub>aq</sub>), 180.7 (ReCO<sub>ax</sub>), 84.9, 84.1, 79.0, 57.7, 39.9 (C-6), 10.9 (C-5).

$C_{14}H_7O_8ReRu$  (590.5) Ber. C 28.48 H 1.20  
Gef. C 28.82 H 1.47

Läßt man eine Lösung von **2e** in Benzol unter Schutzgas bei Raumtemp. stehen, bildet sich unter Umlagerung die Verbindung **3**. — IR (Pentan):  $\nu(CO) = 2136$  w, 2052 s, 2026 s, 1998 s, 1988 s, 1972 s,  $cm^{-1}$ . —  $^1H$ -NMR (270 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 4.94$  (dd, 1H, 3-H), 3.25 (m, 1H, 1-H), 2.98 (dt, 1H, 4-H), 1.64 (m, 4H, 5-, 6-H). —  $^{13}C$ -NMR (67.94 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 183.0$  (ReCO), 102.0, 72.3, 60.0, 26.4, 26.0.

$(OC)_3Fe(\mu-\eta^4:\eta^1-C_7H_9)Re(CO)_5$  (**4**): Zu einer gelbbraunen Suspension von 150 mg (0.46 mmol)  $[(\eta^5-C_7H_9)Fe(CO)_3]BF_4^{27}$  in 15 ml

THF pipettiert man unter Rühren bei  $-78^\circ C$  eine klare, orangefarbene Lösung von  $Na[Re(CO)_5]$  (in 10 ml THF), die zuvor durch Natriumamalgam-Reduktion aus 235 mg (0.36 mmol)  $Re_2(CO)_{10}$  erhalten wurde. Innerhalb von 60 min entsteht eine trübe, orangegelbe Lösung. Es wird auf  $-20^\circ C$  aufgetaut und bei dieser Temp. das Lösungsmittel im Hochvak. entfernt. Der gelborangefarbene Rückstand wird bei Raumtemp. dreimal mit je 15 ml Pentan extrahiert, die vereinigten Pentanphasen werden eingengt und bei Raumtemp. 3 h im Hochvak. getrocknet. **4** fällt als gelbes Pulver analysenrein an. Durch Umkristallisieren aus Pentan bei  $-20^\circ C$  erhält man gelbe, würfelförmige Kristalle. Ausb. 126 mg (48%). — IR (Nujol):  $\nu(CO) = 2124$  m, 2021 s, 2013 sh, 1993 s, 1976 s,

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

	x	y	z	U(eq)
Re(1)	719(1)	2694(1)	3502(1)	44(1)
C(1)	-1799(20)	3111(13)	2910(10)	57(3)
O(1)	-3284(16)	3320(10)	2542(8)	79(3)
C(2)	1851(19)	3431(13)	2251(10)	56(3)
O(2)	2459(15)	3885(10)	1519(8)	77(3)
C(3)	3057(21)	2087(14)	4017(11)	63(3)
O(3)	4372(17)	1609(11)	4283(9)	93(3)
C(4)	-455(18)	1781(12)	4671(10)	53(3)
O(4)	-1208(16)	1207(11)	5328(9)	86(3)
C(5)	1991(20)	4429(13)	4374(11)	60(3)
O(5)	2691(16)	5507(11)	4878(9)	86(3)
Fe(1)	-4747(2)	-1968(2)	1414(1)	42(1)
C(6)	-3974(18)	-3011(12)	2408(10)	53(3)
O(6)	-3529(15)	-3685(10)	3078(8)	80(3)
C(7)	-6553(20)	-3144(13)	402(11)	60(3)
O(7)	-7807(18)	-3914(12)	-279(10)	97(3)
C(8)	-2991(18)	-1712(12)	595(10)	53(3)
O(8)	-1788(14)	-1511(9)	63(8)	68(2)
C(9)	-727(16)	648(11)	2451(9)	44(3)
C(10)	-2896(16)	-83(10)	2460(9)	42(2)
C(11)	-4517(17)	67(11)	1645(9)	47(3)
C(12)	-6504(19)	-785(12)	1597(10)	57(3)
C(13)	-6854(19)	-1791(12)	2329(10)	55(3)
C(14)	-8893(20)	-2850(14)	2212(12)	69(4)

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

	x	y	z	U
Re(1)	2327(1)	1631(1)	3768(1)	42(1)*
Ru(1)	7159(1)	5955(1)	9459(1)	46(1)*
C(1)	4759(8)	2606(8)	548(7)	50(1)
C(2)	4501(7)	2506(7)	1785(6)	43(1)
C(3)	2982(7)	2004(7)	1974(6)	41(1)
C(4)	1901(9)	1697(8)	842(7)	52(2)
C(5)	2466(10)	762(10)	-528(9)	65(2)
C(6)	4114(10)	1324(10)	-726(9)	64(2)
C(7)	4162(10)	5817(10)	2348(8)	63(2)
O(1)	5001(8)	6897(9)	2873(8)	89(2)
C(8)	2145(10)	4340(10)	37(9)	63(2)
O(2)	1702(9)	4497(10)	-906(8)	99(2)
C(9)	1195(9)	4940(9)	2680(8)	59(2)
O(3)	-202(10)	4513(10)	5615(8)	91(2)
C(10)	1889(8)	-491(8)	2498(7)	52(2)
O(4)	1650(9)	-1720(9)	1783(8)	91(2)
C(11)	100(8)	2079(8)	3509(7)	48(1)
O(5)	8829(8)	2324(8)	3344(7)	77(2)
C(12)	2875(8)	3819(8)	4826(7)	49(1)
O(6)	6794(8)	4952(8)	4619(7)	78(2)
C(13)	4546(8)	1187(8)	3982(7)	52(2)
O(7)	5822(8)	949(8)	4135(7)	78(2)
C(14)	1747(9)	1272(8)	5327(8)	54(2)
O(8)	1380(7)	1089(7)	6245(7)	76(2)

1961 m, 1939 vs,  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 4.73$  (m, 2H, 5-, 6-H); 4.12 (m, 1H, 1-H), 2.83 (m, 1H, 7-H), 2.53 (m, 1H, 4-H), 1.80 (m, 4H, 2-, 3-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.65 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 20.9$  (C-1), 34.8, 42.6 (C-2, -3), 60.1, 81.2 (C-4, -7), 83.0, 89.1 (C-5, -6), 181.1 ( $\text{ReCO}_{\text{ax}}$ ), 186.5 ( $\text{ReCO}_{\text{äq}}$ ), 213.4 ( $\text{FeCO}$ ). Die Zuordnung der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale wurde durch die Aufnahme eines  $^{13}\text{C-DEPT}$ -Spektrums gesichert.

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{FeO}_8\text{Re}$  (559.3) Ber. C 32.21 H 1.62

Gef. C 32.02 H 1.66

$(\text{OC})_3\text{Fe}(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_9\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3$  (5)

a) Eine gelbe Suspension von 139 mg (0.44 mmol)  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]\text{BF}_4^{27}$  in 10 ml THF wird auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dazu gibt man eine gelbgrüne Lösung von  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ , die aus 100 mg (0.26 mmol)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  durch Natriumamalgam-Reduktion erhalten wurde. Nach wenigen min entsteht eine klare, gelbe Lösung. Man erwärmt auf  $-20^\circ\text{C}$  und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Durch dreimaliges Extrahieren mit je 15 ml Pentan wird ein Gemisch aus **5** und  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  isoliert. Das leichtflüchtige  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  wird durch Sublimation ( $50^\circ\text{C}/20$  h) im Hochvak. abgetrennt. Der fleischfarbene Rückstand erweist sich als analysenreines **5**. Ausb. 67 mg (66%). — IR (Nujol):  $\nu(\text{CO}) = 2047$  s, 1974 s, 1960 m, 1949 m,  $\text{cm}^{-1}$ . — IR (Pentan):  $\nu(\text{CO}) = 2044$ , 1979  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 4.58$  (m, 4H, 5-, 5'-H), 2.53 (m, 2H, 7-, 7'-H), 2.20 (m, 2H, 4-, 4'-H), 1.67 (m, 8H, 3-, 3'-H, 1-, 1'-H, 2 $\beta$ -, 2 $\beta$ '-H), 0.85 (m, 2h, 2 $\alpha$ -, 2 $\alpha$ '-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.65 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 24.1$  (C-1), 28.6, 42.2 (C-2, -3), 59.5; 62.8 (C-4, 7), 87.6, 88.3 (C-5, -6), 212.0 ( $\text{FeCO}$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Fe}_2\text{O}_6$  (466.1) Ber. C 51.55 H 3.89

Gef. C 50.99 H 4.02

b) 3 ml (1proz.) Natrium-Amalgam und 15 ml THF werden auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt und mit 200 mg  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]\text{BF}_4^{27}$  versetzt. Es wird nun langsam auf Raumtemp. erwärmt und 2 h gerührt. Anschließend trennt man die gelbe THF-Lösung vom Amalgam ab und entfernt das Lösungsmittel. Der gelbe Rückstand wird mehrmals (dreimal je 15 ml) mit Pentan extrahiert. Die vereinigten Pen-

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

	x	y	z	U (eq)
Fe (1)	1981 (1)	2466 (1)	4464 (1)	46 (1)
C (1)	4295 (4)	2593 (2)	3322 (2)	48 (1)
C (2)	3060 (4)	3802 (2)	3486 (2)	42 (1)
C (3)	1705 (4)	4538 (2)	2744 (2)	40 (1)
C (4)	1259 (4)	3748 (2)	1912 (2)	49 (1)
C (5)	153 (4)	2759 (3)	2349 (2)	53 (1)
C (6)	1273 (4)	1837 (2)	3067 (2)	51 (1)
C (7)	3402 (4)	1621 (2)	3116 (2)	51 (1)
O (8)	2025 (4)	136 (2)	5599 (2)	95 (1)
C (8)	1993 (5)	1036 (3)	5146 (3)	64 (1)
O (9)	-2272 (3)	3724 (2)	4811 (2)	78 (1)
C (9)	-601 (5)	3234 (3)	4706 (2)	54 (1)
O (10)	3467 (3)	3535 (2)	6148 (2)	79 (1)
C (10)	2938 (5)	3081 (3)	5489 (3)	57 (1)
Fe (1')	1694 (1)	8342 (1)	1430 (1)	47 (1)
C (1')	1142 (4)	6855 (2)	718 (2)	51 (1)
C (2')	1111 (4)	6570 (2)	1799 (2)	45 (1)
C (3')	2663 (4)	5639 (2)	2302 (2)	41 (1)
C (4')	4641 (4)	5218 (2)	1600 (2)	45 (1)
C (5')	5707 (4)	6257 (2)	1261 (2)	50 (1)
C (6')	4497 (4)	7315 (2)	706 (2)	50 (1)
C (7')	2799 (4)	7239 (2)	178 (2)	52 (1)
C (8')	-926 (5)	9052 (3)	1737 (3)	66 (1)
O (8')	-2594 (4)	9508 (3)	1939 (2)	112 (1)
C (9')	2236 (5)	9723 (3)	844 (3)	62 (1)
O (9')	2601 (4)	10620 (2)	496 (2)	93 (1)
C (10')	2569 (5)	8453 (3)	2624 (3)	58 (1)
O (10')	3118 (4)	8519 (2)	3405 (2)	83 (1)

tan-Lösungen werden bis auf etwa 1 ml eingengt, das überstehende Pentan wird dekantiert und das gelbe **5** 2 h im Hochvak. getrocknet. Ausb. 103 mg (70%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Fe}_2\text{O}_6$  (465.9) Ber. C 51.56 H 3.86

Gef. C 51.11 H 4.37

$(\text{OC})_3\text{Fe}(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{11})\text{Re}(\text{CO})_5$  (**6a**): Aus 176 mg (0.27 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  wird durch Amalgamreduktion  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$  in 5 ml THF hergestellt. Setzt man diese Lösung ( $0^\circ\text{C}$ ) einer Suspension von  $[(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{11})\text{Fc}(\text{CO})_3]\text{BF}_4^{35}$  (110 mg, 0.33 mmol) in 6 ml THF ( $-60^\circ\text{C}$ ) zu, so kann nach 1 h das Lösungsmittel bei  $-25^\circ\text{C}$  i. Vak. entfernt und ein gelbes Pulver isoliert werden. Die Aufarbeitung erfolgt mit Pentan bei  $-20^\circ\text{C}$ . Die ersten drei Extraktionen (jeweils 3 ml) enthalten  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ , das nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. nur unter teilweiser Zersetzung von **6a** absublimiert werden kann. Durch anschließende wiederholte Behandlung mit Pentan und Einengen zur Trockne bei  $-20^\circ\text{C}$  erhält man **6a** als gelbes Pulver. Kühlen einer gesättigten Pentanlösung auf  $-78^\circ\text{C}$  liefert nach 24 h kristallines **6a**, das erst bei  $-20^\circ\text{C}$ , dann 2 h bei Raumtemp. im Hochvak. getrocknet wird, Zers. ab  $70^\circ\text{C}$ . — IR (Pentan):  $\nu(\text{CO}) = 2108$  w, 2036 m, 2003 sh, 2000 vs, 1988 m, sh, 1980 m, sh, 1975 s,  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{FeO}_8\text{Re}$  (573.3) Ber. C 33.52 H 1.93

Gef. C 33.76 H 2.08

$(\text{OC})_3\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{11})\text{Re}(\text{CO})_5$  (**6b**): Bei Zugabe einer  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ -Lösung [7 ml THF,  $0^\circ\text{C}$ , aus 325 mg (0.5 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ] zu einer weißen Suspension von 230 mg (0.6 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{11})\text{Ru}(\text{CO})_3]\text{BF}_4^{35}$  in 7 ml THF ( $-78^\circ\text{C}$ ) entsteht sofort eine orangefarbene Lösung. Durch Entfernen des THF i. Vak. nach 1 h bei  $-30^\circ\text{C}$  und Extraktion mit Pentan (10mal je 10 ml) bei Raumtemp. wird **6b** von  $\text{NaBF}_4$  abgetrennt. Engt man die Pentan-Lösungen bei  $-20^\circ\text{C}$  bis zur Trockene ein und kristallisiert das erhaltene, gelbe Pulver aus Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$  um, wird **6b** in oran-

Tab. 5. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **6b**. Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors

	x	y	z	U
Re (1)	2050 (1)	6386 (1)	5455 (1)	41 (1)*
Ru (1)	5408 (1)	5910 (1)	7302 (1)	43 (1)*
C (1)	4339 (7)	8368 (15)	6825 (6)	48 (2)
C (2)	4575 (7)	9452 (17)	6191 (6)	50 (2)
C (3)	5469 (8)	8813 (17)	6057 (7)	60 (3)
C (4)	5777 (7)	6732 (15)	6276 (6)	49 (2)
C (5)	5197 (7)	5036 (16)	6128 (5)	45 (2)
C (6)	4216 (6)	5151 (15)	5648 (5)	42 (2)
C (7)	3516 (6)	5376 (15)	6093 (5)	40 (2)
C (8)	3833 (6)	6648 (14)	6755 (5)	40 (2)
C (9)	2199 (8)	8934 (17)	5996 (6)	54 (3)
O (1)	2302 (6)	10413 (15)	6320 (5)	79 (3)
C (10)	1714 (8)	5046 (17)	6278 (6)	54 (3)
O (2)	1562 (7)	4321 (15)	6773 (5)	81 (3)
C (11)	1969 (8)	3804 (18)	4922 (7)	57 (3)
O (3)	1928 (7)	2309 (18)	4625 (6)	98 (3)
C (12)	2525 (8)	7635 (18)	4680 (6)	53 (3)
O (4)	2816 (6)	8327 (14)	4229 (5)	77 (3)
C (13)	810 (9)	7092 (20)	4951 (7)	65 (3)
O (5)	58 (7)	7530 (17)	4652 (6)	95 (3)
C (14)	4844 (10)	4289 (21)	7857 (8)	72 (3)
O (6)	4543 (8)	3256 (18)	8256 (7)	113 (4)
C (15)	5978 (8)	8033 (19)	7910 (7)	61 (3)
O (7)	6276 (8)	9449 (18)	8276 (6)	101 (3)
C (16)	5428 (9)	4353 (21)	7544 (7)	68 (3)
O (8)	7091 (9)	3371 (18)	7667 (7)	113 (4)

Tab. 6. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von 7. Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors

	x	y	z	U(eq)
Re(1)	1404(1)	532(1)	1826(1)	41(1)
C(1)	536(6)	711(12)	2403(4)	61(2)
O(1)	10(5)	843(10)	2728(3)	95(3)
C(2)	317(6)	-806(11)	1019(4)	52(2)
O(2)	-320(4)	-1516(9)	573(3)	76(2)
C(3)	2485(6)	1886(12)	2643(4)	60(2)
O(3)	3092(5)	2617(9)	3113(3)	86(3)
C(4)	949(5)	3057(11)	1301(4)	48(2)
O(4)	703(4)	4447(8)	967(3)	70(2)
C(5)	1992(5)	-2050(12)	2246(4)	55(2)
O(5)	2332(4)	-3504(9)	2458(3)	82(3)
Fe(1)	3160(1)	-1853(2)	-14(1)	43(1)
C(6)	3890(6)	-2950(12)	-488(4)	58(2)
O(6)	4322(5)	-3690(11)	-815(3)	94(3)
C(7)	2064(6)	-2498(13)	-749(5)	69(2)
O(7)	1348(5)	-2921(14)	-1222(4)	125(4)
C(8)	3241(6)	708(14)	-160(5)	68(2)
O(8)	3276(7)	2346(10)	-235(4)	117(4)
C(9)	2465(5)	437(10)	1149(3)	42(1)
C(10)	3516(5)	965(11)	1606(4)	55(2)
C(11)	4409(6)	29(12)	1498(4)	60(2)
C(12)	4368(5)	-1676(11)	1008(4)	57(2)
C(13)	3786(5)	-3383(12)	940(4)	55(2)
C(14)	2759(5)	-3215(11)	785(3)	50(2)
C(15)	2281(5)	-1347(10)	677(3)	44(1)
C(16)	4212(6)	-273(12)	2201(4)	64(2)

gelben Kristallen erhalten, Zers. ab 90°C. — IR (Hexan):  $\nu(\text{CO}) = 2124 \text{ w}, 2040 \text{ s}, 2015 \text{ vs}, 1993 \text{ s}, 1981 \text{ m}, 1963 \text{ m}, \text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.19$  (dd, 1H), 4.09 (m, 1H), 3.58 (m, 2H), 3.17 (m, 1H), 2.76 (m, 2H), 1.80 (m, 4H), 1.37 (m, 1H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{ReRu}$  (618.5) Ber. C 31.07 H 1.79  
Gef. C 31.35 H 1.95

$(\text{OC})_3\text{Fe}(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-C}_8\text{H}_9)\text{Re}(\text{CO})_5$  (7): Eine gelbe Suspension von 70 mg (0.21 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4^{40}$  in 15 ml THF ( $-78^\circ\text{C}$ ) wird mit einer  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ -Lösung versetzt, die aus 118 mg (0.19 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  durch Reduktion mit Natriumamalgam erhalten wurde. Es entsteht rasch eine trübe, gelbe Lösung, die nach etwa 1 h auf  $-20^\circ\text{C}$  erwärmt wird. Nach 30 min bei dieser Temp. entfernt man das Lösungsmittel und extrahiert bei Raumtemp. dreimal mit je 15 ml Pentan. Man engt die vereinigten Pentanphasen bis auf etwa 2 ml ein, kühlt auf  $-70^\circ\text{C}$  ab und dekantiert das überstehende Pentan von dem ausgefallenen orange-farbenen Pulver. Es wird nun 1 h im Hochvak. getrocknet. Ausb. 38 mg (32%). — IR (Nujol):  $\nu(\text{CO}) = 2124 \text{ m}, 2048 \text{ m}, 2025 \text{ s}, 2011 \text{ vs}, 1989 \text{ s}, 1980 \text{ s}, 1961 \text{ s}, 1938 \text{ s}, \text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.47$  (m, 2H, 3-, 4-H), 4.03 (m, 1H, 1-H), 3.56 (m, 1H, 5-H), 2.74 (m, 1H, 2-H), 1.38 (m, 1H, 6-H), 0.84 (m, 1H, 7-H), 0.56 (m, 1H, 8<sub>anti</sub>-H),  $-0.35$  (m, 1H, 8<sub>syn</sub>-H); weitere, nicht identifizierte Signale bei  $\delta = 5.85$  (m, 1H), 5.28 (m, 1H), 4.22 (m, 1H).

$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{FeO}_8\text{Re}$  (571.3) Ber. C 33.64 H 1.59  
Gef. C 33.09 H 1.78

Röntgenstrukturanalysen: Angaben zu Technik und Methoden enthält Tab. 1, Atomkoordinaten siehe Tab. 2–6.

CAS-Registry-Nummern

1: 135190-04-4 / 2a: 135224-94-1 / 2b: 135224-95-2 / 2c: 135190-05-5 / 2d: 135190-06-6 / 2e: 135190-07-7 / 3: 135190-08-8 / 4: 135190-09-9 / 5: 73482-12-9 / 6a: 135190-10-2 / 6b: 135190-11-3 / 7: 135190-12-4 /  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ : 33634-75-2 /  $[(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ : 69609-62-7 /  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ : 14285-68-8 /  $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ : 33678-01-2 /  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ : 10170-69-1 /  $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_6]\text{Cp}$ : 12107-36-7 /  $[(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_9\text{OMe})\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ : 51508-59-9 /  $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ : 12212-05-4 /  $[(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{11})\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ : 55729-65-2 /

$[(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{11})\text{Ru}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ : 55729-62-9 /  $[(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ : 58465-89-7 /  $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Ru}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ : 43089-98-1 /  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ : 13859-41-1

1) XIX. Mitteilung: T. Weidmann, V. Weinrich, B. Wagner, Ch. Robl, W. Beck, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1363.  
2) Röntgenstrukturanalyse.  
3) <sup>3a)</sup> P. L. Pauson, *J. Organomet. Chem.* **200** (1980) 207; A. J. Pearson, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 463; A. J. Pearson in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Eds.), Bd. 8, S. 939, Pergamon Press, Oxford 1982; L. A. P. Kane-Maguire, E. D. Honig, D. A. Sweigart, *Chem. Rev.* **84** (1984) 525; P. Powell in *Reaction of Coordinated Ligands* (P. S. Braterman, Ed.), Bd. 1, S. 965, Plenum Press, New York 1986; A. J. Pearson in *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond* (F. R. Hartley, Ed.), Bd. 4, Wiley, Chichester 1987; R. D. Ernst, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1255. — <sup>3b)</sup> A. J. Birch, I. D. Jenkins in *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis* (H. Alper, Ed.), Bd. 1, Academic Press, New York 1976; A. J. Pearson, *Metallo-Organic Chemistry*, Wiley, Chichester 1985; L. A. P. Kane-Maguire, R. Kanitz, *J. Organomet. Chem.* **353** (1988) C33; H.-J. Knölker, R. Boese, K. Hartmann, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1678; A. J. Pearson in *Advances in Metal-Organic Chemistry* (L. S. Liebeskind, Ed.), Bd. 1, Jai Press, London 1989; H.-J. Knölker in *40 Jahre Fonds der Chemischen Industrie 1950–1990*, Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt, 1990; R. D. Pike, D. A. Sweigart, *Synlett* **1990**, 565; G. R. Stephenson, P. W. Howard, D. A. Owen, A. J. Whitehead, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 641 und dort zit. Lit.  
4) S. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos in *Reactions of Coordinated Ligands* (P. S. Braterman, Ed.), Bd. 1, Plenum Press, New York 1986; *Tetrahedron* **34** (1978) 3047.  
5) W. Beck, B. Niemer, J. Breimair, J. Heidrich, *J. Organomet. Chem.* **372** (1989) 79; W. Beck, *Polyhedron* **7** (1988) 2255.  
6) B. Olgemöller, W. Beck, *Chem. Ber.* **114** (1981) 867; H.-J. Müller, U. Nagel, M. Steimann, K. Polborn, W. Beck, *ibid.* **122** (1989) 1387.  
7) W. Beck, B. Niemer, B. Wagner, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1705; B. Niemer, J. Breimair, K. Völkel, B. Wagner, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **124** (1991) 2237, nachstehend.  
8) R. E. Lehmann, T. M. Bockmann, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 458; R. E. Lehmann, J. K. Kochi, *Organometallics* **10** (1991) 190.  
9) P. McArdle, H. Sherlock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 537; P. McArdle, H. Sherlock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1678.  
10) R. Hoffmann, P. Hofmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 598; T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, *ibid.* **99** (1977) 7546; P. A. Dobosh, D. G. Gresham, C. P. Lillya, E. S. Magyar, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 2311.  
11) J. E. Mahler, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, (1963) 3955; W. A. Donaldson, M. Ramaswamy, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **17** (1987) 49.  
12) D. W. H. Rankin, A. Robertson, *J. Organomet. Chem.* **105** (1976) 331; K. Raab, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1466.  
13) O. S. Mills, G. Robinson, *Acta Crystallogr.* **15** (1963) 758.  
14) C. P. Casey, M. S. Konings, M. A. Gohdes, M. W. Meszaros, *Organometallics* **7** (1988) 2103.  
15) E. O. Fischer, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* **72** (1960) 919.  
16) <sup>16a)</sup> C.-K. Lai, W. G. Feighery, Y. Zhen, J. D. Atwood, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 3929. — <sup>16b)</sup> G. Al-Thakin, J. A. Connor, H. A. Skinner, *J. Organomet. Chem.* **259** (1983) 313; J. A. Martinho Simoes, J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.* **90** (1990) 629.  
17) R. E. Ireland, G. G. Brown, Jr., R. H. Stanford, Jr., T. C. McKenzie, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 51; T. H. Whitesides, J. P. Neilan, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 5811.  
18) K. E. Hine, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1702.  
19) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, Weinheim 1970.  
20) H. Alper, P. C. LePort, S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 7553; C. P. Casey, C. R. Cyr, *ibid.* **95** (1973) 2248.  
21) A. J. Pearson, M. Chandler, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 3933; A. J. Pearson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1980**, 400; A. J.

- Pearson, P. Ham, D. C. Rees, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 4637; A. J. Birch, A. J. Pearson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1976**, 954.
- <sup>22</sup> A. J. Pearson, C. W. Ong, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 3780.
- <sup>23</sup> Vgl. P. Barabotti, P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, F. Nuti, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2517; R. R. Schrock, P. R. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2389; M. L. H. Green, P. L. I. Nagy, *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 378.
- <sup>24</sup> Y. K. Chung, H. S. Choi, D. A. Sweigart, N. G. Connelly, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4245; Y. K. Chung, D. A. Sweigart, N. G. Connelly, J. B. Sheridan, *ibid.* **107** (1985) 2388.
- <sup>25</sup> R. Edwards, J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson, J. Lavis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2105.
- <sup>26</sup> A. J. Pearson, S. L. Kole, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4483; A. J. Pearson, M. P. Burello, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1332; A. J. Pearson, S. L. Kole, T. Ray, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6060.
- <sup>27</sup> R. Burton, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 594; Y. Shvo, E. Hazum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 829; H. J. Dauben, D. J. Bertelli, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 497; R. B. King, *Organometallic Synthesis*, Bd. I, S. 142, Academic Press, New York, London 1965; M. Brookhart, K. J. Karel, *J. Organomet. Chem.* **140** (1977) 203.
- <sup>28</sup> M. A. Hashmi, J. D. Munro, P. L. Pauson, J. M. Williamson, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 240.
- <sup>29</sup> R. Hoffmann, P. Hofmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 598; O. Eisenstein, W. M. Butler, A. J. Pearson, *Organometallics* **3** (1984) 1150; D. W. Clarck, M. Monshi, L. A. P. Kane-Maguire, *J. Organomet. Chem.* **107** (1976) C40; A. J. Birch, P. W. Westerman, A. J. Pearson, *Aust. J. Chem.* **29** (1976) 1671; A. I. Rezvukhin, V. N. Piottukh-Peletsii, R. N. Berezina, V. G. Shubin, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1973**, 694; G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 223; L. Salem, *ibid.* **90** (1968) 543 und 553.
- <sup>30</sup> L. A. P. Kane-Maguire, E. D. Honig, D. A. Sweigart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 345.
- <sup>31</sup> G. M. Williams, D. E. Rudisill, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3357; B. R. Reddy, J. S. McKennis, *J. Organomet. Chem.* **182** (1979) C61; J. E. Mahler, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 1511; J. E. Mahler, D. H. Gibson, R. Pettit, *ibid.* **85** (1963) 3959.
- <sup>32</sup> J. R. Blackborow, K. Hildenbrand, E. Koerner von Gustorf, A. Scrivanti, C. R. Eady, D. Ehntolt, C. Krüger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 16.
- <sup>33</sup> J. A. D. Jeffreys, Ch. Metters, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 729.
- <sup>34</sup> F. A. Cotton, M. D. LaPrade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 4626.
- <sup>35</sup> A. J. Deeming, S. S. Ullah, A. J. P. Domingos, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2093.
- <sup>36</sup> G. Schiavon, C. Paradisi, C. Boanini, *Inorg. Chim. Acta* **14** (1975) L5; G. Schiavon, C. Paradisi, *J. Organomet. Chem.* **210** (1981) 247; F. A. Cotton, A. J. Deeming, P. L. Josty, S. S. Ullah, A. J. P. Domingos, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 4624; J. Lewis, A. W. Parkins, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1150; N. Oshima, H. Suzuki, Y. Morooka, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 3407.
- <sup>37</sup> J. E. Arnett, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 2954.
- <sup>38</sup> H. Schmid, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* **109** (1976) 132.
- <sup>39</sup> A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4821.
- <sup>40</sup> M. Brookhart, E. R. Davis, D. L. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 7853.
- <sup>41</sup> R. Aumann, *Angew. Chem.* **85** (1973) 628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 574; J. D. Holme, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1963) 2531; für weitere Reaktionen siehe J. Lewis, G. M. Sheldrick, K. O. Karlin, A. V. Rivera, B. Johnson, P. Diversi, A. Charles, *J. Organomet. Chem.* **128** (1977) C31; B. F. G. Johnson, J. Lewis, G. L. P. Randall, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 422; N. G. Connelly, M. D. Kitchen, R. F. D. Stansfield, S. Whiting, P. Woodward, *J. Organomet. Chem.* **155** (1978) C34; N. G. Connelly, A. R. Lucy, R. M. Mills, M. W. Whiteley, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 161.
- <sup>42</sup> R. Aumann, *Chem. Ber.* **109** (1976) 168.
- <sup>43</sup> E. O. Fischer, G. E. Herberich, *Chem. Ber.* **94** (1961) 1517; **95** (1962) 2254; R. J. Angelici, E. O. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3733; M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3753; M. R. Churchill, R. Mason, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **279** (1964) 191; T. H. Whitesides, J. Shelly, *J. Organomet. Chem.* **92** (1975) 215; H. Brunner, *Angew. Chem.* **83** (1971) 274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 249; H. Brunner, M. Langer, *J. Organomet. Chem.* **87** (1975) 223; I. U. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2024.
- <sup>44</sup> B. F. G. Johnson, B. L. Haymore, J. R. Dilworth in *Comprehensive Coordination Chemistry* (G. Wilkinson, R. O. Gillard, J. A. McCleverty, Eds.), Bd. 2, S. 114, Pergamon Press, Oxford 1987; W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **383** (1990) 143.
- <sup>45</sup> H.-J. Müller, *Dissertation*, Universität München, 1988; vgl. H.-J. Müller, U. Nagel, W. Beck, *Organometallics* **6** (1987) 193.
- <sup>46</sup> A. N. Nesmyanov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, V. N. Khandozhko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **156** (2) (1964) 383; T. Blackmore, J. D. Cotton, M. I. Bruce, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2931; P. Johnston, C.-A. Dickson, A. J. Markwell, L. Denner, J. C. A. Boeyens, N. J. Coville, *Inorg. Chim. Acta* **144** (1988) 185; J. Breimair, M. Steimann, B. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.* **123** (1990) 7.
- <sup>47</sup> A. J. Birch, P. E. Cross, J. Lewis, D. A. White, S. B. Wild, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 332.
- <sup>48</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55376, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[157/91]