

Metallorganische Lewis-Säuren, IL^[1]

Bis(acyl)-verbrückte heterometallische Komplexe von Rhenium, Molybdän, Ruthenium und Kupfer

Elisabeth Lippmann^a, Christian Robl^a, Heinz Berke^b, Herbert D. Kaesz^c und Wolfgang Beck^{a*}

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

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich^b,
Winterthurerstraße 190, CH-8057 Zürich

University of California, Los Angeles, Department of Chemistry and Biochemistry^c,
405 Hilgard Ave., Los Angeles, CA 90024, USA

Eingegangen 26. Oktober 1992

Key Words: Bis(acyl)-bridged bimetallic complexes / Rhenium complexes / Molybdenum complex / Ruthenium complex / Copper complex

Organometallic Lewis Acids, IL^[1]. – Bis(acyl)-Bridged Heterometallic Complexes of Rhenium, Molybdenum, Ruthenium, and Copper

The reaction of the metalla- β -diketonate complex $[(OC)_4Re[C(Me)O]_2[NMe_4]]$ with various organometallic Lewis acids yields the bis(acyl)-bridged bimetallic complexes $(OC)_4Re[C(Me)O]_2Re(CO)_4$ (**1**), $(OC)_4Re[C(Me)O]_2MoCp(CO)_2$ (**2**), $(OC)_4Re[C(Me)O]_2Ru(\eta^3-C_3H_5)(nbd)$ (*nbd* = norbornadiene) (**3**), $[(OC)_4Re[C(Me)O]_2Ru(PPh_3)_2(CO)_2][BF_4]$ (**4**),

and $(OC)_4Re[C(Me)O]_2Cu[O(Me)C]_2Re(CO)_4$ (**5**), respectively. The structures of the compounds **1–5** have been determined by X-ray diffraction. They show different conformations of the six-membered ring $Re[C(Me)O]_2[M]$. The molecular structure of complex **1** proves a "flipping" of the acyl ligands.

Metallorganische Analoga zu Acetylacetonat sind Metalla- β -diketonate, in denen die Methingruppe durch ein isobales metallorganisches Fragment substituiert ist. Der erste Komplex dieser Art, ein Osma- β -diketonat, wurde 1969 von L'Eplattenier synthetisiert^[2]. Es folgten weitere Verbindungen dieser Art^[3]. Die Chemie der Metalla- β -diketonate wurde von Lukehart et al. besonders eingehend studiert^[4]. Durch Umsetzung mit $AlCl_3$ und $GaCl_3$ wurden Bis(acyl)-verbrückte Komplexe erhalten^[5]. Die Reaktion von $(OC)_4Re[C(Me)O]_2H$ mit $Cu(OMe)_2$, $Fe(OEt)_3$, $Zn(Et)_2$ und $Cr[N(iPr)_2]_3$ lieferte Komplexe mit zwei Acylbrücken zwischen zwei Übergangsmetallen^[6]. Wir konnten derartige Komplexe durch Decarbonylierung von Acylpentacarbonylrhenium-Verbindungen $RCORE(CO)_5$, die sperrige Reste R enthalten, aufbauen^[7]. Das in diesen Komplexen enthaltene Strukturelement $M=C(R)O-M'$ wurde erstmals 1972 von E. O. Fischer und Mitarbeitern realisiert^[8]. Seitdem wurden zahlreiche verschiedenartige Synthesewege zu Acylverbrückten Komplexen gefunden: Addition von organischen Nucleophilen an CO-Liganden, Insertionsreaktionen oder Wanderung von organischen Resten, Oxidation von Acylmetallaten, Alkylierung von mehrkernigen Carbonylmetallaten. Die Umsetzung von anionischen und neutralen Acylkomplexen mit metallorganischen Lewissäuren wurde von uns und anderen eingehend untersucht^[9]. In Weiterführung unserer Arbeiten berichten wir über Reaktionen ver-

schiedener metallorganischer Lewissäuren mit Diacetyltetracarbonylrhenat.

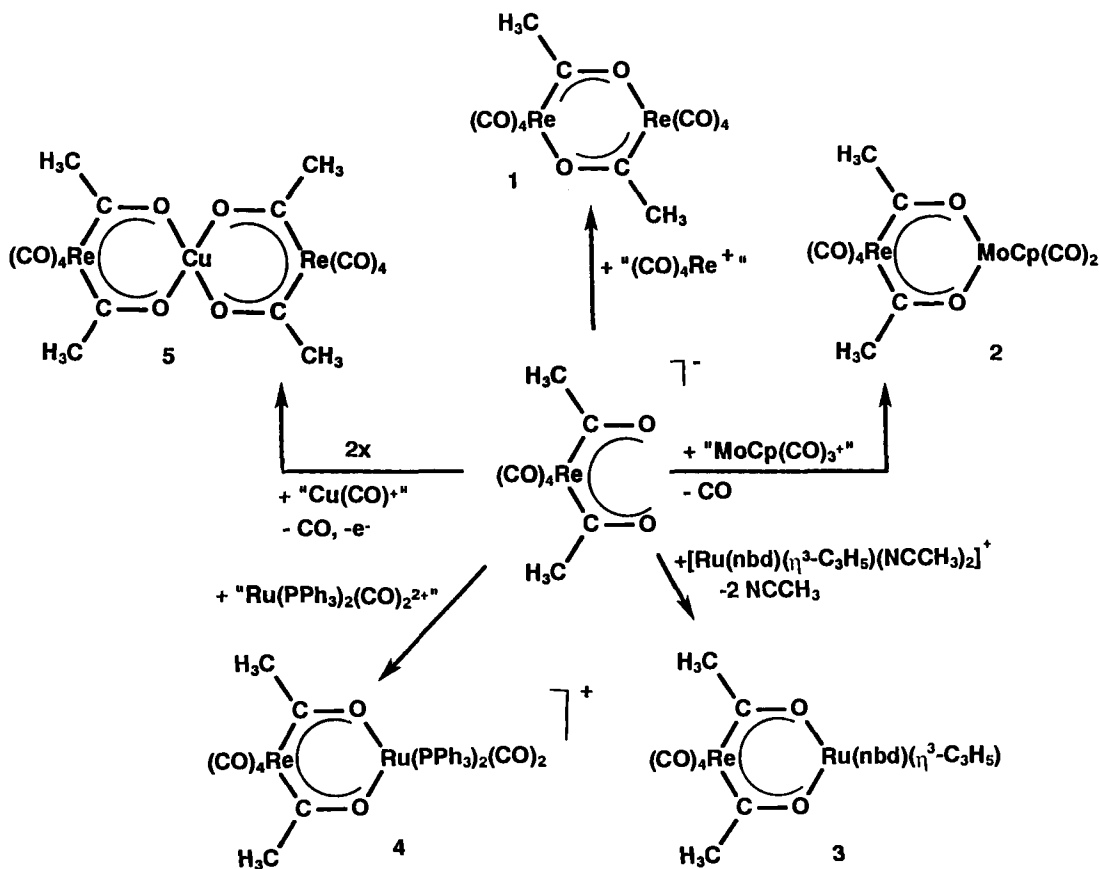
Ergebnisse und Diskussion

Schema 1 gibt eine Übersicht über die beschriebenen Umsetzungen von Diacetyltetracarbonylrhenat mit metallorganischen Lewis-Säuren.

$(OC)_4Re[C(Me)O]_2Re(CO)_4$ (**1**): Die Chelatisierung der 14-Elektronen-Lewis-Säure „ $Re(CO)_4^+$ “, die aus $(\eta^3-C_3H_5)Re(CO)_4$ und HBF_4 dargestellt wird^[10], mit den vier Elektronen liefernden Liganden $(OC)_4Re(COCH_3)_2^-$ führt zum Diacetylverbrückten Komplex **1**. Die Verbindung sublimiert bei 60 °C in farblosen Nadeln. Als Nebenprodukt wurde $(OC)_4Re[C(CH_3)O]_2H$ nachgewiesen. Die Struktur von **1** im Kristall (Abb. 1) zeigt, daß im entstandenen Sechsering nicht wie erwartet zwei O-Atome an einem Rheniumatom koordiniert sind, sondern sich eine Acetylgruppe während der Reaktion „umorientiert“ haben muß. Wir fanden keine spektroskopischen Hinweise, daß der zu **1** isomere Komplex, bei dem beide C-Atome am selben Re-Atom gebunden sind, bei der Reaktion entsteht.

Die Wanderung von Acylgruppen wurde erstmals bei der Oxidation von Bis(acyl)osmium-Anionen $Os_3(COR)_2(CO)_{10}^-$ beobachtet^[11] und mit dem Begriff „Acylflipping“^[12] umschrieben. Als Zwischenstufe wurde hier eine symmetrische

Schema 1. Synthese der Bis(acyl)-verbrückten Komplexe 1–5



Acylbrücke zwischen den Metallen angenommen^[13], die in dem Komplex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu^2\text{-}\eta^2\text{-COCH}_3)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}^+$ auftritt^[9b,14]. Auch bei der Oxidation von Eisenacyl-Anionen, welche unter Dimerisierung zu Bis(acyl)-verbrückten Eisenkomplexen führte^[15], und bei der Addition von $(\text{OC})_5\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ an $\text{Fe}_2(\text{CO})_8^{2-}$ ^[16] läßt die unerwartete Koordination von beiden O-Atomen am gleichen Metall auf ein „Acylflipping“ schließen. Das erste „Acylflipping“ zwi-

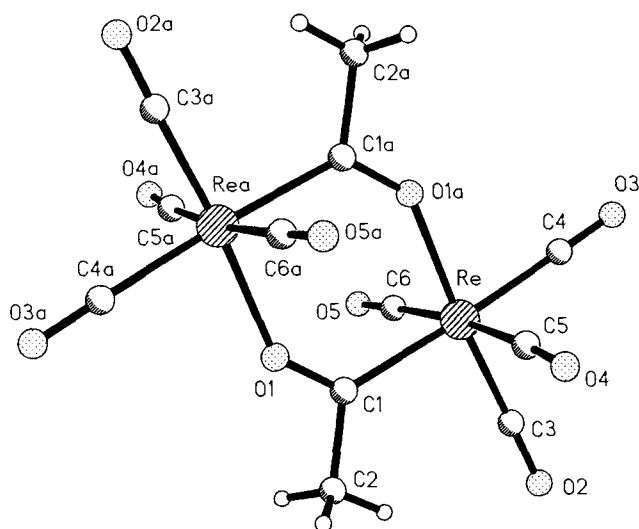
schen zwei verschiedenartigen Metallen wurde an einem Molybdän-Mangan-Komplex unter CO-Atmosphäre festgestellt^[12].

Bei der Darstellung von $(\text{OC})_4\text{Re}[-\text{C}(\text{R})\text{O}-]\text{Re}(\text{CO})_4$ aus $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{Br}]_2$ und Eisenacylmetallaten wurde in der Arbeitsgruppe Kaesz das Lewis-Säure-Fragment „ $\text{Re}(\text{CO})_4^+$ “ formal bereits eingesetzt^[9e]. Ein zu **1** analoger Rheniumkomplex kann auch bei der Reaktion von $(\text{OC})_3(\text{PR}_3)_2\text{ReCl}$ mit $t\text{BuLi}$ und $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ als Zwischenstufe formuliert werden^[9f].

$(\text{OC})_4\text{Re}[-\text{C}(\text{Me})\text{O}-]_2\text{MoCp}(\text{CO})_2$ (**2**): Die Umsetzung der aus $\text{MoCp}(\text{CO})_3\text{H}$ und CPh_3^+ dargestellten 16-Elektronen-Lewis-Säure „ $\text{MoCp}(\text{CO})_3^+$ “ mit $(\text{OC})_4\text{Re}(\text{COCH}_3)_2^-$ liefert unter CO-Substitution rote Kristalle von **2** (Abb. 3).

$(\text{OC})_4\text{Re}[-\text{C}(\text{Me})\text{O}-]_2\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{nb})$ (**3**): Die Reaktion von $(\text{OC})_4\text{Re}(\text{COCH}_3)_2^-$ mit $\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{nb})(\text{NCCH}_3)_2^+$ als potentielle Lewis-Säure „ $\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{nb})^+$ “ liefert Komplex **3** unter Eliminierung der zwei Acetonitril-Liganden und Koordination beider Acetylgruppen an das Ruthenium-Atom (Abb. 4). Verbindung **3** kristallisiert in dunkelgelben Nadeln.

$[(\text{OC})_4\text{Re}[-\text{C}(\text{Me})\text{O}-]_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2][\text{BF}_4]$ (**4**): Bei der Reaktion von $(\text{OC})_4\text{Re}(\text{COCH}_3)_2^-$ mit „ $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2^{2+}$ “, das aus $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ und AgBF_4 entsteht^[10], findet zweifache Koordination der Acetylgruppen am Ru-

Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (Blick auf den Sechsring)

thenium-Atom unter Bildung von Verbindung **4** statt. Es handelt sich hierbei um den ersten kationischen Bis(acyl)-verbrückten Komplex (Abb. 5). Kationische Monoacyl-verbrückte Komplexe sind dagegen schon bekannt. Z.B. wurden die Komplexe $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}[\text{O}(\text{CH}_3)\text{C}]\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)^+$ und $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}[\text{O}(\text{CH}_3)\text{C}]\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}^{+ [14,17]}$ und weitere vom Typ $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}[\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}]\text{ML}_n^+$ [$\text{ML}_n = \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$, $\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{Cp}$, $\text{W}(\text{CO})_5\text{Cp}$] beschrieben^[9b,18].

$(\text{OC})_4\text{Re}[\text{C}(\text{Me})\text{O}-]_2\text{Cu}[\text{O}(\text{Me})\text{C}-]_2\text{Re}(\text{CO})_4$ (**5**): Die Reaktion von $[(\text{OC})_4\text{Re}(\text{COCH}_3)_2][\text{NMe}_4]$ mit $\text{Cu}(\text{CO})(\text{SO}_3\text{CF}_3)$ liefert Verbindung **5** in 92proz. Ausbeute in Form dunkelroter Kristalle. Formal reagieren zwei Äquivalente $(\text{OC})_4\text{Re}(\text{COCH}_3)_2^-$ mit einem Äquivalent „Cu(CO)⁺“ unter Oxidation von Cu(I) zu Cu(II) und gleichzeitiger Decarbonylierung am Kupfer-Atom. Verbindung **5** wurde bereits von Lukehart et al. mit 18% Ausbeute synthetisiert^[6] und röntgenographisch charakterisiert^[19].

IR- und NMR-Spektren von 1–5

Die Carbonylvalenzschwingungen der $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Einheiten von **1–5** liegen in dem für neutrale Rheniumtetracarbonyl-Komplexe typischen Bereich bei etwa 2080 cm^{-1} . Die CO-Gruppen der Acylbrücken absorbieren im Vergleich zu nicht verbrückenden Acylgruppen (ca. 1600 cm^{-1}) bei kleineren Wellenzahlen (zwischen 1498 und 1530 cm^{-1}), so daß man von einer Schwächung der CO-Doppelbindung ausgehen kann. Die beiden CO-Absorptionen von Verbindung **2** bei 1934 und 1856 cm^{-1} lassen sich der $\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Gruppe zuordnen. Die positive Ladung von Verbindung **4** ist nach der Lage der Carbonylbanden am Ruthenium-Atom lokalisiert, da die Absorptionen des Rutheniumdicarbonyls ($2063, 2003\text{ cm}^{-1}$) im gleichen Bereich liegen wie in den monokationischen Ruthenium-Komplexen $[(\text{PPh}_3)_2(\text{OC})_2\text{Ru}(\alpha\text{-Aminosäure-Anion})]^+ [20]$. Verbindung **5** ist paramagnetisch, daher konnten nur die Verbindungen **1–4** NMR-spektroskopisch untersucht werden. Typisch für intramolekulare^[21] und intermolekulare Acylbrücken sind um $\delta = 300$ liegende ^{13}C -Resonanzen des Acyl-C-Atoms. Wir finden für die Komplexe **1–4** Resonanzen zwischen $\delta = 260.6$ und 299.7 . Sie liegen damit zwischen Carben-Resonanzen [z.B. in $(\text{OC})_5\text{W}=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$ bei $\delta = 244.7$] und Acyl-C-Signalen [z.B. in $(\text{OC})_5\text{ReCOCH}_3$ bei $\delta = 334.4$].

Kristallstrukturen von 1–5

Die Molekülstrukturen der Verbindungen **1–5** im Kristall zeigen den $\text{Re}[\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}-]_2\text{M}$ -Sechsring in verschiedenen Konformationen. Wir konnten die bekannten^[19] Strukturdaten des Re_2Cu -Komplexes **5** bestätigen^[22] und beziehen einige in unsere Diskussion ein. Die Bindungsabstände und -winkel im $\text{Re}[\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}-]_2\text{M}$ -Sechsring sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

Die $\text{Re}-\text{C}(\text{acyl})$ -Bindungslängen sind im Vergleich zu einer $\text{Re}-\text{C}$ -Einfachbindung (230 pm) um bis zu 17 pm verkürzt, was den Carbencharakter dieser Bindung widerspiegelt. Dagegen sind die CO-Bindungen der Acetylbrücken länger als in typischen organischen Carbonylverbindungen (z.B. in Formaldehyd 120.3 pm).

Tab. 1. Bindungsabstände im $\text{Re}[\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}-]_2\text{M}$ -Sechsring von **1–5** [pm]

	Re - C	C - C	C - O	O - M	Konformation
1	215.1(9)	150.3(14)	124.2(9)	215.9(6)	planar
2	215.4(7)	154.2(10)	124.8(7)	213.4(4)	Wannenform
3	219.6(13)	150.0(18)	123.0(15)	213.5(8)	leichte
	221.9(13)	162.8(19)	117.3(16)	217.7(9)	Wannenform
4	220.3(12)	151.4(17)	124.7(14)	206.6(7)	planar
	215.8(12)	153.5(18)	128.2(15)	209.8(8)	
5	216.0(8)	153.4(10)	124.0(10)	190.8(5)	Wannenform
	213.6(8)	149.6(12)	127.3(10)	192.7(5)	

Tab. 2. Bindungswinkel im $\text{Re}[\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}-]_2\text{M}$ -Sechsring von **1–5** [°]

	O - Re - C	Re - C - O	C - O - Re
1	90.8(3)	126.8(7)	142.4(6)

	C - Re - C	Re - C - O	C - O - M	O - M - O
2	81.0(3)	127.2(5)	136.5(4)	79.1(2)
3	88.4(5)	128.1(9)	139.3(8)	87.3(3)
		129.8(10)	136.8(9)	
4	90.2(5)	130.5(8)	140.3(7)	88.9(3)
		131.2(9)	138.6(7)	
5	84.3(3)	126.4(5)	125.1(5)	92.4(2)
		124.5(6)	126.0(5)	

Der Sechsring in Verbindung **1** (Abb. 2) ist planar und liegt mit den zu den Acetylbrücken *trans*-ständigen Carbonylgruppen in einer Ebene. Das Molekül ist ebenso wie $(\text{OC})_4\text{Re}[\text{C}(\text{tBu})\text{O}-]_2\text{Re}(\text{CO})_4$ ^[7] zentrosymmetrisch gebaut.

Der Sechsring in Verbindung **2** (Abb. 3) liegt in Wannenform vor. Das Molekül enthält eine Spiegelebene, die die zwei Metallatome enthält und die Acetylbrücken aufeinander-

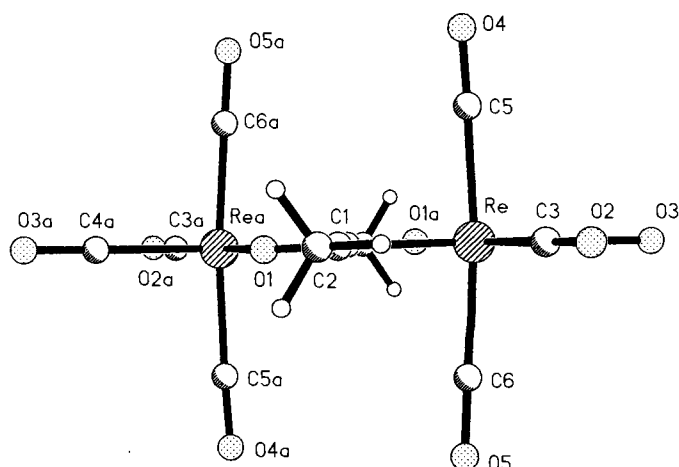


Abb. 2. Struktur von **1** im Kristall

der abbildet. Auffällig ist die räumliche Nähe eines am Rhenium-Atom gebundenen CO-Liganden zum Molybdän-Atom. Der Abstand des Carbonyl-C(3)-Atoms zum Molybdän-Atom beträgt 355.4 pm, der des Carbonyl-O(3)-Atoms 386.7 pm. Der $\text{Re}-\text{C}(3)-\text{O}(3)$ -Winkel ist mit $172.0(11)^\circ$ im Vergleich zu den anderen $\text{Re}-\text{C}-\text{O}$ -Winkeln der $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Einheit mit $176.6(10)^\circ$ (axial) und $178.6(7)^\circ$ (äquatorial) relativ klein.

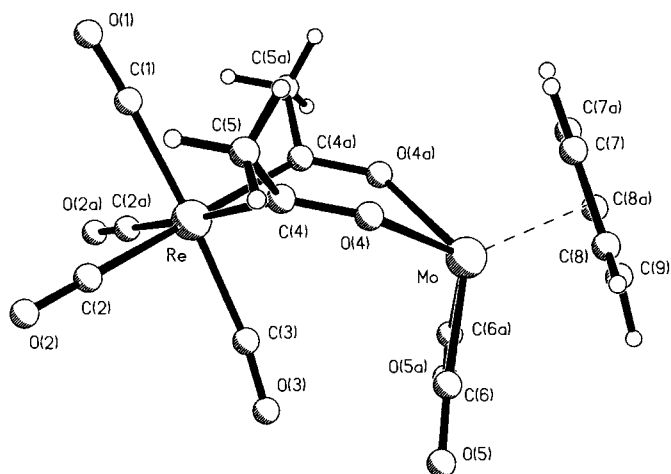


Abb. 3. Struktur von 2 im Kristall

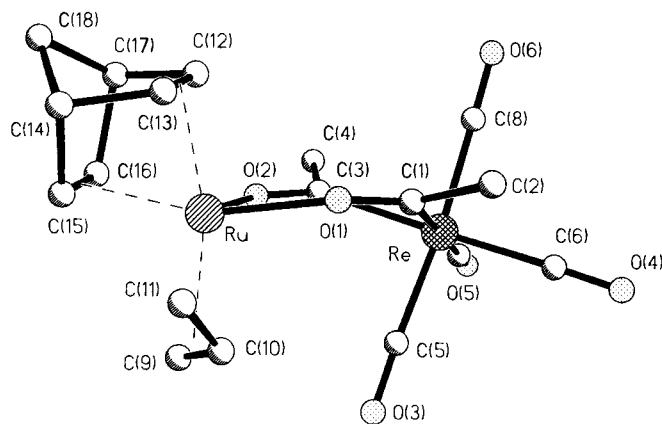


Abb. 4. Struktur von 3 im Kristall

Der Sechsring in 3 (Abb. 4) liegt leicht wannenförmig vor. Das Molekül enthält kein Symmetrieelement, da jeweils eine Seite des Allyl- und des Norbornadien-Liganden dem Ruthenium-Atom näher ist und somit beide Kohlenwasserstoff-Liganden unsymmetrisch am Ruthenium-Atom angeordnet sind. Z. B. unterscheiden sich beim Allyl-Liganden die Abstände $\text{Ru}-\text{C}(9)$ und $\text{Ru}-\text{C}(11)$ um 11 pm. Die chemische Nichtäquivalenz der Kerne läßt sich auch ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch nachweisen.

Die Molekülstruktur von Verbindung 4 (Abb. 5) zeigt einen fast planaren Sechsring. Analog zu Verbindung 1 liegen die Acetylbrücken, die Metallatome und die zu den Acetylbrücken *trans*-ständigen Carbonylgruppen nahezu in einer Ebene.

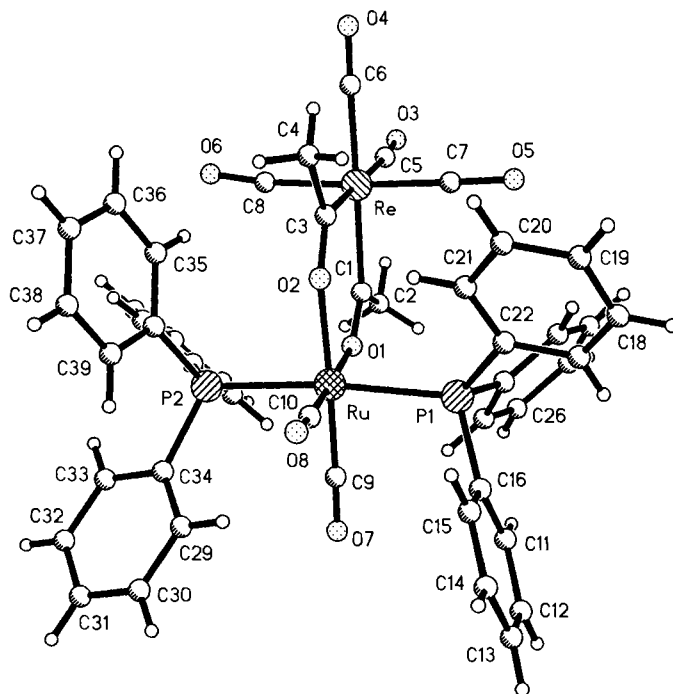


Abb. 5. Struktur von 4 im Kristall

Die beiden Achsen senkrecht zu dieser Ebene (die eine Achse wird durch zwei Carbonylgruppen und das Rhenium-Atom gebildet, die andere durch die Triphenylphosphan-Liganden und das Ruthenium-Atom) sind zueinander um 7° geneigt, so daß keine Spiegelebene durch das Molekül gelegt werden kann. Da im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum die beiden Acetylbrücken jedoch chemisch äquivalent sind und das ^{31}P -NMR-Spektrum nur ein Singulett bei $\delta = 23.9$ zeigt, müssen in Lösung im zeitlichen Mittel symmetrische Verhältnisse vorliegen.

Folgende maximale Abweichungen (in pm) des $\text{Re}[-\text{C}(\text{Me})\text{O}-]_2\text{M}$ -Sechsrings der Verbindungen 1–5 von einer berechneten idealen Ebene werden beobachtet: 1: 0.82; 2: 35.58; 3: 18.65; 4: 3.04; 5: 37.7. Nur Verbindung 1 und annähernd Verbindung 4 besitzen einen planaren Sechsring. Die zu 1 analoge Acylverbindung mit sperrigen Resten zeigt dagegen eine Abweichung von 23 pm^[7]. Allgemein ist festzustellen, daß sich die Bindungsabstände und -winkel der Verbindungen 1–5 trotz erheblicher Unterschiede in der Sechsring-Konformation kaum unterscheiden. Vergleicht man die $\text{C}-\text{Re}-\text{C}$ -Winkel der $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Einheiten von 1–5 miteinander, so fällt auf, daß die axialen CO-Gruppen von 1, 3 und 4 zu den Acetylbrücken geneigt sind (Tab. 3). Der entsprechende Winkel beträgt in Verbindung 3 fast 7° . Diese Erscheinung tritt nur in den Komplexen mit annähernd planarem $\text{Re}[-\text{C}(\text{Me})\text{O}-]_2\text{M}$ -Sechsring auf. Bei den Komplexen $\{(\text{OC})_4\text{Mn}[-\text{C}(\text{Me})\text{O}-]_2\}_3\text{Al}$ und $(\text{OC})_4\text{Re}[-\text{C}(\text{Me})\text{O}-]_2\text{H}$ wurde die gleiche Beobachtung gemacht und auf eine synergistische Wechselwirkung der π - und π^* -Molekülorbitale der axialen CO-Liganden mit vollen und leeren Molekülorbitalen des Acetylbrücken- π -Systems zurückgeführt^[23]. Deutlich ist dieser Effekt nur in Verbindung 3 zu beobachten. In 1 sind durch die Isomerisierung

Tab. 3. C—Re—C-Winkel der $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Einheiten der Verbindungen 1–5 [°]

	OC-Re-CO (axial)	$\text{C}_{\text{acyl}}\text{-Re-CO}$ (äquat.)	$\text{C}_{\text{acyl}}\text{-Re-CO}$ (äquat.)
1	C(5)-Re-C(6) 173.6(4)	C(1)-Re-C(4) 176.8(3)	O(1a)-Re-C(3) 175.4(3)
2	C(1)-Re-C(3) 176.4(5)	C(4)-Re-C(2a) 173.8(3)	C(4a)-Re-C(2) 173.8(3)
3	C(8)-Re-C(5) 171.8(7)	C(1)-Re-C(7) 178.4(6)	C(3)-Re-C(6) 178.2(5)
4	C(8)-Re-C(7) 176.9(7)	C(3)-Re-C(5) 178.4(7)	C(1)-Re-C(6) 177.2(6)
5	C(7)-Re-C(5) 177.0(3)	C(1)-Re-C(6) 174.7(4)	C(3)-Re-C(8) 175.5(4)

der Acetylbrücke andere elektronische Verhältnisse gegeben, und in Verbindung 4 drängen die sterisch anspruchsvollen Triphenylphosphan-Liganden die axialen CO-Liganden am Rhenium-Atom von den Acetylbrücken weg. Ist der $\text{Re}[-\text{C}(\text{Me})\text{O}-]_2\text{M}$ -Sechsring wie in den Verbindungen 2 und 5 wannenförmig, können die π -Orbitale der axialen CO-Gruppen und der Acetylbrücken nicht überlappen. Der CO-Knick in Richtung Acetylbrücke bleibt daher aus. Der

O...O-Abstand im Sechsring („Biß“) der Rhenaacetylacetonat-Komplexe nimmt nicht mit steigender Größe des Metalls ($\text{Cu} < \text{Ru} < \text{Mo} < \text{Re}$) zu, sondern steigt von Molybdän (271.8 pm) über Kupfer (276.8 pm) zu Ruthenium (4:

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

	x	y	z	U(eq)
Re	828(1)	2580(1)	2958(1)	33(1)
O(1)	1212(9)	-1910(9)	4732(7)	44(3)
O(2)	3613(12)	3847(11)	-373(8)	62(3)
O(3)	-852(13)	6954(11)	2344(10)	74(4)
O(4)	4258(13)	3007(15)	4370(11)	95(6)
O(5)	-2220(12)	1628(12)	1447(11)	77(5)
C(1)	1831(13)	-508(13)	3494(10)	36(4)
C(2)	3416(16)	-1239(15)	2340(12)	58(5)
C(3)	2565(15)	3397(14)	871(12)	47(4)
C(4)	-240(15)	5394(14)	2557(11)	43(4)
C(5)	2965(15)	2897(15)	3889(13)	52(5)
C(6)	-1127(14)	1987(14)	2025(12)	48(4)

Tab. 4. Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen von 1–4

	1	2	3	4
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{10}\text{Re}_2$	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{MoO}_8\text{Re}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{ReRu}$	$\text{C}_6\text{H}_3\text{BF}_4\text{O}_8\text{P}_2\text{ReRu}$
Molmasse	682.6	601.4	618.6	1152.8
Kristalldimensionen [mm]	$0.1 \times 0.1 \times 0.25$	$0.14 \times 0.08 \times 0.1$	$0.7 \times 0.12 \times 0.12$	$0.5 \times 0.5 \times 0.5$
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{1}$ (2)	$P2_1/m$ (11)	$P2_12_12_1$ (19)	$P 2_1/n$ (14)
a [pm]	697.7(3)	715.9(1)	727.3(2)	1968.1(3)
b [pm]	728.9(3)	1173.9(2)	1424.0(4)	1274.8(2)
c [pm]	924.9(3)	1092.4(2)	1873.9(5)	2000.8(4)
α [°]	67.83(3)	90	90	90
β [°]	74.68(3)	99.93(1)	90	93.17(1)
γ [°]	80.55(3)	90	90	90
V [10^6 pm^3]	419.0	904.3	1940.7	5012.3
Z	1	2	4	4
ρ (ber.) [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	2.71	2.21	2.11	1.53
μ (Mo- K_α) [cm^{-1}]	146.8	74.9	71.1	28.6
Diffraktometer	Siemens R3m/V (Mo- K_α , Graphitmonochromator)			
Meßtemperatur [K]	295	295	295	295
2 Θ -Bereich [°]	5–50	5–50	5–50	5–50
Abtastmodus	ω -2 Θ	ω -2 Θ	ω	ω
Abtastgeschwindigkeit [$\text{grad} \cdot \text{min}^{-1}$]	2.09–14.65	2.09–14.65	2.02–14.65	2.93–14.65
Abtastbreite [°]	1.4	1.3	1.5	1.1
Untergrundmessung	jeweils 25% der Meßzeit rechts und links des Bragg-Reflexes mit stehendem Kristall und Detektor			
Gemessene Reflexe	2329	1867	3735	9493
Symmetrieunabhängige Reflexe	1475	1686	3395	8777
R_{int}	0.0079	0.0108	0.0237	0.0202
Beobachtete Reflexe ($ F > 3\sigma_{ F }$)	1416	1461	3242	5981
Programm	SHELXTL-Plus			
Absorptionskorrektur	empirisch	numerisch	numerisch	empirisch
Min./max. Transmission	0.263/0.531	0.488/0.588	0.396/0.505	0.221/0.287
Extinktionskorrektur	empirisch	empirisch	empirisch	keine
Verfeinerte Parameter	110	129	239	499
Nicht-H-Atome	anisotrope Temperaturfaktoren			
H-Atome	geometrisch positioniert, isotrope Temperaturfaktoren			
R	0.0267	0.0342	0.0444	0.0784
R_w	0.0243	0.0271	0.0398	0.0627
R_g	0.0285	0.0267	0.0420	0.0644
Gewichtung	$\sigma_{ F }^{-2}$	$\sigma_{ F }^{-2}$	$\sigma_{ F }^{-2}$	$\sigma_{ F }^{-2} \left[1 - \exp\left(-0.5 \left(\frac{\sin \Theta}{\lambda}\right)^2\right) \right]$
Extrema der letzten Differenz-Fourier-1.49/–1.38		1.31/–1.14	3.10/–4.01	2.18/–1.03
Synthese [$e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]				
Absolute Konfiguration	–	–	$\eta = 1.06(3)$	–

291.5 und 3: 297.6 pm) hin an. Der C...O-Abstand der Verbindung 1 beträgt 306.9 pm. In den Verbindungen 1–5 besitzen alle Metallatome eine Edelgas-Elektronenschale, so daß keine M–M-Bindungen anzunehmen sind. Die M–M-Abstände betragen: 1: 426.0, 2: 410.9, 3: 421.9, 4: 428.3, 5: 362.1 pm. Daher ist die unterschiedliche Sechsring-Konformation wohl auf sterische Einflüsse zurückzuführen.

Wir konnten bisher noch nicht klären, warum bei der Reaktion zu Komplex 1 unter Acylgruppenwanderung das zentrosymmetrische Produkt mit jeweils einem C-Atom an einem Re-Atom entsteht. Ein Gleichgewicht wie im Falle des Komplexes $\text{Os}_3(\mu\text{-OCR})_2(\text{CO})_{10}$ mit der zentrosymme-

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

	x	y	z	U(eq)
Re	8236(1)	2500	638(1)	39(1)
Mo	9963(1)	2500	4426(1)	38(1)
O(1)	4032(12)	2500	-705(8)	68(3)
O(2)	8849(10)	558(5)	-1201(5)	85(3)
O(3)	2632(14)	2500	1636(9)	99(5)
O(4)	8321(7)	1342(3)	3170(4)	40(2)
O(5)	3364(9)	922(5)	4141(7)	91(3)
C(1)	5544(18)	2500	-181(9)	50(4)
C(2)	8628(12)	1276(7)	-541(7)	56(3)
C(3)	1023(20)	2500	1365(11)	60(5)
C(4)	7685(10)	1309(6)	2033(6)	38(2)
C(5)	6346(11)	282(6)	1717(7)	57(3)
C(6)	2078(13)	1477(7)	4204(8)	61(3)
C(7)	7871(13)	1886(6)	5807(7)	61(3)
C(8)	9745(13)	1515(7)	6238(6)	61(3)
C(9)	881(19)	2500	6517(10)	64(5)

Tab. 7. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$] von Komplex 3. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Re	-2162(1)	192(1)	144(1)	36(1)
Ru	910(2)	-219(1)	8260(1)	36(1)
O(1)	1296(12)	578(6)	9214(4)	39(3)
O(2)	-1093(14)	-1050(6)	8849(5)	47(4)
O(3)	-3878(15)	1401(8)	8913(6)	62(4)
O(4)	-2718(19)	1839(8)	1222(6)	90(5)
O(5)	-5947(15)	-620(9)	620(6)	72(5)
O(6)	12(16)	-995(8)	1259(6)	67(5)
C(1)	525(17)	716(8)	9788(7)	33(4)
C(2)	1506(20)	1373(10)	285(7)	57(6)
C(3)	-1812(19)	-1015(9)	9409(7)	39(5)
C(4)	-2869(22)	-1980(8)	9629(7)	55(5)
C(5)	-3203(25)	938(11)	9359(8)	58(6)
C(6)	-2459(23)	1246(11)	829(7)	56(6)
C(7)	-4603(23)	-316(11)	450(7)	53(6)
C(8)	-795(20)	-554(10)	850(8)	42(5)
C(9)	-1456(23)	440(11)	7589(8)	60(6)
C(10)	-244(24)	1088(13)	7875(9)	65(7)
C(11)	1709(25)	1101(11)	7717(9)	57(7)
C(12)	2721(20)	-1271(9)	8680(7)	48(5)
C(13)	3800(19)	-656(11)	8305(7)	45(5)
C(14)	3946(25)	-1017(12)	7544(10)	63(7)
C(15)	1901(24)	-880(10)	7291(7)	56(6)
C(16)	802(26)	-1495(11)	7646(7)	55(6)
C(17)	2238(21)	-2047(10)	8134(7)	53(5)
C(18)	3942(23)	-2110(11)	7658(9)	69(7)

trischen Verbindung als kinetisches Produkt^[11] wurde nicht beobachtet. Angaben zu Techniken und Methoden der

Tab. 8. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$] von Komplex 4. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Re	8270(1)	1050(1)	2931(1)	50(1)
Ru	159(1)	959(1)	1968(1)	41(1)
P(1)	238(2)	-942(3)	2094(2)	46(1)
P(2)	211(2)	2859(3)	1875(2)	48(1)
O(1)	9875(4)	1080(7)	2943(3)	41(2)
O(2)	9126(4)	1001(7)	1646(4)	50(2)
O(3)	7814(6)	1064(13)	4406(6)	106(4)
O(4)	6724(5)	1064(11)	2541(6)	87(3)
O(5)	8197(8)	-1461(10)	2862(9)	112(4)
O(6)	8176(7)	3519(9)	3007(7)	89(4)
O(7)	1638(5)	1012(9)	2439(5)	73(3)
O(8)	431(7)	738(9)	510(5)	86(4)
C(1)	9353(6)	1095(12)	3270(6)	49(3)
C(2)	9517(7)	1134(15)	4017(6)	67(4)
C(3)	8545(7)	1053(12)	1902(6)	54(3)
C(4)	7980(7)	1059(18)	1341(7)	86(4)
C(5)	7997(7)	1017(16)	3874(9)	76(4)
C(6)	7289(7)	1064(14)	2660(8)	69(4)
C(7)	8232(9)	-464(18)	2882(11)	88(5)
C(8)	8254(8)	2582(15)	2971(9)	71(4)
C(9)	1086(7)	972(11)	2256(7)	52(3)
C(10)	361(8)	825(11)	1068(7)	61(4)
C(11)	1598(5)	-1640(8)	2314(4)	79(4)
C(12)	2225	-1971	2100	100(5)
C(13)	2322	-2075	1417	94(5)
C(14)	1791	-1848	949	86(5)
C(15)	1163	-1516	1163	71(4)
C(16)	1066	-1413	1845	55(4)
C(17)	9777(4)	-2873(6)	1593(4)	58(4)
C(18)	9361	-3530	1191	63(4)
C(19)	8836	-3106	780	74(4)
C(20)	8727	-2024	770	79(4)
C(21)	9143	-1368	1172	66(4)
C(22)	9668	-1792	1583	42(3)
C(23)	9708(5)	-2089(7)	3139(4)	63(4)
C(24)	9670	-2379	3809	82(4)
C(25)	100	-1910	4300	87(4)
C(26)	567	-1151	4121	81(4)
C(27)	605	-861	3452	59(4)
C(28)	175	-1330	2961	54(4)
C(29)	1469(5)	2843(7)	1232(5)	76(4)
C(30)	2049	3340	1015	93(5)
C(31)	2184	4380	1194	130(5)
C(32)	1740	4923	1589	122(5)
C(33)	1160	4426	1806	93(5)
C(34)	1025	3386	1627	57(4)
C(35)	8908(4)	3416(7)	1376(3)	57(4)
C(36)	8433	3752	878	61(4)
C(37)	8644	4010	245	73(4)
C(38)	9330	3932	109	76(4)
C(39)	9805	3595	607	60(4)
C(40)	9594	3337	1241	45(3)
C(41)	441(5)	3190(6)	3224(4)	67(4)
C(42)	384	3714	3830	86(4)
C(43)	9963	4591	3862	97(5)
C(44)	9600	4945	3287	89(5)
C(45)	9658	4422	2680	69(4)
C(46)	78	3544	2649	54(4)
B	3390(6)	6581(9)	159(7)	160(6)
F(1)	2807(7)	6317(16)	294(9)	233(5)
F(2)	3579(11)	6040(13)	-311(11)	343(5)
F(3)	3391(14)	7520(11)	-3(9)	296(5)
F(4)	3784(9)	6448(19)	658(12)	436(6)

Röntgenstrukturanalysen sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Die Atomkoordinaten können den Tab. 5–8 entnommen werden^[29].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung. Herrn Dr. B. Niemer danken wir für wertvolle Mitarbeit. W. B. und H. D. K. danken der NATO für Reisemittel.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Argon mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. – IR: Perkin-Elmer Modell 325; Nicolet 5 ZDX. – NMR: Jeol GSX 270, Jeol EX 400. – Die folgenden Ausgangsverbindungen wurden nach (teilweise modifizierten) Literaturvorschriften synthetisiert: $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$ ^[10], $(\text{OC})_4\text{Re}(\text{OEt}_2)(\text{FBF}_3)$ ^[10], $[(\text{OC})_4\text{Re}[\text{C}(\text{Me})\text{O}]_2][\text{NMe}_4]$ ^[24], $(\text{OC})_3\text{MoCpH}$ ^[25], *cis*- $[\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{nbd})(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{BF}_4]$ ^[26], $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ ^[27], $(\text{PPh}_3)_2(\text{OC})_2\text{Ru}(\text{FBF}_3)_2$ ^[10], $\text{Cu}(\text{CO})\text{O}_3\text{SCF}_3$ ^[28].

$(\text{OC})_4\text{Re}[\text{C}(\text{Me})\text{O}][\text{O}(\text{Me})\text{C}]\text{Re}(\text{CO})_4$ (1): Eine Lösung von 170 mg (0.5 mmol) $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$ in 10 ml CH_2Cl_2 wird mit 65 μl $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ versetzt und 10 min gerührt. Zur Entfernung von Propen und Säure aus der Gasphase wird i. Vak. etwas Lösungsmittel entfernt. Nach Kühlen auf -78°C werden 229 mg (0.5 mmol) $[(\text{OC})_4\text{Re}[\text{C}(\text{Me})\text{O}]_2][\text{NMe}_4]$ zugegeben. Es bildet sich eine gelbliche Lösung mit farblosem Niederschlag, die aufgetaut und i. Vak. zur Trockne eingengt wird. Nach Extraktion mit Pentan wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Aus dem Rückstand wird bei 40°C an einem wassergekühlten Sublimationsfinger zuerst $(\text{OC})_4\text{Re}[\text{C}(\text{Me})\text{O}]_2\text{H}$ als Nebenprodukt sublimiert, anschließend bei 60°C das Produkt 1 fällt in federartigen farblosen Kristallen an. Ausb. 56 mg (33%). – IR (Nujol): $\nu(\text{CO}) = 2091$ m, 2004 s, 1995 sh, 1980 sh, 1944 s, $\nu[\text{C}(\text{Me})\text{O}] = 1530$ m, cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.61$ (s, Me). – $^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 54.9$ (Me), 189.0, 189.5, 191.0 (CO), 298.7 $[-\text{C}(\text{Me})\text{O}-]$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Re}_2$ (682.6) Ber. C 21.11 H 0.89 Gef. C 20.91 H 0.91

$(\text{OC})_4\text{Re}[\text{C}(\text{Me})\text{O}]\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}$ (2): Zu 556 mg (1.71 mmol) $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$ in 10 ml CH_2Cl_2 werden bei -70°C 419 mg (1.69 mmol) $(\text{OC})_3\text{MoCpH}$ gegeben. Nur bei äquimolaren Mengen der Edukte erfolgt ein Farbumschlag der Lösung von dunkelrot nach violett. Nach Zugabe von 385 mg (0.85 mmol) $\{(\text{OC})_4\text{Re}[\text{C}(\text{Me})\text{O}]\}_2[\text{NMe}_4]$ bei 40°C entsteht sofort eine orangefarbene Lösung. Diese wird über Nacht bei -25°C aufbewahrt. Nach dem Auftauen wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der rote ölige Rückstand mit Pentan extrahiert. Bei -25°C bilden sich in der Lösung rote Kristalle. Ausb. 215 mg (42%), Zers. ab 110°C . – IR (Nujol): $\nu(\text{CO}) = 2078$ m, 1996 s, 1964 s, 1934 s, 1856 s, $\nu[\text{C}(\text{Me})\text{O}] = 1508$ m, cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.53$ (s, 6H, Me), 5.9 (s, 5H, Cp). – $^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 55.7$ (Me), 99.1 (Cp), 189.0, 191.0, 191.4 (CO), 260.6 $[-\text{C}(\text{Me})\text{O}-]$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{MoO}_8\text{Re}$ (601.4) Ber. C 29.95 H 1.85
Gef. C 30.11 H 1.94

$(\text{OC})_4\text{Re}[\text{C}(\text{Me})\text{O}]\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{nbd})$ (3): Zu 202 mg (0.5 mmol) *cis*- $[\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{nbd})(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{BF}_4]$ werden bei -78°C 228 mg (0.5 mmol) $[(\text{OC})_4\text{Re}[\text{C}(\text{Me})\text{O}]_2][\text{NMe}_4]$ gegeben. Nach 2 h bei -25°C wird das Lösungsmittel bei dieser Temperatur i. Vak. entfernt und der Rückstand in der Kälte zweimal mit Pentan extrahiert. Nach Entfernen des Pentans i. Vak. wird der gelbe Rückstand in Petrolether gelöst und bei -25°C zur Kristallisation gestellt. Es bilden sich dunkelgelbe Kristallbüschel. Ausb. 244 mg (79%), Zers. ab 87°C . – IR (Nujol): $\nu(\text{CO}) = 2072$ m, 1980 sh,

1970 s, 1947 m, 1924 s, $\nu[\text{C}(\text{Me})\text{O}] = 1543$ m, cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , -25°C): $\delta = 1.50$ (d, 1H), 1.55 (d, 1H), 1.83 (d, 1H), 2.18 (dd, 1H), 2.29 (s, 3H, Me), 2.77 (s, 3H, Me), 2.93 (dd, 1H), 3.14 (dd, 1H), 3.40 (dd, 1H), 3.71 (dd, 1H), 3.79 (br. 1H), 3.86 (br. 1H), 3.99 (dd, 1H), 4.31 (dd, 1H), 4.76 (m, 1H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3 , -25°C): $\delta = 38.1$, 47.4, 50.7, 56.1, 58.1, 58.7, 59.5, 61.1, 62.6, 67.5, 74.5, 102.6, 191.5, 191.6, 191.7, 191.8, 283.0, 283.2.

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{ReRu}$ (618.6) Ber. C 34.94 H 3.10
Gef. C 35.06 H 3.12

$[(\text{OC})_4\text{Re}[\text{C}(\text{Me})\text{O}]\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2][\text{BF}_4]$ (4): Aus $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ werden mit AgBF_4 in 10 ml CH_2Cl_2 0.26 mmol „ $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2^+$ “ hergestellt und 118 mg (0.26 mmol) $[(\text{OC})_4\text{Re}[\text{C}(\text{Me})\text{O}]_2][\text{NMe}_4]$ bei -78°C zugegeben. Aus der nach dem Auftauen braunen Suspension wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Et_2O gewaschen. Anschließend wird mit THF extrahiert und die Lösung in Pentan getropft. Durch erneutes Lösen in THF und Überschichten mit Pentan erhält man farblose Nadeln. Ausb. 81 mg (27%). – IR (Nujol): $\nu(\text{CO}) = 2085$ m, 2063 s, 2061 s, 2052 s, 2003 s, $\nu[\text{C}(\text{Me})\text{O}] = 1498$ m, $\nu(\text{BF}) = 1062$ s, cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.69$ (s, 6H, Me), 7.39–7.67 (m, 30H, PPh_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 61.7$ (Me); 127.4 (t), 129.8 (t), 132.7 (s), 134.2 (t) (aromatische C); 188.0 (ReCO); 194.9 (t, RuCO); 299.7 $[-\text{C}(\text{Me})\text{O}-]$. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 109 MHz): $\delta = 23.9$.

$\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{BF}_4\text{O}_8\text{P}_2\text{ReRu}$ (1152.8) Ber. C 47.92 H 3.15
Gef. C 48.13 H 3.27

$(\text{OC})_4\text{Re}[\text{C}(\text{Me})\text{O}]\text{Cu}[\text{O}(\text{Me})\text{C}]\text{Re}(\text{CO})_4$ (5): 60 mg (0.25 mmol) $\text{Cu}(\text{CO})\text{O}_3\text{SCF}_3$ werden in 15 ml THF gelöst und bei Raumtemp. mit 114 mg (0.25 mmol) $[(\text{OC})_4\text{Re}[\text{C}(\text{Me})\text{O}]_2][\text{NMe}_4]$ versetzt. Es entsteht eine gelbbraune Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der braune Rückstand mit Pentan extrahiert und die Lösung bei -25°C zur Kristallisation gestellt. Es bilden sich dunkelrote Leisten. Ausb. 96 mg (92%), Schmp. 135°C . – IR (Nujol): $\nu(\text{CO}) = 2085$ m, 2001 s, 1975 s, 1959 vs, $\nu[\text{C}(\text{Me})\text{O}] = 1500$ m, cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{CuO}_{12}\text{Re}_2$ (832.4) Ber. C 23.09 H 1.46
Gef. C 23.01 H 1.52

^[1] Herrn Professor Dr. Hanns-Peter Boehm zum 65. Geburtstag gewidmet. – XLVII. Mitteilung: J. Milke, C. Missling, K. Sünkel, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* im Druck; XLVIII. Mitteilung: R. Krämer, E. Lippmann, K. Noisternig, M. Steimann, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 927–932, voranstehend.

^[2] F. L'Éplattenier, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 965–970.

^[3] C. P. Casey, C. A. Bunnell, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 436–441; D. Drew, M. Y. Darensbourg, D. J. Darensbourg, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *85*, 73–84; P. G. Lenhart, C. M. Lukehart, P. D. Sotiropoulos, K. Srinivasan, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1807–1810.

^[4] C. M. Lukehart, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 109–116; C. M. Lukehart, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 45–71.

^[5] C. M. Lukehart, G. P. Torrence, J. V. Zeile, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2393–2397; K. P. Darst, C. M. Lukehart, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *27*, 219–223; C. M. Lukehart, J. V. Zeile, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4368–4372.

^[6] C. M. Lukehart, G. P. Torrence, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 183–184; C. M. Lukehart, G. P. Torrence, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3150–3155.

^[7] M. J. Schweiger, U. Nagel, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 289–296.

^[8] E. O. Fischer, S. Fontana, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *40*, 159–162.

^[9] ^[9a] W. Petz, C. Krüger, R. Goddard, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3413–3423. – ^[9b] S. J. LaCroce, A. R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2312–2314. – ^[9c] P. Fritz, M. Steimann, W. Beck, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 253–254. – ^[9d] P. M. Fritz, J. Breimair, B. Wagner, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 343–350, und dort zitierte Literatur. – ^[9e] D. Xu, H. D. Kaesz, S. I. Khan, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1341–1344. – ^[9f] S. Feracin,

- H.-U. Hund, H. W. Bosch, E. Lippmann, W. Beck, H. Berke, *Helv. Chim. Acta.* **1992**, *75*, 1305–1312.
- ^[10] E. Lippmann, R. Krämer, K. Noisternig, M. Steimann, U. Nagel, W. Beck, vorstehend^[1].
- ^[11] C. M. Jensen, Y. J. Chen, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4046–4047.
- ^[12] T. Adatia, K. Henrick, A. D. Horton, M. J. Mays, M. McPartlin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1206–1208.
- ^[13] C. M. Jensen, Y. J. Chen, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, *New J. Chem.* **1988**, *2*, 649–660.
- ^[14] K. Sünkel, K. Schloter, W. Beck, K. Ackermann, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *241*, 333–342.
- ^[15] E. O. Fischer, V. Kiener, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *23*, 215–223; P. F. Lindley, O. S. Mills, *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 1279–1285; G. Sundararajan, J. S. Filippo Jr., *Organomet.* **1985**, *4*, 606–608.
- ^[16] J. Breimair, C. Robl, W. Beck, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1661–1663.
- ^[17] K. Sünkel, U. Nagel, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *251*, 227–243.
- ^[18] J. Markham, A. Cutler, *Organomet.* **1984**, *3*, 736–740; C. C. Tso, A. R. Cutler, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 471–475.
- ^[19] P. G. Lenhert, C. M. Lukehart, L. T. Warfield, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 311–315.
- ^[20] E. Lippmann, R. Krämer, W. Beck, unveröffentlicht.
- ^[21] L. D. Durfee, I. P. Rothwell, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1059–1079.
- ^[22] E. Lippmann, Dissertation, Universität München, **1992**.
- ^[23] C. M. Lukehart, G. P. Torrence, *Inorg. Chim. Acta*, **1977**, *22*, 131–134.
- ^[24] C. P. Casey, D. M. Scheck, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2723–2728.
- ^[25] E. O. Fischer, *Inorg. Synth.* **1963**, *7*, 136–146.
- ^[26] R. R. Schrock, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 951–959.
- ^[27] T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 945–956.
- ^[28] G. Doyle, K. A. Eriksen, D. van Engen, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2892–2895.
- ^[29] Bei **3** wurden die Allyl-H-Atome nicht in die Berechnung einbezogen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56875, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[400/92]