

Bis(cyclopentadienyl)methan-verbrückte Zweikernkomplexe, V^[1]

Heteronukleare Co/Rh-, Co/Ir-, Rh/Ir- und Ti/Ir-Komplexe mit dem Bis(cyclopentadienyl)methan-Dianion als Brückenliganden[☆]

Helmut Werner*, Dirk Schneider und Michael Schulz

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, W-8700 Würzburg

Eingegangen am 6. November 1991

Key Words: Cyclopentadienyl anion, substituted / Cobalt complexes / Rhodium complexes / Iridium complexes / Bis(cyclopentadienyl)methane dianion as bridging ligand

Bis(cyclopentadienyl)methane-bridged Dinuclear Complexes, V^[1]. – Heteronuclear Co/Rh-, Co/Ir-, Rh/Ir-, and Ti/Ir Complexes with the Bis(cyclopentadienyl)methane Dianion as Bridging Ligand^{*}

The lithium and sodium salts of the $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4]^-$ anion, **1** and **2**, react with $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{I}]$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, and $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_n$ to give predominantly the mononuclear complexes $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{M}(\text{CO})_2]$ (**3**, **5**, **7**) together with small amounts of the dinuclear compounds $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{M}(\text{CO})_2]_2$ (**4**, **6**, **8**). The ¹H- and ¹³C-NMR spectra of **3**, **5**, and **7** prove that the $\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5$ substituent is linked to the π -bonded ring in two isomeric forms. Metalation of **5** and **7** with *n*BuLi affords the lithiated

derivatives **9** and **10** from which on reaction with $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{I}]$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, and $[\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3]$ the heteronuclear complexes $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{M}(\text{CO})_2][\text{M}'(\text{CO})_2]$ (**11–13**) and $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Ir}(\text{CO})_2][\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_2]$ (**17**) are obtained. Photolysis of **11** and **12** leads almost quantitatively to the formation of the CO-bridged compounds $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{M}(\text{CO})(\mu\text{-CO})\text{M}'(\text{CO})]$ (**14**, **15**). According to an X-ray crystal structure analysis the Co/Rh complex **14** is isostructural to $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})]$ (**16**).

Seit der Darstellung des ersten Übergangsmetallkomplexes mit einer heteronuklearen Metall-Metall-Bindung^[2] finden Verbindungen dieses Typs zunehmendes Interesse^[3]. Wir haben uns im Rahmen unserer Arbeiten zur Chemie von Zweikernkomplexen mit dem Dianion des Bis(cyclopentadienyl)methans als Brückenliganden zum Ziel gesetzt, neben den Dicobalt-^[4], Dirhodium-^[4,5] und Diiridium-Verbindungen^[1] auch entsprechende „gemischte“ Vertreter zu synthetisieren und ihr Verhalten mit denjenigen der „reinen“ M₂-Komplexe zu vergleichen. Der Syntheseweg ist nicht trivial. Versucht man, ein Zielmolekül mit einer M–M'-Bindung durch Reaktion von Li₂[CH₂(C₅H₄)₂] oder Na₂[CH₂(C₅H₄)₂] mit äquimolaren Mengen [MXL_m] und [M'X'L_n] (X = Halogen) darzustellen, so resultiert ein Produktgemisch der strukturanalogen M₂-, MM'- und M'₂-Verbindungen, das – wenn überhaupt – nur sehr schwierig zu trennen ist.

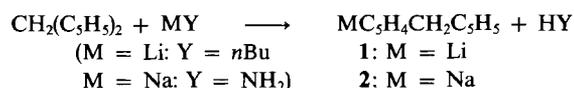
Zur Vermeidung dieses Dilemmas können zwei ganz unterschiedliche Synthesestrategien dienen. Härter und Mitarbeiter^[6] haben kürzlich einige Vertreter des Typs $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{ML}_m][\text{M}'\text{L}'_n]$ (ohne Metall-Metall-Bindung) hergestellt und dabei eine Methode benutzt, die von Müller-Westerhoff et al.^[7] für heterodinukleare [1,1]Metallophenane entwickelt wurde. Voraussetzung dabei ist, daß ein lithierbares Cyclopentadienylmetall-Derivat zur Verfügung steht, das mit (Dimethylamino)fulvenen oder -1*H*-indenen unter Knüpfung einer C–C-Bindung und Verbrückung der beiden Fünfringe reagiert.

Ein zweites Verfahren wurde von uns ausgearbeitet. Wir konnten zeigen, daß durch gezielte einmalige Metallierung

von Bis(cyclopentadienyl)methan die Lithium- und Natrium-Salze **1** und **2** zugänglich sind und aus diesen einkernige Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{MLL}']$ (M = Co, Rh, Ir) erhalten werden können^[8]. In der vorliegenden Arbeit zeigen wir, daß diese Methode auch auf Metallcarbonylverbindungen angewendet werden kann und ausgehend von den Primärprodukten $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{M}(\text{CO})_2]$ (M = Co, Rh, Ir) heteronukleare Zweikernkomplexe ohne und mit Metall-Metall-Bindung hergestellt werden können.

Synthese der Einkern- und Zweikernkomplexe

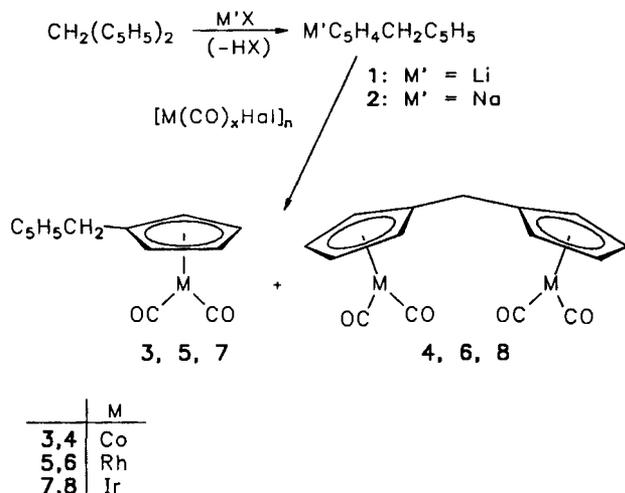
Die Umwandlung von $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in die Lithium- und Natrium-Salze **1** und **2** gelingt, wenn das Metallierungsmittel *n*BuLi bzw. NaNH₂ im Unterschuß eingesetzt und bei tiefen Temperaturen (THF, –78°C) gearbeitet wird. Bei der Herstellung von **2** hat sich ein Behandeln des Reaktionsgemisches im Ultraschallbad bewährt. Die Verbindungen **1** und **2**, hellgelbe Feststoffe, werden vorteilhaft nach Entfernen des Kältebades direkt mit den ausgewählten Reaktionspartnern umgesetzt.



Der Cobaltdicarbonyl-Komplex **3** (Schema 1) ist durch Einwirkung von **1** auf $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{I}]$ erhältlich. Neben **3** entsteht in geringen Mengen auch die bekannte Zweikernverbindung **4**, die erstmals von Bergman et al. aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

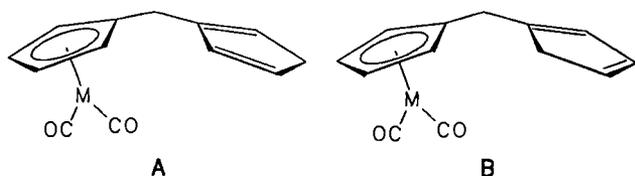
und $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (Molverhältnis ca. 1:1) synthetisiert wurde^[9]. Wir haben gefunden (siehe Experimententeil), daß sich auch bei der Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit einem ca. 3fachen Überschuß an Bis(cyclopentadienyl)methan **4** und nicht **3** bildet.

Schema 1



Die zu **3** homologe Rhodiumverbindung **5** wird bei der Umsetzung sowohl von **1** als auch von **2** mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ in guten Ausbeuten (55–65%) erhalten; bei Verwendung von **1** (THF, -78°C , Molverhältnis 1: $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2 = 2.2:1$) entsteht als Nebenprodukt der Zweikernkomplex **6**, der bereits von uns^[5a] und Bitterwolf^[10] beschrieben, aber nicht in reiner Form isoliert worden war. **5** und **6** sind orangefelbe bzw. gelbe, bei Raumtemperatur ölige Verbindungen, die ziemlich oxidationsempfindlich sind und sehr ähnliche Lösungseigenschaften besitzen. Entsprechendes gilt auch für die ein- und zweikernigen Iridiumdicarbonyl-Komplexe **7** und **8**, die aus **1** oder **2** und $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_n$ zugänglich sind. Für **8** existiert eine Synthesevorschrift, bei der $[\text{Ir}(\text{CO})_2(p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)\text{Cl}]$ als Ausgangssubstanz verwendet wird^[11].

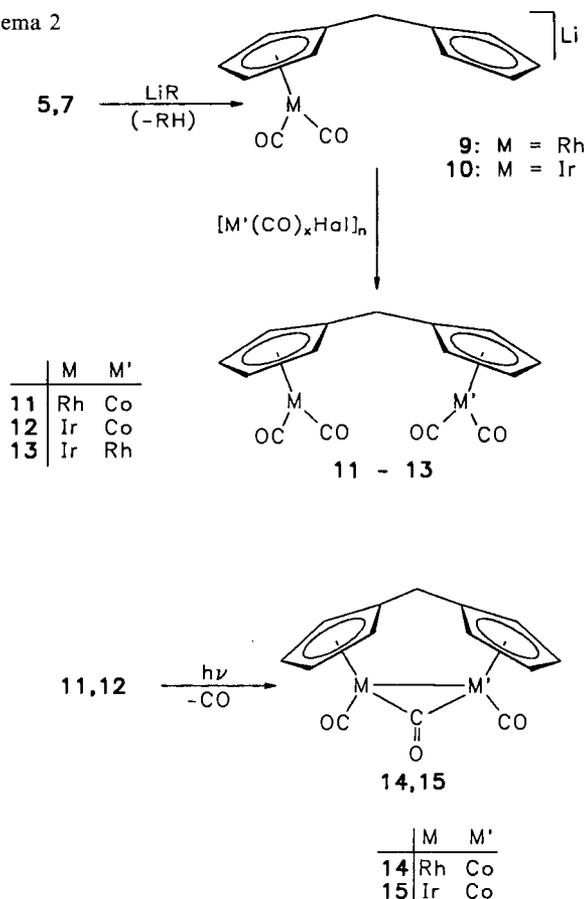
Wie die NMR-Spektren der Einkernverbindungen **3**, **5** und **7** zeigen, liegen in jedem Fall zwei Isomere **A** und **B** im Verhältnis 50:50 vor. Man findet z.B. in den ^1H -NMR-Spektren für die Protonen 2-H und 5-H der C_5H_4 -Einheit zwei Signale, die um ca. 0.05 ppm getrennt sind. Noch deutlicher ist die Situation in den ^{13}C -NMR-Spektren, wo nicht nur für jedes der fünf Kohlenstoffatome des nicht-kordinierten Fünfrings ein doppelter Signalsatz auftritt, sondern sogar für das Brücken- CH_2 - und das *ipso*-C-Atom des π -gebundenen Cyclopentadienylliganden zwei Resonanzen beobachtet werden.



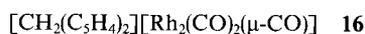
Die Umsetzung der Verbindungen **5** und **7** mit *n*BuLi oder *t*BuLi führt zu einer Lithiierung des Diensystems und zur Bildung der Komplexe **9** und **10**, die nahezu quantitativ als gelbe, sehr luftempfindliche Feststoffe anfallen. Da sie sich selbst bei -78°C langsam zersetzen, empfiehlt es sich, sie sofort weiterzuverwenden.

Mit $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{I}]$ reagiert **9** in mäßiger Ausbeute (37%) zu dem heteronuklearen Co/Rh-Komplex **11** (Schema 2). Dieser ist auch aus **5** und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ erhältlich, wobei die Ausbeute allerdings geringer (20%) ist. Die zu **11** analogen Co/Ir- und Rh/Ir-Verbindungen **12** und **13** werden aus $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{I}]$ bzw. $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ und **10** synthetisiert. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Zweikernkomplexe **11**–**13** sind erwartungsgemäß einfacher strukturiert als die der einkernigen Verbindungen **3**, **5**, **7** und bestätigen das Vorliegen von zwei koordinierten Fünfringliganden.

Schema 2



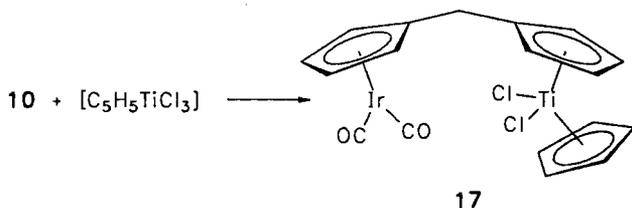
Während sich der CO-verbrückte Dirhodium-Komplex $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})]$ (**16**) bei der Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ mit $\text{Li}_2[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]$ (über **6** als Zwischenstufe) bereits bei Raumtemperatur bildet^[5a], gelingt die Überführung von **11** und **12** in die um eine CO-Gruppe ärmeren Verbindungen **14** und **15** auf *thermischem* Wege nicht. Beim Erwärmen einer Hexan-Lösung von **11** auf 50°C wird selbst nach 15stündigem Rühren das Ausgangsmaterial nahezu vollständig zurückerhalten.



Im Gegensatz dazu ist die *photochemische* Umwandlung von **11** in **14** und von **12** in **15** problemlos möglich (Schema 2). Die Ausbeute beträgt in beiden Fällen 90%. Die IR-Spektren der tiefarbigten, im Unterschied zu **11** und **12** nur wenig luftempfindlichen Komplexe **14** und **15** zeigen neben CO-Valenzschwingungen bei 1950–2035 cm^{-1} jeweils eine Bande bei 1812 (**14**) bzw. 1794 cm^{-1} (**15**), die der CO-Brücke zugeordnet wird. In sehr ähnlicher Lage (bei 1810 cm^{-1}) beobachtet man auch eine IR-Schwingung im Spektrum des bei der Photolyse von **13** in Hexan erhaltenen Produktgemisches, doch sind alle Versuche, die hierzu gehörende und in Analogie zu **14** und **15** erwartete Verbindung $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Rh}(\text{CO})(\mu\text{-CO})\text{Ir}(\text{CO})]$ zu isolieren, bisher erfolglos geblieben.

Um zu testen, inwieweit sich die lithiierten Derivate **9** und **10** auch zur Synthese anderer heteronuklearer Zweikernkomplexe eignen, wurde **10** mit $[\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3]$ (in THF) umgesetzt. Es resultiert nach eintägigem Rühren bei Raumtemperatur, wiederum fast quantitativ, die Ti/Ir-Verbindung **17**, die als rotes, luftstabiles Kristallpulver isoliert wird. An der in Schema 3 angegebenen Struktur besteht aufgrund der IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten kein Zweifel.

Schema 3

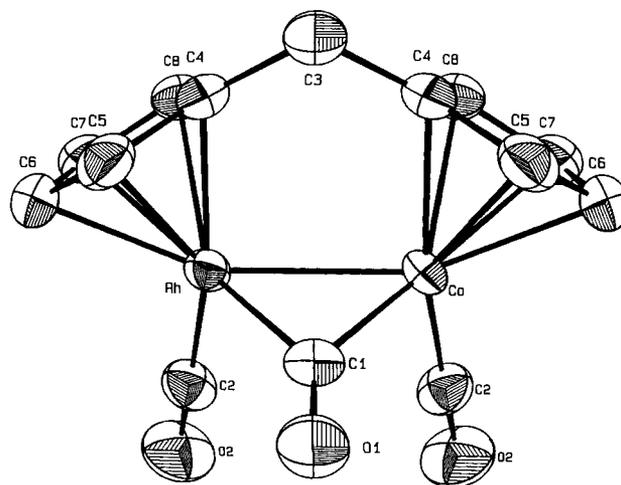


Molekülstruktur von **14**

In Abb. 1 ist das Molekülmodell von **14** dargestellt. Der Cobalt-Rhodium-Zweikernkomplex ist isostrukturell zu **16** und besitzt ebenso wie diese Verbindung eine kristallographische Spiegelebene, die durch die Atome O1, C1 und C3 geht und eine 1:1-Fehlordnung der Cobalt- und Rhodiumatome zur Folge hat. Die Metall-Metall-Bindung in **14** ist aufgrund des kleineren Atomradius von Co im Vergleich zu Rh mit 2.5323(4) Å um 0.12 Å kürzer als in **16**, wobei die Differenz recht genau dem Unterschied der kovalenten Radien der beiden Metallatome entspricht^[12]. Auch die Bindungslängen von den Metall- zu den Ring-C- und den Carbonyl-C-Atomen, die als gemittelte Co–C- und Rh–C-Abstände zu verstehen sind, sind gegenüber **16** um ca. 0.07 Å verkürzt. Zum Vergleich sind in Tab. 1 die Strukturdaten von **14** denen von **16** gegenübergestellt.

Schlußbemerkung

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß die bei Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen aus $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ bzw. $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_n$ und **1**, **2** erhältlichen Einkernkomplexe **5** und **7** nach Metallierung mit RLi und nochmaliger Umsetzung mit einer Carbonylhalogeno-Verbindung einen Weg zu heteronuklearen Zweikernkomplexen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{M}(\text{CO})_2][\text{M}'(\text{CO})_2]$ (**11**–**13**) er-

Abb. 1. ORTEP-Diagramm von **14**

Tab. 1. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von **14** und zum Vergleich von **16**^[5a] [Cp = Ringmitte des Cyclopentadienylliganden; für **14**: M = Co/Rh; für **16**: M = Rh]

	14	16	14	16
M - M	2.5323(4)	2.650(1)	C4 - C8	1.420(5)
M - C1	1.943(3)	2.010(5)	C5 - C6	1.388(5)
M - C2	1.775(4)	1.844(5)	C6 - C7	1.442(5)
M - C4	2.170(3)	2.244(4)	C7 - C8	1.397(4)
M - C5	2.189(3)	2.304(4)		
M - C6	2.181(3)	2.266(4)	Cp - M - M	122.1(1)
M - C7	2.186(3)	2.253(4)	Cp - M - C1	130.1(1)
M - C8	2.206(3)	2.275(4)	Cp - M - C2	134.3(1)
M - Cp	1.826(1)	1.918	C2 - M - M	100.0(1)
O1 - C1	1.160(5)	1.172(8)	C1 - M - C2	89.7(2)
O2 - C2	1.135(4)	1.151(6)	M - C1 - M	81.3(2)
C3 - C4	1.517(4)	1.508(6)	M - C1 - O1	139.2(1)
C4 - C5	1.424(4)	1.444(6)	C4 - C3 - C4*	110.8(3)
				112.3(4)

öffnen. UV-Bestrahlung von **11**, **12** führt zu einer CO-Abspaltung, wobei sich die CO-verbrückten Verbindungen **14**, **15** bilden. In ihnen liegt im Gegensatz zu **11**–**13** eine Metall-Metall-Bindung vor. Das für weitergehende Untersuchungen nutzbare Synthesepotential von $[(\text{LiC}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{M}(\text{CO})_2]$ (**9**, **10**) deutet sich in der Reaktion von **10** mit $[\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3]$ an, die praktisch quantitativ den Ti/Ir-Zweikernkomplex **17** liefert.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Unser Dank richtet sich außerdem an Frau *U. Neumann* und Herrn *C. P. Kneis* für die Durchführung von Elementaranalysen und an die *Degussa AG* für wertvolle Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ^[13], $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{I}]$ ^[14], $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ^[15], $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_n$ ^[16] und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3]$ ^[17] wurden nach Literaturangabe hergestellt.

1. *Darstellung von $\text{LiC}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5$ (**1**):* Eine Lösung von 405 mg (2.81 mmol) $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in 10 ml THF wird bei -78°C unter Rühren tropfenweise mit 0.8 ml (1.6 mmol) einer 2 M Lösung von *n*BuLi

in Hexan versetzt. Nach Entfernen des Kältebades wird das Reaktionsgemisch 20 min bei Raumtemp. gerührt, wobei 1 als hellgelber, fein verteilter Niederschlag ausfällt. Diese Suspension wird sofort für weitere Umsetzungen verwendet.

2. *Darstellung von $\text{NaC}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5$ (2)*: Eine Suspension von 40 mg (1.0 mmol) NaNH_2 in 7 ml THF wird bei -78°C unter Rühren mit einer Lösung von 288 mg (2.0 mmol) $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in 5 ml THF versetzt. Nach Behandeln mit Ultraschall (ca. 30 min; es darf kein Bodensatz mehr aus noch vorhandenem NaNH_2 zu erkennen sein) wird die Reaktionslösung erneut auf -78°C gekühlt und das entstandene NH_3 durch mehrmaliges Anlegen eines schwachen Vakuums aus dem Reaktionsgefäß entfernt. Die die Verbindung 2 als hellgelben, fein verteilten Niederschlag enthaltende Suspension wird ohne Aufarbeitung für weitere Umsetzungen eingesetzt.

3. *Darstellung von $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Co}(\text{CO})_2]$ (3)*: Eine Suspension von 750 mg (5.0 mmol) 1 in 15 ml THF wird bei -78°C mit einer frisch bereiteten Lösung von 1.48 g (4.97 mmol) $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{I}]$ in 30 ml Ether versetzt. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemp. gerührt, das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand dreimal mit je 15 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten, rötlich-braun gefärbten Extrakte werden bis zur Trockne eingeeengt, der Rückstand wird in wenig Hexan gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe III, Säulenhöhe 12 cm) mit Hexan als Laufmittel chromatographiert. Es werden zwei Fraktionen erhalten, von denen die erste die Zielverbindung 3 enthält. Nach Wiederholung der chromatographischen Reinigung isoliert man ein rotes, oxidationsempfindliches Öl. Die zweite Fraktion enthält die bereits bekannte Zweikernverbindung $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Co}(\text{CO})_2]$ (4)^[9]. Ausb. 340 mg 3 (27%). — MS (70 eV): m/z (%) = 258 (0.3) $[\text{M}^+]$, 230 (3) $[\text{M}^+ - \text{CO}]$, 202 (100) $[\text{M}^+ - 2 \text{CO}]$, 59 (33) $[\text{Co}^+]$. — IR (Hexan): $\nu(\text{CO}) = 2030, 1965 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 6.39, 6.33, 6.27, 6.16, 6.04$ und 5.86 (jeweils s, br, olefinische H-Atome von C_5H_5 , Verhältnis der Isomeren A und B ca. 50:50), 4.59 und 4.54 (jeweils s, br, 2H, 2- und 5-H von C_5H_4 der Isomere A und B), 4.37 (s, br, 2H, 3- und 4-H von C_5H_4), 3.01 und 2.97 (jeweils s, br, 2H, CH_2 -Brücke), 2.70 und 2.66 (jeweils s, br, 2H, CH_2 von C_5H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50.3 MHz): $\delta = 146.47$ und 144.67 (jeweils s, *ipso*-C von C_5H_5 der Isomere A und B), $134.48, 134.09, 132.41, 131.57$ und 128.73 (jeweils s, sp^2 -C von C_5H_5 der Isomere A und B, ein Signal von C_6D_6 verdeckt), 105.96 und 105.65 (jeweils s, *ipso*-C von C_5H_4 der Isomere A und B), 85.54 und 85.48 (jeweils s, C-2 und -5 von C_5H_4 der Isomere A und B), 83.10 (s, C-3 und -4 von C_5H_4), 43.40 und 41.35 (jeweils s, CH_2 von C_5H_5 der Isomere A und B), 29.76 und 28.99 (jeweils s, CH_2 -Brücke der Isomere A und B); Signale von CO nicht lokalisierbar.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{CoO}_2$ (258.2) Ber. C 60.48 H 4.29 Gef. C 61.15 H 4.46

4. *Versuch der Darstellung von 3 aus $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ und $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$* : Eine Lösung von 2.31 g (16.0 mmol) $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in 50 ml CH_2Cl_2 wird mit 2.05 g (6.0 mmol) $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ versetzt und 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand dreimal mit je 15 ml Hexan extrahiert, und die vereinigten Extrakte werden i. Vak. eingeeengt. Das Konzentrat wird an Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe III, Säulenhöhe 15 cm) mit Hexan chromatographiert. Es wird eine rotbraune Fraktion erhalten, in der nach Entfernen des Solvens i. Vak. der Komplex 4 identifiziert wird. Die Verbindung 3 kann nur in Spuren nachgewiesen werden.

5. *Darstellung von $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})_2]$ (5) und $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Rh}(\text{CO})_2]$ (6)*

a) Eine Suspension von 332 mg (2.0 mmol) 2, hergestellt aus 40 mg (2.0 mmol) NaNH_2 und 577 mg (4.0 mmol) $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in

5 ml THF, wird bei -78°C unter Rühren mit einer Lösung von 330 mg (0.85 mmol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ in 15 ml THF versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemp. 3 h gerührt. Danach wird das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand dreimal mit je 10 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden zur Trockne gebracht, und der Rückstand wird in möglichst wenig Hexan gelöst. Nach Chromatographie an Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 10 cm) mit Hexan als Laufmittel erhält man ein hellgelbes Eluat, welches nach Einengen i. Vak. ein oxidationsempfindliches, orangefarbenes Öl liefert; Ausb. 288 mg (56%).

b) Eine Suspension von 240 mg (1.60 mmol) 1 in 10 ml THF wird bei -78°C mit einer Lösung von 300 mg (0.77 mmol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ in 15 ml THF versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdestillieren des Solvens i. Vak. wird der Rückstand dreimal mit je 5 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden i. Vak. eingeeengt, und der Rückstand wird in 1 ml Hexan gelöst. Die Lösung wird an Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe III, Säulenhöhe 10 cm) mit Hexan als Laufmittel chromatographiert. Es werden zwei gelbe Fraktionen erhalten, die beide nochmals chromatographiert werden (Al_2O_3 , neutral, Akt.-Stufe V, Laufmittel Hexan). Die erste Fraktion enthält Verbindung 5, die als gelbes Öl isoliert wird. Die zweite Fraktion liefert nach Einengen des Eluats ebenfalls ein gelbes, oxidationsempfindliches Öl, welches als bereits als braunes (nicht analysenreines) Öl beschriebene Zweikernkomplex 6^[10] identifiziert wird. Ausb. 300 mg 5 (64%) und 60 mg 6 (17%).

5: IR (Hexan): $\nu(\text{CO}) = 2043, 1978 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 6.41, 6.33, 6.25, 6.14, 6.03$ und 5.84 (jeweils m, olefinische H-Atome von C_5H_5 , Verhältnis der Isomeren A und B ca. 50:50), 5.03 und 4.97 (jeweils vt, $N = 4.0$ Hz, 2H, 2- und 5-H von C_5H_4 der Isomere A und B), 4.81 (m, 2H, 3- und 4-H von C_5H_4), 3.08 [d, $J(\text{RhH}) = 1.1$ Hz] und 3.05 (s, br, 2H, CH_2 -Brücke), 2.87 (m, 2H, CH_2 von C_5H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50.3 MHz): $\delta = 192.83$ und 192.81 [jeweils d, $J(\text{RhC}) = 82$ Hz, CO], 147.23 und 145.45 (jeweils s, *ipso*-C von C_5H_5 der Isomere A und B), $133.52, 133.07, 132.42, 131.55, 128.62$ und 127.90 (jeweils s, sp^2 -C von C_5H_5 der Isomere A und B), 110.88 [d, $J(\text{RhC}) = 3.8$ Hz] und 110.74 [d, $J(\text{RhC}) = 2.3$ Hz, *ipso*-C von C_5H_4 der Isomere A und B], 88.96 [d, $J(\text{RhC}) = 3.6$ Hz] und 88.84 [d, $J(\text{RhC}) = 3.9$ Hz, C-2 und -5 von C_5H_4 der Isomere A und B], 86.10 [m, C-3 und -4 von C_5H_4], 43.31 und 41.33 (jeweils s, CH_2 von C_5H_5 der Isomere A und B), 29.84 und 29.04 (jeweils s, CH_2 -Brücke der Isomere A und B).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Rh}$ (302.1) Ber. C 51.68 H 3.67 Gef. C 51.40 H 3.50

6: IR (Hexan): $\nu(\text{CO}) = 2030, 1965 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 4.91$ (vt, $N = 4.2$ Hz, 4H, 2- und 5-H von C_5H_4), 4.77 (vt, $N = 4.3$ Hz, 4H, 3- und 4-H von C_5H_4), 2.74 (s, 2H, CH_2).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Rh}_2$ (460.1) Ber. C 39.16 H 2.19
Gef. C 38.81 H 1.94

6. *Darstellung von $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ir}(\text{CO})_2]$ (7) und $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Ir}(\text{CO})_2]$ (8)*

a) Eine Suspension von 180 mg (1.20 mmol) 1 in 10 ml THF wird bei -78°C unter Rühren mit einer Suspension von 285 mg (0.91 mmol, berechnet für $n = 1$) $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_n$ in 15 ml THF versetzt. Nach Entfernen des Kältebades wird 2 h bei Raumtemp. gerührt, das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand dreimal mit je 10 ml Hexan extrahiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie für 5, 6 beschrieben. Man isoliert sowohl 7 als auch den schon vorher beschriebenen Zweikernkomplex 8^[11] als hellgelbes, oxidationsempfindliches Öl. Ausb. 160 mg 7 (45%), 50 mg 8 (17%).

b) Analog wie für 5, 6 unter a) beschrieben ausgehend von 266 mg (1.60 mmol) 2 in 15 ml THF und einer Suspension von 273 mg (0.88 mmol, berechnet für $n = 1$) $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_n$ in 15 ml THF. Man erhält ausschließlich 7 als hellgelbes Öl; Ausb. 96 mg (24%). — IR (He-

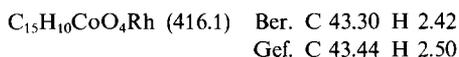
xan): $\nu(\text{CO}) = 2035, 1965 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 6.40, 6.32, 6.23, 6.14, 5.99$ und 5.81 (jeweils m, olefinische H-Atome von C_5H_5 , Verhältnis der Isomere A und B ca. 50:50), 4.88 und 4.82 (jeweils vt, $N = 4.1$ Hz, 2H, 2- und 5-H von C_5H_4 der Isomere A und B), 4.66 (m, 2H, 3- und 4-H von C_5H_4), 3.08 und 3.03 (jeweils s, 2H, CH_2 -Brücke), 2.68 (m, 2H, CH_2 von C_5H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50.3 MHz): $\delta = 174.43$ (s, CO), 146.74 und 145.01 (jeweils s, ipso-C von C_5H_5 der Isomere A und B), $134.36, 134.17, 132.35, 131.76, 128.89$ und 128.24 (jeweils s, sp^2 -C von C_5H_5 der Isomere A und B), 106.77 und 106.57 (jeweils s, ipso-C von C_5H_4 der Isomere A und B), 84.55 und 84.49 (jeweils s, C-2 und -5 von C_5H_4 der Isomere A und B), 82.28 (s, C-3 und -4 von C_5H_4), 43.31 und 41.34 (jeweils s, CH_2 von C_5H_5 der Isomere A und B), 29.24 und 28.49 (jeweils s, CH_2 -Brücke der Isomere A und B).

7. Darstellung von $[(\text{LiC}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})_2]$ (**9**) und $[(\text{LiC}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ir}(\text{CO})_2]$ (**10**): Eine Lösung von 0.30 mmol **5** bzw. **7** in 15 ml Ether wird bei -78°C unter Rühren tropfenweise mit 0.2 ml (0.40 mmol) einer 2 M Lösung von $n\text{BuLi}$ oder $t\text{BuLi}$ in Hexan versetzt und in 30 min auf Raumtemp. erwärmt. Nach Abdestillieren des Solvens wird der Rückstand solange mit je 4 ml Pentan gewaschen, bis die überstehende Waschlösung farblos bleibt. Nach Trocknen i. Vak. lassen sich die Verbindungen **9** und **10** in fast quantitativer Ausbeute als gelbe, extrem oxidationsempfindliche, pulverartige Feststoffe isolieren. Sollte nach Abdestillieren des Ethers ein öliges Produkt anfallen, so wird dieses in 8 ml Pentan suspendiert, die Suspension auf -78°C gekühlt und unter Erwärmen auf Raumtemp. 10 – 20 min mit Ultraschall behandelt. Da selbst während der Lagerung bei -78°C Zersetzung eintritt, werden **9** und **10** sofort für weitere Umsetzungen eingesetzt.

8. Darstellung von $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Co}(\text{CO})_2][\text{Rh}(\text{CO})_2]$ (**11**)

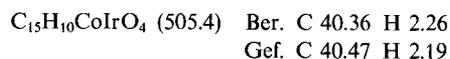
a) Eine Lösung von 142 mg (0.46 mmol) **9** in 15 ml THF wird bei -78°C mit einer frisch bereiteten Lösung von 241 mg (0.81 mmol) $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{I}]$ in 15 ml Ether versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemp. 3 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand dreimal mit je 10 ml Ether extrahiert, und die vereinigten, rotbraun gefärbten Extrakte werden bis zur Trockne eingengt. Erneutes Lösen des verbleibenden Öls in 1 ml Hexan und Chromatographie der Lösung an Al_2O_3 (neutral, Akt-Stufe III, Säulenhöhe 10 cm) mit Hexan/Toluol ($10:1$) als Laufmittel liefert eine braune Zone, die einer zweiten chromatographischen Reinigung unterzogen wird. Nach Einengen des Eluats i. Vak. wird ein rotbraunes, leicht oxidationsempfindliches Kristallpulver isoliert; Ausb. 70 mg (37%).

b) Eine Lösung von 230 mg (0.76 mmol) **5** in 40 ml CH_2Cl_2 wird mit 130 mg $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ versetzt und 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Solvens abdestilliert und der Rückstand dreimal mit je 10 ml Hexan extrahiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter a) beschrieben. Ausb. 64 mg (20%). — IR (Hexan): $\nu(\text{CO}) = 2043, 2023, 1980, 1964 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 60 MHz): $\delta = 4.91$ (m, 2H, C_5H_4), 4.80 (m, 2H, C_5H_4), 4.50 (vt, $N = 4.1$ Hz, 2H, C_5H_4), 4.35 (vt, $N = 4.1$ Hz, 2H, C_5H_4), 2.72 (s, 2H, CH_2 -Brücke).



9. Darstellung von $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Co}(\text{CO})_2][\text{Ir}(\text{CO})_2]$ (**12**): Eine Lösung von 143 mg (0.36 mmol) **10** in 10 ml THF wird bei -78°C mit einer frisch bereiteten Lösung von 209 mg (0.70 mmol) $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{I}]$ in 10 ml Ether versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemp. 2 h gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **11** unter a) beschrieben. Man erhält ein gelbes, nur mäßig luftempfindliches Öl; Ausb. 80 mg (44%). — IR (Hexan): $\nu(\text{CO}) = 2024, 2020, 1955 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 4.75$ (vt, $N = 4.1$ Hz, 2H,

C_5H_4), 4.65 (vt, $N = 4.2$ Hz, 2H, C_5H_4), 4.44 (vt, $N = 4.3$ Hz, 2H, C_5H_4), 4.31 (vt, $N = 4.3$ Hz, 2H, C_5H_4), 2.65 (s, 2H, CH_2 -Brücke). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50.3 MHz): $\delta = 173.91$ (s, Ir-CO), 106.41 und 105.20 (jeweils s, ipso-C von C_5H_4), $85.18, 84.04, 83.46$ und 82.58 (jeweils s, C-2 bis -5 von C_5H_4), 26.85 (s, CH_2 -Brücke), Signal von Co-CO nicht lokalisierbar.



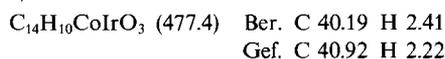
10. Darstellung von $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Rh}(\text{CO})_2][\text{Ir}(\text{CO})_2]$ (**13**)

a) Eine Lösung von 103 mg (0.26 mmol) **10** in 5 ml THF wird bei -78°C mit einer Lösung von 58 mg (0.15 mmol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ in 10 ml THF versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemp. 2 h gerührt. Abdestillieren des Solvens und dreimalige Extraktion des Rückstandes mit je 5 ml Toluol liefert einen hellbraunen Extrakt, der wie für **11** unter a) beschrieben aufgearbeitet wird (bei Chromatographie Laufmittel Toluol). Es werden zwei Fraktionen eluiert, von denen die erste die Verbindung **7** und die zweite den Komplex **13** enthält. Aus der zweiten Fraktion erhält man nach Entfernen des Solvens i. Vak. ein hellgelbes, oxidationsempfindliches Öl, Ausb. 34 mg (24%).

b) Eine Lösung von 160 mg (0.53 mmol) **5** in 10 ml THF wird bei -78°C mit einer Lösung von 86 mg (0.53 mmol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 5 ml THF versetzt. Anschließend wird 20 min bei 0°C gerührt, erneut auf -78°C gekühlt und eine Lösung von 164 mg (0.53 mmol) $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_n$ in 10 ml THF zugesetzt. Nach 30 min Rühren bei 0°C und 3 h bei Raumtemp. wird das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand dreimal mit je 5 ml Toluol extrahiert. Einengen des Extraktes und Chromatographie des verbleibenden Öls an Al_2O_3 (neutral, Akt-Stufe IV, Säulenhöhe 15 cm) mit Toluol als Laufmittel liefert ein gelbes Eluat, welches nach Einengen einer zweiten chromatographischen Reinigung unterworfen wird. Ausb. 49 mg (17%). — IR (Hexan): $\nu(\text{CO}) = 2033, 2027, 1980, 1966 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): $\delta = 5.54$ (m, 4H, C_5H_4), 5.41 (m, 4H, C_5H_4), 3.46 (s, 2H, CH_2 -Brücke).

11. Darstellung von $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Co}(\text{CO})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{CO})]$ (**14**): Eine Lösung von 50 mg (0.12 mmol) **11** in 15 ml Hexan wird 18 h mit einer Quecksilberdampflampe (250 W) bestrahlt. Anschließend wird das Solvens abdestilliert und der Rückstand zweimal mit je 5 ml Toluol extrahiert. Nach Einengen des Extraktes auf ca. 1 ml wird das Konzentrat mit 8 ml Pentan überschichtet. Im Laufe mehrerer Tage scheiden sich grünblaue, luftstabile Kristalle ab, die abfiltriert und mehrmals mit Pentan gewaschen werden; Ausb. 42 mg (90%). — IR (Hexan): $\nu(\text{CO}) = 2037, 2010, 1963, 1812 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 60 MHz): $\delta = 5.20, 4.95, 4.67$ und 4.46 (jeweils m, jeweils 2H, C_5H_4), 2.61 (s, 2H, CH_2 -Brücke).

12. Darstellung von $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Co}(\text{CO})(\mu\text{-CO})\text{Ir}(\text{CO})]$ (**15**): Eine Lösung von 60 mg (0.12 mmol) **12** in 15 ml Hexan wird 24 h mit einer Quecksilberdampflampe (250 W) bestrahlt. Anschließend wird das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand dreimal mit je 5 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden bis zur Trockne eingengt, der verbleibende Feststoff wird mehrmals mit Hexan gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet. Man erhält ein braunes, kurzzeitig luftstabiles Pulver, Ausb. 53 mg (92%). — IR (Toluol): $\nu(\text{CO}) = 2018, 2004, 1954, 1794 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 60 MHz): $\delta = 4.81$ (m, 8H, C_5H_4), 2.71 (s, 2H, CH_2 -Brücke).

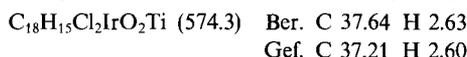


13. Darstellung von $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Ir}(\text{CO})_2][\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_2]$ (**17**): Eine Lösung von 50 mg (0.13 mmol) **10** in 15 ml THF wird bei -78°C mit einer Lösung von 27 mg (0.13 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3$ in

Tab. 2. Atomparameter für **14**. Die Temperaturfaktoren der anisotrop verfeinerten Atome sind in Form des isotropen äquivalenten Temperaturfaktors B_{eq} angegeben $B_{\text{eq}} = (4/3) \cdot [a^2 \cdot \beta(1,1) + b^2 \cdot \beta(2,2) + c^2 \cdot \beta(3,3) + ab(\cos\gamma) \cdot \beta(1,2) + ac(\cos\beta) \cdot \beta(1,3) + bc(\cos\alpha) \cdot \beta(2,3)]$

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{eq}
Rh	0.57997(3)	0.65767(3)	0.18834(5)	2.550(6)
Co	0.580	0.842	0.188	2.35(1)
O1	0.4298(2)	0.750	-0.0416(7)	4.55(8)
O2	0.4441(2)	0.6197(2)	0.5177(5)	6.06(7)
C1	0.4977(3)	0.750	0.0534(8)	2.92(8)
C2	0.4976(2)	0.6351(3)	0.3907(6)	3.64(7)
C3	0.7251(3)	0.750	-0.1441(8)	4.2(1)
C4	0.6977(2)	0.6590(2)	-0.0218(5)	3.01(5)
C5	0.6358(2)	0.5870(2)	-0.0983(6)	3.48(6)
C6	0.6237(2)	0.5171(2)	0.0606(7)	3.77(7)
C7	0.6810(2)	0.5431(2)	0.2397(7)	3.74(7)
C8	0.7274(2)	0.6284(2)	0.1845(6)	3.32(6)

10 ml THF versetzt und 1 h bei 0°C sowie 24 h bei Raumtemp. gerührt. Während dieser Zeit ändert sich die Farbe von Gelb nach Rotbraun. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand dreimal mit je 5 ml Toluol extrahiert. Nach Einengen der vereinigten Extrakte auf ca. 1 ml, Zugabe von 10 ml Pentan und Abkühlen auf -78°C erhält man ein rotes, luftstabiles Kristallpulver, das mehrmals mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 64 mg (89%), Schmp. 154°C (Zers.). — IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 2008, 1935 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 6.56$ (s, 5H, C_5H_5), 6.44 und 6.39 (jeweils m, jeweils 2H, C_5H_4 von Ti), 5.44 und 5.37 (jeweils vt, $N = 4.2$ Hz, jeweils 2H, C_5H_4 von Ir), 3.90 (s, 2H, CH_2 -Brücke). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50.3 MHz): $\delta = 172.75$ (s, CO), 135.95 (s, *ipso*-C von $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti}$), 123.94 (C-2 und -5 von $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti}$), 119.84 (s, C_5H_5), 114.29 (s, C-3 und -4 von $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti}$), 106.90 (s, *ipso*-C von $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ir}$), 84.49 (s, C-2 und -5 von $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ir}$), 82.55 (s, C-3 und -4 von $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ir}$), 29.20 (s, CH_2 -Brücke).



Daten zur Kristallstrukturanalyse von 14: Kristalle aus Toluol/Pentan, Kristallgröße $0.3 \times 0.4 \times 0.55$ mm, Kristallfarbe grünblau; Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe $Pnma$, $a = 6.222(1)$, $b = 13.705(3)$, $c = 14.713(3)$ Å, $V = 1254.6$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 2.05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, Mo- K_{α} ($\lambda = 0.70930$ Å), Graphitmonochromator, Zr-Filter (Faktor 15.17), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, ω/Θ -scan, Meßbereich $\Theta_{\text{max}} = 32^\circ$, gemessene Reflexe 2519, unabhängige Reflexe 2519, Strukturparameter 1510 [$F_o > 3\sigma(F_o)$], Lp- und empirische Absorptionskorrektur (Transmission 0.91–1.00); Lösung der Struktur durch direkte Methoden (SHELXS-86), anisotrope Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome durch Methode der kleinsten Fehlerquadrate, Berechnung der Wasserstoffpositionen nach idealer Geometrie (Abstand C–H = 0.95 Å) und Verfeinerung nach der Riding-Methode, Reflex/Parameter-Verhältnis 15.57, $R = 0.026$, $R_w = 0.026$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], Restelektronendichte 0.64(–0.39) e/Å³. Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle

umfaßt nur eine Hälfte des Moleküls. Die andere Hälfte wird durch eine Spiegelebene in $x, 1/4, z$, die durch die Atome O1, C1, C3 und die an C3 gebundenen Wasserstoffatome geht, erzeugt. Diese Symmetricooperation verursacht außerdem eine Fehlordnung der Rh- und Co-Atome im Verhältnis 1:1. Atomparameter enthält Tab. 2. Weitere Angaben zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55873, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1: 139524-05-3 / 2: 139524-06-4 / 3: 128178-67-6 / 4: 71674-53-8 / 5: 139524-07-5 / 6: 108689-33-4 / 7: 128178-71-2 / 8: 108689-34-5 / 9: 139524-08-6 / 10: 139524-09-7 / 11: 139524-10-0 / 12: 139524-11-1 / 13: 139524-12-2 / 14: 139524-13-3 / 15: 139524-14-4 / 17: 139524-15-5 / $\text{CH}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_2$: 31196-70-0 / $\text{Co}(\text{CO})_8$: 15976-97-3 / $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: 10210-68-1 / $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$: 14523-22-9 / $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_n$: 28700-98-3 / $\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3$: 1270-98-0

* Herrn Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] H. Werner, M. Treiber, A. Nessel, F. Lippert, P. Betz, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 337–346.
 [2] J. Lewis, R. S. Nyholm, *Sci. Progr.* **1964**, *52*, 557–580.
 [3] [3a] M. C. Baird, *Progr. Inorg. Chem.* **1968**, *9*, 1–159. — [3b] H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 403–416; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 379–392. — [3c] B. F. G. Johnson (Hrsg.), *Transition Metal Clusters*, J. Wiley and Sons, New York, **1980**.
 [4] [4a] H. Werner, F. Lippert, Th. Bohley, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, C27–C32. — [4b] F. Lippert, Dissertation, Universität Würzburg, **1989**. — [4c] Th. Bohley, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **1989**.
 [5] [5a] H. Werner, H. J. Scholz, R. Zolk, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4531–4542. — [5b] H. Fuchs, Dissertation, Universität Würzburg, **1988**. — [5c] M. Treiber, Dissertation, Universität Würzburg, **1989**.
 [6] P. Härter, G. Boguth, E. Herdtweck, J. Riede, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1058–1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1008–1009.
 [7] A. Cassens, P. Eilbracht, A. Nazzari, W. Prössdorf, U. T. Müller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6367–6372.
 [8] D. Schneider, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *384*, C33–C37.
 [9] N. E. Schore, C. S. Ikenda, M. A. White, H. E. Bryndza, M. G. Matturo, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7451–7461.
 [10] Th. E. Bitterwolf, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, 197–206.
 [11] Th. E. Bitterwolf, A. Gambaro, F. Gottardi, G. Valle, *Organometallics* **1991**, *10*, 1416–1420.
 [12] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford, **1984**, S. 1288.
 [13] [13a] H. Schaltegger, M. Neuenschwander, D. Meuche, *Helv. Chim. Acta* **1965**, *48*, 955–961. — [13b] T. J. Katz, N. Acton, G. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2934–2939.
 [14] B. G. Conway, M. D. Rausch, *Organometallics* **1985**, *4*, 688–693.
 [15] J. A. McCleverty, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **1966**, *8*, 211–214.
 [16] W. Hieber, H. Lagally, A. Mayr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1941**, *246*, 138–148.
 [17] R. D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *82*, 4211–4214.

[425/91]