

Kohlenwasserstoffverbrückte Komplexe, XXX<sup>[1]</sup>

# Nucleophile Addition von Carbonylmetallaten an kationische Vinyl-, Dien-, Dienyl- und Trien-Komplexe von Eisen, Ruthenium und Cobalt: Zwei-, drei-, vier- und fünfkernige Komplexe mit $\sigma,\sigma$ - und $\sigma,\pi$ -Kohlenwasserstoffbrücken<sup>\*</sup>

Stephan Hüffer, Michael Wieser, Kurt Polborn<sup>[2]</sup>, Karlheinz Sünkel<sup>[2]</sup> und Wolfgang Beck<sup>\*</sup>Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstraße 1, 80333 München, Germany

Eingegangen am 11. Februar 1994

**Key Words:** Tungsten complexes / Rhenium complexes / Iron complexes / Ruthenium complexes / Osmium complexes / Cobalt complexes / Vinyl / Cyclohexadienyl / Cycloheptadienyl / Cyclooctatrienyl / Hydrocarbon-bridged complexes

**Hydrocarbon-Bridged Complexes, XXX<sup>[1]</sup>. – Nucleophilic Addition of Carbonylmetalates to Cationic Vinyl, Diene, Dienyl and Triene Complexes of Iron, Ruthenium and Cobalt: Di-, Tri-, Tetra- and Pentametallic Complexes with  $\sigma,\sigma$ - and  $\sigma,\pi$ -Hydrocarbon Bridges<sup>\*</sup>**

The reactions of  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ ,  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}]^-$ , and  $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$  with  $[\text{Cp}_2(\text{OC})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-CH=CH}_2)]^+$ ,  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^2\text{:}\eta^4\text{-1,3,7-octatriene})]^+$ ,  $[(\text{OC})\text{Fe}(\eta^4\text{-diene})(\eta^5\text{-cycloheptadienyl})]^+$ , and  $[\text{CpCo}(\eta^5\text{-cyclooctatrienyl})]^+$  give the nucleophilic adducts whereas with  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ ,  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]^-$ , and  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]^-$  formation of the corresponding C–C coupling products and

of the metal-metal-bonded dimers is observed. The structures of  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^3\text{-1,5-octadienyl})\text{Re}(\text{CO})_5$  (**4**),  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^3\text{-1,5-octadienyl})]_2\text{Os}(\text{CO})_4$  (**6**), and of  $(\text{OC})\text{-Fe}(\eta^4\text{-1,3-cyclohexadiene})(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^4\text{-1,3-cycloheptadiene})\text{Re}(\text{CO})_5$  (**9**) have been determined by X-ray diffraction.

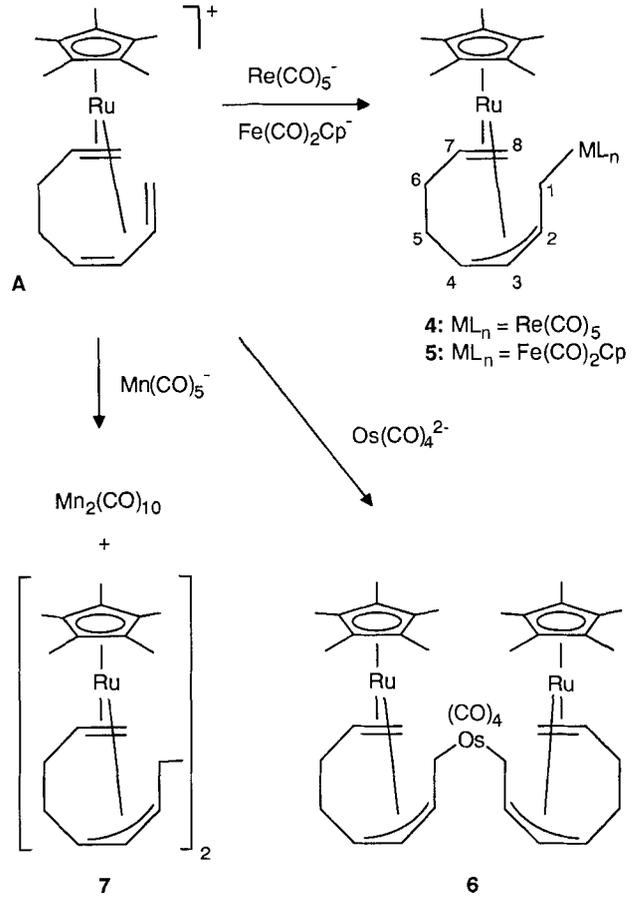
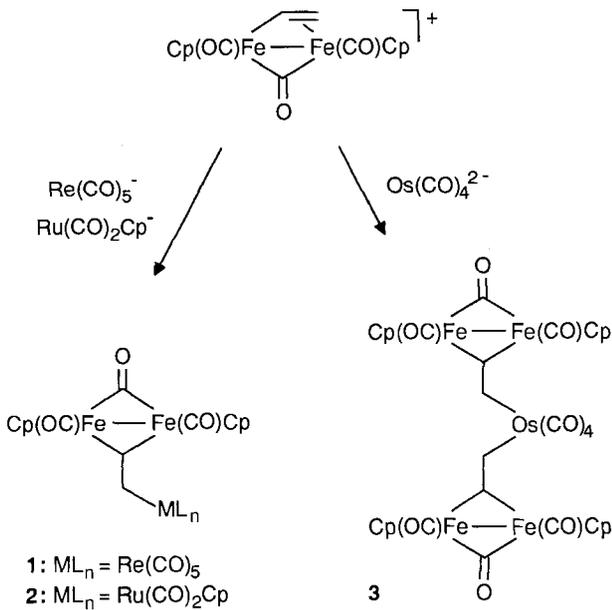
In unseren vorangegangenen Arbeiten<sup>[1,2]</sup> konnten wir zeigen, daß die nucleophile Addition von Carbonylmetallaten an kationische Übergangsmetall-Komplexe mit ungesättigten Kohlenwasserstoff-Liganden eine effektive Methode zum gezielten Aufbau von di- und trimetallischen Kohlenwasserstoff-verbrückten Komplexen darstellt. Im allgemeinen werden die dabei auftretenden Regioselektivitäten durch die semiempirischen Regeln von Davies, Green und Mingos<sup>[3]</sup> beschrieben. Im folgenden wird gezeigt, daß sich mit  $[\text{Cp}_2(\text{OC})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-CH=CH}_2)]^+$  in gezielter Weise drei-, vier- und fünfkernige Komplexe aufbauen lassen. Eine ungewöhnliche Regioselektivität wird bei der Addition von Carbonylmetallaten an  $[(\text{OC})\text{Fe}(\eta^4\text{-Dien})(\eta^5\text{-Cycloheptadienyl})]^+$  beobachtet. Die bisher von uns eingesetzten Kationen<sup>[1,2]</sup> enthielten immer elektronenziehende und somit die Elektrophilie verstärkende Carbonyl-Liganden. Es erschien deshalb von Interesse, die Kationen  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^2\text{:}\eta^4\text{-1,3,7-Octatrien})]^+$  und  $[\text{CpCo}(\eta^5\text{-Cyclooctatrienyl})]^+$ , welche keine Carbonyl-Liganden enthalten, einzusetzen. Auch die mit der nucleophilen Addition konkurrierende Elektronenübertragung vom Anion zum Kation kann unter C–C-Kupplung der koordinierten Liganden zu Kohlenwasserstoff-verbrückten Komplexen führen<sup>[2,4]</sup>.

## Ergebnisse und Diskussion

Nucleophile wie Hydrid, Lithiumorganyle, Phosphane, Methanolat, Diethylmalonat und Methyl(phenylsulfonyl)-

sulfonat addieren sich an das  $\beta$ -Kohlenstoffatom des Vinyl-Liganden von  $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-CH=CH}_2)]^+$ <sup>[5,6]</sup>. In der gleichen Weise reagiert  $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-CH=CH}_2)]^+$  mit den Carbonylmetallaten  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  und  $[\text{CpRu}(\text{CO})_2]^-$  zu den dreikernigen Komplexen **1** und **2**. Die Folgeprodukte der Elektronenübertragung zwischen Anion und Kation,  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  bzw.  $[\text{CpRu}(\text{CO})_2]_2$ , entstehen dabei nur in geringen Mengen. Analog wird  $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-CH=CH}_2)]^+$  zweimal an  $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$  unter Bildung des fünfkernigen Komplexes **3** addiert.

Setzt man  $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-CH=CH}_2)]^+$  dagegen mit den Carbonylmetallaten  $[\text{CpW}(\text{CO})_3]^-$ ,  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  oder  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$  um, so bildet sich schon bei Temperaturen um ca.  $-50^\circ\text{C}$  ein ziegelroter Niederschlag, der in allen gängigen, polaren und unpolaren Lösungsmitteln schwerlöslich ist. Gleichzeitig entstehen die Folgeprodukte des Elektronentransfers zwischen Kation und Anion  $[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$ ,  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  bzw.  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ <sup>[4]</sup>. Auch bei der Reduktion von  $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-CH=CH}_2)]^+$  mit Natriumamalgam entsteht die ziegelrote Verbindung, die vermutlich das C–C-Kupplungsprodukt  $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-CH-CH}_2\text{-})]_2$  ist. Erwähnt seien hier die von Casey, Marder et al. beschriebenen kationischen Tetraeisen-Komplexe mit konjugierten  $\text{C}_3$ -<sup>[7]</sup>,  $\text{C}_5$ - und  $\text{C}_7$ -Brücken<sup>[8,9]</sup>. Als metallorganische Cyanine mit hohen Extinktionskoeffizienten beanspruchen diese Verbindungen großes Interesse. Außerdem sind von diesen Komplexen Elektronentransfer-



und nichtlineare Optik-Eigenschaften zu erwarten. Auf unerwartete Weise erhielten Fehlhammer und Mitarbeiter eine analoge Verbindung mit einem N-Atom anstelle einer CH-Gruppe als Brücke<sup>[10]</sup>.

Das Verhalten von  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^2\text{-}\eta^4\text{-1,3,7-Octatrien})]^+$  (A) gegenüber Nucleophilen wurde bisher nicht beschrieben. Dieser Komplex ist als isolierbare Zwischenstufe bei der katalytischen Oligomerisierung von Butadien zu Cyclooctadien von Interesse<sup>[11]</sup>, wobei  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Butadien})]^+$  als katalytische Spezies fungiert. Die Reaktionen der Carbonylmetallate  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ ,  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$  und  $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$  mit A führen unter nucleophiler Addition am terminalen C-Atom der Butadien-Einheit zu den Octadienyl-verbrückten Komplexen 4–6. Diese Verbindungen weisen eine überraschend hohe thermische Stabilität auf. Vor allem für 5 ist dies erstaunlich, da sich Alkyl- $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ -Verbindungen sehr leicht unter Bildung von  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  zersetzen.

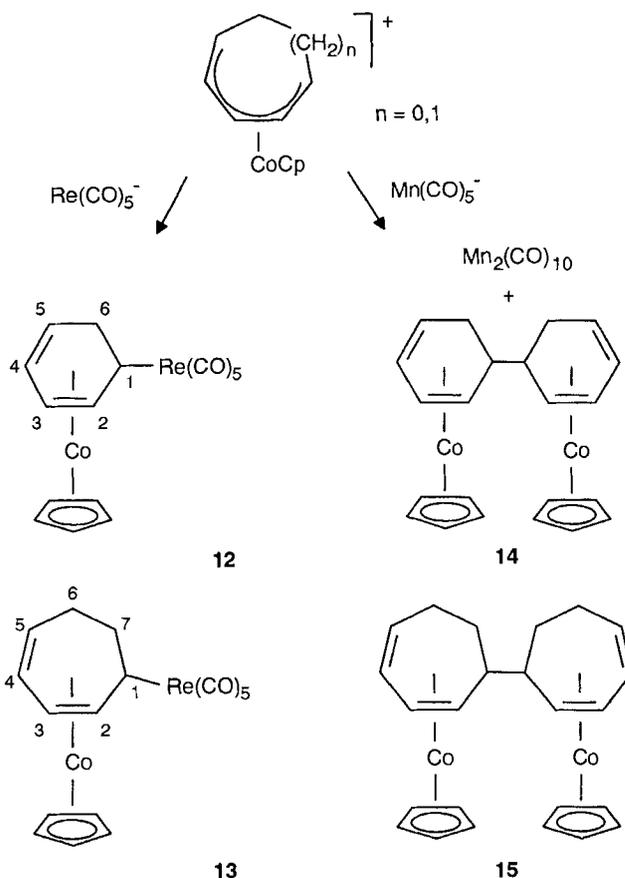
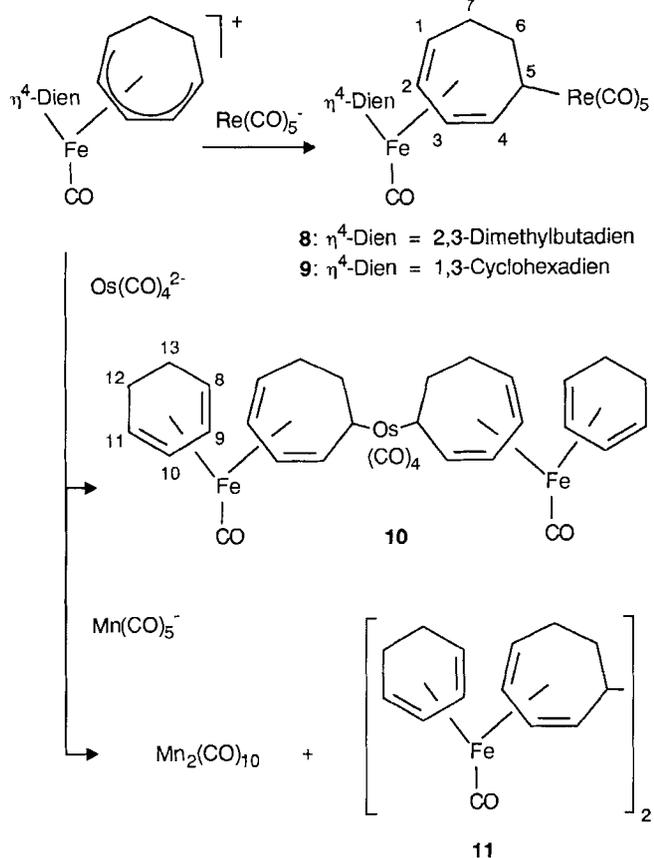
Verwendet man hingegen das Anion  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ , so erhält man das C–C-Kupplungsprodukt 7, das auch durch Reduktion mit Na/Hg zugänglich ist. Mit  $[\text{CpM}(\text{CO})_3]^-$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) und A bilden sich nur die Salze der Zusammensetzung  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^2\text{-}\eta^4\text{-1,3,7-Octatrien})]^+[\text{CpM}(\text{CO})_3]^-$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ). Ähnliche komplexe Salze, wie z.B.  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})]^+[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$  oder  $[\text{Cp}_2\text{Co}]^+[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ , sind schon länger bekannt<sup>[4]</sup>. Die Nucleophilie der Anionen  $[\text{CpM}(\text{CO})_3]^-$ <sup>[12,13]</sup> reicht hier also nicht für eine Addition aus. Zum anderen ist das Reduktionspotential von  $[\text{CpM}(\text{CO})_3]^-$  größer als das von  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ <sup>[13]</sup>; so findet auch kein SET-Prozeß statt.

Dienyl- und vor allem Cyclo-dienyl-Komplexe stellen in der metallorganischen Chemie eine Stoffklasse von großer Vielfalt dar und sind von den meisten Übergangsmetallen beschrieben. Von den kationischen Dienyl-Komplexen sind die des Eisens aufgrund der zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten in der organischen Synthese Gegenstand großen Interesses<sup>[14]</sup>. Besonders  $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]^+$ <sup>[15]</sup> und analoge Kationen mit substituierten Cyclohexadienyl-Liganden

spielen hier eine große Rolle. Die Additionen von Nucleophilen an solche Systeme und die Vielfalt der damit zugänglichen Produkte wird in mehreren Übersichtsartikeln ausführlich behandelt<sup>[16]</sup>. Das Verhalten von  $[(\text{OC})_3\text{M}(\eta^5\text{-Dienyl})]^+$  ( $M = \text{Fe}, \text{Ru}$ ; Dienyl = Hexadienyl, Cyclohexadienyl, Cycloheptadienyl, Bicyclo[5.1.0]octadienyl) gegenüber Carbonylmetallaten wurde erstmals in unserem Arbeitskreis untersucht<sup>[17,18]</sup>. Bei Reaktionen von  $[(\text{OC})\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]^+$  mit Hydrid- und Cyanid-Ionen erfolgt ein Angriff am mittleren C-Atom der Dienyl-Gruppe<sup>[19]</sup>. Eine Addition am  $\eta^4$ -Ligand wird mit organischen Nucleophilen nicht beobachtet. Bei 60°C erfolgt in Lösung eine rasche Isomerisierung zum thermodynamisch stabileren Bis-1,3-diensystem. Eine Addition am  $\eta^4$ -Dien-Ligand wird mit organischen Nucleophilen nicht beobachtet. Diese ungewöhnliche Regioselektivität wird nur bei nucleophilen Additionen von  $\text{PPh}_3$  an  $[(\text{OC})_3\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]^+$ <sup>[20]</sup> und von  $\text{H}^-$  oder  $[(\text{OC})_3\text{Cr}]_2(\text{Diphenylmethan})^-$  an  $[\text{CpCo}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]^+$  beschrieben<sup>[21,22]</sup>. Die Carbonylmetallate  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  und  $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$  addieren sich dagegen am terminalen C-Atom der Cycloheptadienyl-Liganden von  $[(\text{OC})\text{Fe}(\eta^4\text{-Dien})(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]^+$ -Komplexen unter Bildung von 8–10. Bei der Synthese von 8 und 9 wurde jeweils ein zweites, thermisch instabiles Zwischenprodukt mit einem neutralen  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Fragment IR-spektroskopisch nachgewiesen. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um das Additionsprodukt von  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  am mittleren C-Atom des Dienyl-Liganden. Bei entsprechenden Umsetzungen mit  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  beobachtet

man wiederum die Bildung des C–C-Kupplungsproduktes **11**.

An  $[\text{CpCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]^+$  und überraschenderweise<sup>[3]</sup> auch an  $[\text{CpCo}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]^+$  addiert sich  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  wie Phosphane<sup>[21,23]</sup> jeweils am terminalen Kohlenstoff-Atom unter Bildung von **12** und **13**. Die homometallischen Redoxprodukte **14**, **15** sowie  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  entstehen bei der Umsetzung der entsprechenden Kationen mit  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ . **15** wurde schon früher durch elektrochemische Reduktion von  $[\text{CpCo}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]^+$  erhalten und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert<sup>[24]</sup>.



tieferem Feld. Man beobachtet die zugehörigen Triplets bei  $\delta$  13. Wie in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren findet man das Signal des Kohlenstoff-Atoms der  $\text{M-CH}_2\text{R}$ -Gruppe ( $\text{M} = \text{Re}, \text{Ru}$ ) bei hohem Feld, das der  $\text{Fe-CHR-Fe}$ -Gruppe ist dagegen stark tieffeldverschoben. Für die Kohlenstoff-Atome der endständigen Carbonyl-Liganden sind Verschiebungen um 200 ppm, für die der verbrückenden Carbonyl-Liganden um 275 ppm typisch.

Für **4–15** beweisen die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Daten das Vorliegen der jeweiligen Kohlenwasserstoff-Brücke. Die Interpretation der NMR-Spektren der Verbindung **4** erfolgte mit Hilfe von korrelierten NMR-Spektren. Die Daten von **5–7** wurden analog interpretiert. Besonders auffallend sind in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren **4–7** die stark hochfeldverschobenen Signale für  $5(\text{exo})\text{-H}$ . Dies läßt auf eine ausgeprägte Wannenform der Octadienylbrücke schließen<sup>[26]</sup>. Außerdem fällt auf, daß sich die Kopplungskonstanten der allylischen Protonen stark in Abhängigkeit vom  $\sigma$ -gebundenen Metall-Fragment unterscheiden. Sie betragen für  $\text{ML}_n = \text{Re}(\text{CO})_5$  6.8 und 9.8 Hz und für  $\text{ML}_n = \text{CpFe}(\text{CO})_2$  3.9 und 7.8 Hz. In den NMR-Spektren von **6** findet man nur einen Signalsatz. Es ist daher auch in Lösung eine spiegelbildliche Anordnung der beiden  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})$ -Fragmente (siehe Röntgenstrukturanalyse) anzunehmen. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **8–15** charakterisieren eindeutig die 1,3-Dien-Kohlenwasserstoff-Brücken und wurden im Zusammenhang mit bekannten Daten interpretiert<sup>[17,21,23,26]</sup>.

In den *IR-Spektren* von **1,4,8,9,12** und **13** sind die Absorptionen der  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppen, bei **3**, **6** und **10** die der  $\text{Os}(\text{CO})_4$ -Gruppe charakteristisch. Insbesondere die  $a_1$ -Bande des  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Fragments bei  $2130\text{ cm}^{-1}$  und der  $\text{Os}(\text{CO})_4$ -Gruppe bei  $2100\text{ cm}^{-1}$  sind gute Sonden für die Bildung der jeweiligen Komplexe. Die  $\text{CO}$ -Absorptionen der  $\text{Os}(\text{CO})_4$ -Komplexe beweisen die schon früher beobachtete *cis*-Anordnung der beiden  $\text{Os-C-}\sigma$ -Bindungen. Bei **1–4** sind die Banden der verbrückenden  $\text{CO}$ -Gruppen bei  $1744\text{--}1779\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. **8–11** zeigen die Absorptionen der  $\text{Fe-CO}$ -Gruppen bei  $1960\text{ cm}^{-1}$ .

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Komplexe **1–3** lassen sich durch Vergleich mit bekannten Verbindungen<sup>[6,25]</sup> genau interpretieren. Neben dem Singulett bei  $\delta$  4.7 für die Cyclopentadienyl-Liganden findet man bei  $\delta$  3.8 bis 4.4 ein Dublett, welches jeweils der  $\text{M-CH}_2$ -Gruppe ( $\text{M} = \text{Re}, \text{Ru}, \text{Os}$ ) zuzuordnen ist. Typisch für das Signal des H-Atoms der  $\text{Fe-CHR-Fe}$ -Einheit ist eine starke Verschiebung zu

Durch langsames Abkühlen der gesättigten Pentanlösung auf  $-25^{\circ}\text{C}$  erhält man von **4**, durch Überschichten einer gesättigten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung mit Pentan von **6** jeweils gelbe Kristalle.

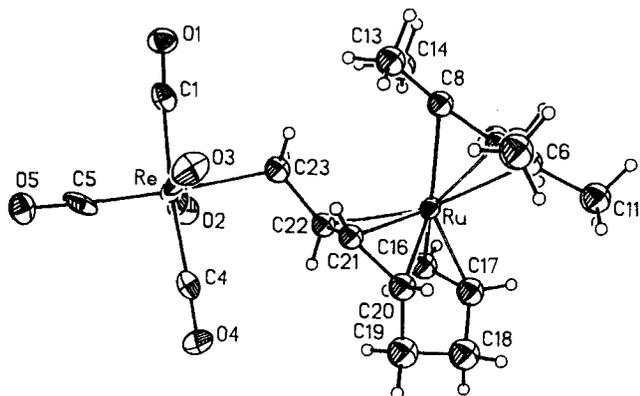


Abb. 1. Molekülstruktur von **4** im Kristall; die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel  $[\circ]$ : Re–C23 229.6(18), Ru–C22 223.6(17), Ru–C21 211.1(17), Ru–C20 216.3(17), Ru–C17 217.2(19), Ru–C16 216.2(18), C16–C17 137.2(25), C17–C18 149.6(28), C19–C20 156.0(27), C20–C21 141.5(24), C21–C22 141.2(21), Re–C23–C22 116.5(12), Ru–C16–C17 71.1(11), Ru–C20–C21 68.7(9), Ru–C21–C22 75.9(10), C20–Ru–C22 68.1(6), C21–C22–C23 120.8(14), C20–C21–C22 121.2(15), C19–C20–C21 122.4(15), C17–C18–C19 108.6(16), C18–C19–C20 108.5(17)

Die Röntgenstrukturanalysen von **4** (Abb.1) und **6** (Abb.2) bestätigen die Koordination der  $\text{Cp}^*\text{Ru}$ -Einheit an eine Allyl- und eine Alkengruppe des Octadienylliganden. Deutlich ist auch die Wannenförmigkeit der Kohlenwasserstoff-Brücken zu erkennen. Das  $\text{Re}(\text{CO})_5$ - bzw.  $\text{Os}(\text{CO})_4$ -Fragment ist immer in *exo*-Stellung gegenüber der  $\text{RuCp}^*$ -Gruppe angeordnet. Die Re–C- bzw. Os–C-Bindungen in **4**, **6** und **9** sind ähnlich lang wie in vergleichbaren Komplexen mit M–C- $\sigma$ -Bindung<sup>[2,17,18,27]</sup>. Die C–C-Bindungsabstände in **4** und **6** sind im Allyl-Fragment anders als bei  $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3\text{-C}_5\text{H}_8)\text{Re}(\text{CO})_5$ <sup>[28]</sup> fast identisch. Die Winkel an den allylischen C-Atomen kommen jeweils dem Idealwert von  $120^{\circ}$  sehr nahe. Die Abstände der terminalen C-Atome der Allyl-Systeme zum Ruthenium-Atom in **4** und **6** unterscheiden sich um etwa 7 pm. Mit 137.2(25) pm bei **4** und 139.0(1) pm bei **6** ist der C–C-Bindungsabstand in der  $\pi$ -gebundenen Alken-Einheit etwas länger als in einem unkoordinierten Alken. Bei  $\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_5$ <sup>[1]</sup> ist der Metallacyclopropan-Charakter stärker ausgeprägt; der entsprechende Abstand beträgt dort 145 pm.

Im Gegensatz zu anderen  $(\text{L}_n\text{M} - \text{KW})_2\text{Os}(\text{CO})_4$ -Komplexen<sup>[1,2,18,27]</sup> mit Chiralitätszentren am Metall  $\sigma$ -gebundenen C-Atom beweist die Röntgenstrukturanalyse von **6** eine  $\text{C}_s$ -Symmetrie. Für eine Röntgenstrukturanalyse (Abb.3) geeignete Kristalle von **9** konnten durch langsames Abkühlen einer gesättigten Pentanlösung auf  $-30^{\circ}\text{C}$  erhalten werden.

Die beiden Kohlenwasserstoff-Liganden in **9** sind jeweils über zwei konjugierte Doppelbindungen an das zentrale Eisen-Atom gebunden und liegen in einer Wannenkongformation vor. Der Abstand Fe–C7 mit benachbarter  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -

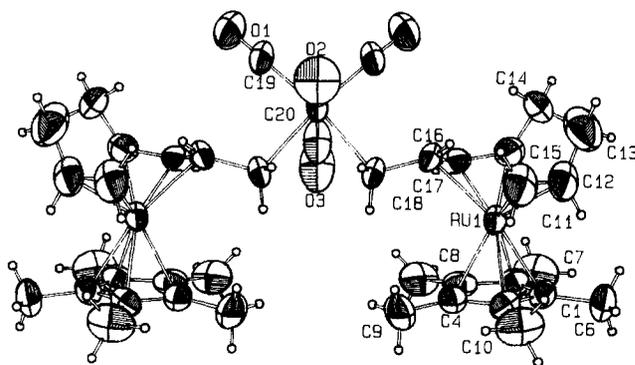


Abb. 2. Molekülstruktur von **6** im Kristall; die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel  $[\circ]$ : Os–C18 223.4(7), Os–C21 195.0(1), Os–C20 192.0(1), Ru–C11 219.7(7), Ru–C12 219.1(7), Ru–C15 216.8(7), Ru–C16 210.7(6), Ru–C17 223.6(6), C11–C12 139.0(1), C12–C13 148.0(1), C14–C15 158.0(1), C15–C16 140.0(1), C16–C17 141.2(9), C17–C18 148.0(9); C18–Os–C18' 81.2(2), C18–Os–C19 172.9(3), C18–Os–C20 85.7(3), Ru–C11–C12 71.3(4), Os–C18–C17 115.8(5), C11–C12–C13 124.8(8), C12–C13–C14 110.3(7), C13–C14–C15 112.6(7), C14–C15–C16 121.4(7), C16–C17–C18 122.1(6)

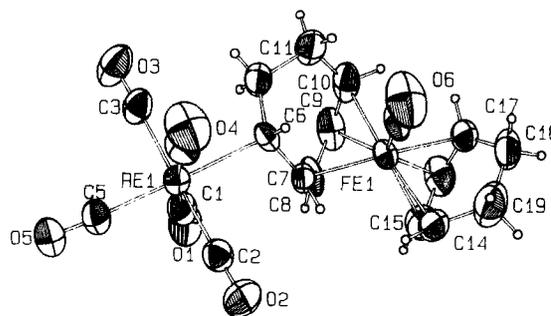


Abb. 3. Molekülstruktur von **9** im Kristall; die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel  $[\circ]$ : Re–C6 234.6(5), Fe–C7 218.1(5), Fe–C10 211.3(7), Fe–C8 203.6(6), Fe–C17 212.1(6), Fe–C9 204.1(7), Fe–C16 204.4(7), Fe–C13 174.4(6), C7–C8 142.3(8), C8–C9 143.3(9), C9–C10 139.0(1), C14–C15 138.0(1), C15–C16 138.0(1), C16–C17 138.0(1), C6–C7 148.1(8), C10–C11 152(1), C14–C19 151.0(1), C13–O6 114(8); C5–Re–C6 178.2(2), C2–Re–C6 89.4(2), C13–Fe–C15 127.0(3), C13–Fe–C14 89.1(3), C7–Fe–C14 101.5(2), C8–Fe–C15 93.6(3), C17–C18–C19 109.9(6), C16–C17–C18 120.7(7), C6–C7–C8 125.6(5), C9–C10–C11 126.4(6), C6–C12–C11 115.6(6), C14–C19–C18 111.5(6)

Gruppe ist mit 218.1(5) pm relativ groß. Die beiden aus den jeweils vier  $\text{sp}^2$ -hybridisierten C-Atomen gebildeten Ebenen liegen annähernd parallel. Diese Geometrie wurde auch bei anderen Verbindungen mit zwei  $\eta^4$ -Dien-Liganden beobachtet<sup>[29]</sup>.

Die heterometallischen, Kohlenwasserstoff-verbrückten Komplexe erscheinen als Vorläufer von heterogenen Katalysatoren von Interesse. Mit ihnen kann die Abscheidung von Metallatomen auf Trägern in bestimmter Stöchiometrie sowie in durch die Kohlenwasserstoffbrücken vorgegebenen Abstand erfolgen. In orientierenden Versuchen wurden die Komplexe **5–7** aus einer Hexan- oder Benzollösung auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (112  $\text{m}^2/\text{g}$ , Merck) abgeschieden und anschließend bei  $500^{\circ}\text{C}$  im  $\text{H}_2$ -Strom zersetzt oder reduziert. Bei der Gasphasenhydrierung von Benzol erwies sich z. B. der aus **6** syn-

thetisierte Katalysator als wesentlich aktiver als der aus einem 1:2-Gemisch von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  und  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  erhaltene Katalysator.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der DEGUSSA AG, Frankfurt, sowie der Wacker Chemie GmbH, München, gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung. Herrn Prof. Dr. H.-P. Boehm, München, danken wir für die Bereitstellung von Geräten.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Argon mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. – Zersetzungspunkte (nicht korrigiert): Schmelzpunktapparat der Firma Büchi (Typ 5). – IR: Perkin-Elmer 841. – NMR: Jeol FX 90 Q, Jeol GSX 270 und Jeol EX 400. – Elementaranalysen: Heraeus VT, CHN-O-Rapid. – Röntgenstrukturanalysen: Tab. 1.

Tab. 1. Kristallographische Daten von **4**, **6** und **9**<sup>[34]</sup>. \* H-Atome an C11 bis C15 nicht verfeinert (rigid model,  $U_{\text{H}} = 1000 \text{ pm}^2$ ), restliche H-Atome verfeinert (rigid model,  $U_{\text{H}} = 1.2 \text{ U}_c$ )

	4	6	9
Summenformel	$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{ReRu}$	$\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{O}_4\text{OsRu}_2$	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{FeRe}$
Molmasse	670.7	991.21	583.99
Kristallgröße	$0.43 \times 0.2 \times 0.1$	$0.2 \times 0.33 \times 0.47$	$0.1 \times 0.3 \times 0.53$
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$Pnma$	$P2_1/c$
a [pm]	1118.0 (5)	1044.2 (3)	1156.9 (2)
b [pm]	1729.5 (7)	3178.8 (6)	1377.0 (4)
c [pm]	1243.6 (5)	1163.6 (4)	1230.4 (3)
$\beta$ [°]	99.39 (3)	-	103.30 (2)
Volumen [nm <sup>3</sup> ]	2.372 (2)	3.8622	1.9076
Z	4	4	4
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.878	1.705	2.031
Abs.-koeff. [mm <sup>-1</sup> ]	5.821	4.081	7.22
Diffraktometer	Syntex-Nicolet R3	E.-N. CAD4	E.-N. CAD4
Meßtemperatur [°C]	18	23	23 ± 1
Meßbereich $2\theta$ [°]	4 - 40	4 - 46	4 - 46
Scanbreite [°]	1.0	$0.60 + 0.35 \tan(\theta)$	$0.80 + 0.35 \tan(\theta)$
Meßzeit	3-10 <sup>h</sup> /min	60 s (max)	60 s (max)
Gemessene Reflexe	2537	3069	2930
Symm. unabh. Reflexe	2227	2726	2764
Beobachtete Reflexe	1812 [F > 3 $\sigma$ (F)]	2358 [I > 3 $\sigma$ (I)]	2364 [I > 2 $\sigma$ (I)]
hkl-Bereich	$0 \leq h \leq 11$ , $0 \leq k \leq 17$ , $-12 \leq l \leq 12$	+h +k +l	-
Programm	SHELXTL PLUS 3.43	SHELXTL PLUS 3.43	SHELXTL PLUS 3.43
H-Atome	geom. pos.*	geom. pos.	geom. pos.
Verfeinerte Parameter	182	220	244
Gewichtung	$w = 1/\sigma^2(F) + 10^{-4}(F)^2$	$w = 1/\sigma^2(F)$	$w = 1/\sigma^2(F)$
R	0.0495	0.0329	0.0256
R <sub>w</sub>	0.0476	0.0429	0.0357
Extrema der letzten Differenz-Fourier-Synthese [e × 10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup> ]	2.60/-0.67	1.156/-1.524	0.53/-1.237
Absorptionskorrektur (min./max. Transmission) empirisch	0.0698/0.1015	0.7615/0.9969	0.4604/0.9984

Die Ausgangskomplexe  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]^{[30]}$ ,  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]^{[31]}$ ,  $\text{Na}[\text{CpFe}(\text{OC})_2]^{[32]}$ ,  $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]^{[33]}$ ,  $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-CH=CH}_2)]\text{BF}_4^{[6]}$ ,  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^2\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{SO}_3\text{CF}_3]^{[11]}$ ,  $[(\text{OC})\text{Fe}(\eta^4\text{-Dien})(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]\text{BF}_4$  (Dien = 2,3-Dimethylbutadien, 1,3-Hexadien)<sup>[19]</sup>,  $[\text{CpCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]\text{PF}_6$ ,  $[\text{CpCo}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]\text{PF}_6^{[21,35]}$  wurden nach Literaturangaben dargestellt.

$\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-CHCH}_2\text{-Re}(\text{CO})_5]$  (**1**): Aus 200 mg (0.31 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  wird in 15 ml THF durch Reduktion mit

$\text{Na}/\text{Hg}$  eine gelborangefarbene  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ -Lösung hergestellt. Diese wird auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlt und portionsweise mit 163 mg (0.37 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-CH=CH}_2)]\text{BF}_4$  versetzt. Es bildet sich rasch eine dunkelrote Lösung. Nach etwa 15min. Rühren wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und anschließend das Lösungsmittel i. Hochvak. entfernt. Das Rohprodukt wird dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen, um in geringen Mengen vorhandenes  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  zu entfernen. Zur weiteren Reinigung wird der Rückstand zweimal mit 10 ml Ether extrahiert, der Extrakt über Kieselgel filtriert, die Lösung auf etwa 3 ml eingengt und das Produkt durch Zugabe von Pentan ausgefällt. **1** fällt nach Waschen mit Pentan und Trocknen i. Hochvak. (6 h) als dunkelrotes Pulver an. Ausb. 165 mg (64%); Zers.-P.  $120^\circ\text{C}$ . – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2119 \text{ cm}^{-1}$  w, 1994 vs, 1960 s, 1918 m, 1761 m. –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.81$  (d, 2H,  $\text{ReCH}_2\text{R}$ ,  $^3J = 8.8 \text{ Hz}$ ), 4.66 (s, 10H, Cp), 13.07 (t, 1H,  $\text{FeCHR-Fe}$ ,  $^3J = 8.8 \text{ Hz}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 33.10$  ( $\text{ReCH}_2\text{R}$ ), 87.84 (Cp), 181.65 ( $\text{ReCO}_{\text{ax}}$ ), 187.60 ( $\text{ReCO}_{\text{äq}}$ ), 200.15 ( $\text{Fe-CHR-Fe}$ ), 213.73 ( $\text{FeCO}$ ), 274.85 ( $\text{Fe-CO-Fe}$ ). –  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{Fe}_2\text{O}_8\text{Re}$  (679.1): ber. C 35.37, H 1.93; gef. C 33.76, H 2.48.

$\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-CHCH}_2\text{-Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  (**2**): Aus 100 mg (0.23 mmol)  $[\text{CpRu}(\text{CO})_2]_2$  wird in 10 ml THF durch Reduktion mit  $\text{Na}/\text{Hg}$  eine rotorangefarbene  $\text{Na}[\text{CpRu}(\text{CO})_2]$ -Lösung hergestellt. Diese wird auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlt und portionsweise mit 158 mg (0.36 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-CH=CH}_2)]\text{BF}_4$  versetzt. Es bildet sich rasch eine dunkelrote Lösung. Nach etwa 15min. Rühren wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und anschließend das Lösungsmittel i. Hochvak. entfernt. Das Rohprodukt wird zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen, um in geringen Mengen vorhandenes  $[\text{CpRu}(\text{CO})_2]_2$  zu entfernen. Zur weiteren Reinigung wird der Rückstand viermal mit 10 ml Ether extrahiert, die Lösung auf etwa 3 ml eingengt und das Produkt durch Zugabe von Pentan ausgefällt. Man erhält **2** nach Waschen mit Pentan und Trocknen i. Hochvak. (6 h) als rotviolettes Pulver. Ausb. 101 mg (49%); Zers.-P.  $151^\circ\text{C}$ . – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1994 \text{ cm}^{-1}$  s, 1949 vs, 1929 s, 1918 m, 1779 s. –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 4.36$  (d, 2H,  $\text{RuCH}_2\text{R}$ ,  $^3J = 8.8 \text{ Hz}$ ), 4.71 (s, 10H,  $\text{FeCp}$ ), 5.44 (5H,  $\text{RuCp}$ ), 12.50 (tr, 1H,  $\text{Fe-CHR-Fe}$ ,  $^3J = 8.8 \text{ Hz}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 33.28$  ( $\text{RuCH}_2\text{R}$ ), 87.85 ( $\text{FeCp}$ ), 89.42 ( $\text{RuCp}$ ), 197.71 ( $\text{RuCO}$ ), 203.84 ( $\text{Fe-CHR-Fe}$ ), 213.59 ( $\text{FeCO}$ ), 274.67 ( $\text{Fe-CO-Fe}$ ). –  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Ru}$  (574.3): ber. C 46.01, H 3.16; gef. C 44.65, H 3.61.

$[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CHCH}_2\text{-})_2\text{Os}(\text{CO})_4]$  (**3**): Eine Suspension von 50 mg (0.14 mmol)  $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$  in 10 ml THF wird auf  $-70^\circ\text{C}$  abgekühlt und mit 123 mg (0.28 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-CH=CH}_2)]\text{BF}_4$  versetzt. Die rote Suspension wird etwa 1 h gerührt, langsam auf Raumtemp. erwärmt und anschließend das Lösungsmittel i. Hochvak. entfernt. Der Rückstand wird zweimal mit je 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, der Extrakt auf etwa 4 ml eingengt und auf eine Chromatographiesäule (Durchmesser 1 cm, 20 cm lang, Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gegeben. Mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eluiert man nacheinander eine gelbe, eine orangefarbene und eine breite rote Bande. Letztere Fraktion enthält das Produkt und wird vom Lösungsmittel befreit. Danach wird **3** mit Pentan gewaschen und 6 h i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 68 mg (48%); Zers.-P.  $128^\circ\text{C}$ . – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2119 \text{ cm}^{-1}$  vw, 2047 m, 2039 m, 2016 s, 2008 w, 1956 vs, 1925 m, 1751 s. –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 4.01 (d, 4H,  $\text{OsCH}_2\text{R}$ ,  $^3J = 8.4 \text{ Hz}$ ), 4.72 (s, 20H, Cp), 13.01 (t, 2H,  $\text{Fe-CHR-Fe}$ ,  $^3J = 8.4 \text{ Hz}$ ). – Wegen der geringen Löslichkeit von **3** in den gängigen Lösungsmitteln konnte kein  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum gemessen werden. –  $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Fe}_4\text{O}_{10}\text{Os}$  (1008.1): ber. C 40.51, H 2.61; gef. C 41.07, H 3.04.

Umsetzung von  $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CHCH}_2\text{-})]\text{BF}_4$  mit  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ ,  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ ,  $[\text{CpW}(\text{CO})_3]^-$  und Natriumamalgame

a) Aus 100 mg (0.26 mmol)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  wird in 15 ml THF durch Reduktion mit Natriumamalgam eine gelbgrüne  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ -Lösung hergestellt. Diese wird auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlt und portionsweise mit 183 mg (0.42 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-CH=CH}_2)]\text{BF}_4$  versetzt. Innerhalb weniger min bildet sich eine Suspension mit einem ziegelroten Festkörper. Man erwärmt langsam auf Raumtemp., zentrifugiert und pipettiert die überstehende THF-Lösung ab, die  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  enthält. Das Rohprodukt wird zur Reinigung zweimal mit je 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , Aceton und Pentan gewaschen und 6 h i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 141 mg (96%); Zers.-P.  $245^\circ\text{C}$ . – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1958\text{ cm}^{-1}$  vs, 1934 m, 1744 s. – Wegen der geringen Löslichkeit von **4** in den gängigen Lösungsmitteln konnten keine NMR-Spektren gemessen werden. Gef. C 50.01, H 4.05.

b) Dasselbe Produkt erhält man bei entsprechenden Umsetzungen aus einer roten  $\text{Na}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$ -Lösung in 15 ml THF, hergestellt aus 100 mg (0.28 mmol)  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$  durch Reduktion mit Natriumamalgam, mit 199 mg (45 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-CH=CH}_2)]\text{BF}_4$  oder aus einer Lösung von 100 mg (0.28 mmol)  $\text{Na}[\text{CpW}(\text{CO})_3]$  in 15 ml THF mit 123 mg (0.28 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-CH=CH}_2)]\text{BF}_4$ . Die Rohprodukte werden wie bei a) durch Waschen mit polaren und unpolaren Lösungsmitteln gereinigt. Die Ausbeuten sind ebenfalls praktisch quantitativ.

c) Eine Lösung von 100 mg (0.23 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-CH=CH}_2)]\text{BF}_4$  in 20 ml THF wird mit 0.5 ml (2.2 mmol Na)  $\text{Na}/\text{Hg}$  (100 mg Natrium auf 1 ml Quecksilber) versetzt und langsam 1 h gerührt. Die ziegelrote Suspension wird vom Natriumamalgam abpipettiert. Nach Abtrennen des Lösungsmittels durch Zentrifugieren wird zweimal mit je 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , Aceton und Pentan gewaschen und 6 h i. Hochvak. getrocknet. Die Ausbeute ist wie oben nahezu quantitativ; 72 mg (89%).

$\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Re}(\text{CO})_5$  (**4**): Man legt 493 mg (1.0 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]\text{SO}_3\text{CF}_3$  in 10 ml THF bei  $-70^\circ\text{C}$  vor und tropft eine auf  $-10^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$  zu, die zuvor aus 466 mg  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  durch Reduktion mit Natriumamalgam in 10 ml THF gewonnen wurde. Nach 3 min erhält man so eine klare, gelbe Lösung, die auf  $0^\circ\text{C}$  aufgetaut wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Hochvak. löst man **4** mit dreimal 15 ml Pentan aus dem orangefarbenen Rohprodukt. Durch Einengen auf 4 ml und Abkühlen auf  $-70^\circ\text{C}$  fällt **4** als gelbes Pulver aus. Dieses wird aus Pentan umkristallisiert und 5 h i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 617 mg (92%); Schmp.  $114\text{--}116^\circ\text{C}$ . – IR (Pentan):  $\tilde{\nu} = 2119\text{ cm}^{-1}$  s, 2043 w, 2006 vs, 1981 vs, 1939 w. –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -0.05$  (m, 1H, 5-H), 0.99 (d, 1H, 8-H,  $^3J_{7,8} = 10.74$  Hz), 1.55 (m, 1H, 5'-H), 1.60 (s, 15H, Cp\*), 1.77 (dd, 1H, 1'-H,  $^3J_{1,2} = 12.2$ ,  $^2J = 11.23$  Hz), 2.00 (m, 2H, 6-H), 2.12 (m, 2H, 1, 8'-H,  $^3J_{7,8'} = 8.3$  Hz), 2.83 (m, 1H, 2-H), 3.02 (dd, 1H, 3-H,  $^3J_{2,3} = 6.83$ ,  $^3J_{2,3} = 9.3$  Hz), 3.12 (m, 1H, 7-H), 3.44 (m, 1H, 4-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -1.78$  (C-1), 9.04 (Cp-CH<sub>3</sub>), 27.27 (C-5), 38.5 (C-6), 45.44 (C-8), 68.95 (C-7), 70.56 (C-4), 77.07 (C-2), 81.08 (C-3), 91.47 (Cp\*), 182.35 (ReCO<sub>ax</sub>), 187.35 (ReCO<sub>äq</sub>). –  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{ReRu}$  (670.7): ber. C 41.19, H 4.06; gef. C 41.25, H 4.08.

$\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$  (**5**): 265 mg (0.75 mmol)  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$  werden in 10 ml THF mit Natriumamalgam bei Raumtemp. reduziert. Die rote Lösung wird auf  $-20^\circ\text{C}$  vorgekühlt und bei  $-70^\circ\text{C}$  langsam zu einer Suspension von 617 mg (1.25 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]\text{SO}_3\text{CF}_3$  in 8 ml THF getropft. Die dabei entstehende rote Lösung wird nach 5 min auf  $-30^\circ\text{C}$  erwärmt und vom Lösungsmittel befreit. Bei  $-10^\circ\text{C}$  extrahiert man den roten Rückstand zweimal mit je 15 ml Pentan. Die Pentanlösung wird auf 5 ml eingengt und bei  $-70^\circ\text{C}$  10 min gerührt. Der

rote Pentanüberstand wird vom orangefarbenen Feststoff abgehoben und verworfen. Anschließend wäscht man **5** zweimal mit je 3 ml Pentan ( $-70^\circ\text{C}$ ). Das orangefarbene Pulver wird 5 h i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 514 mg (79%); Zers.-P.  $95^\circ\text{C}$ . – IR (Pentan):  $\tilde{\nu} = 1993\text{ cm}^{-1}$  s, 1926 s. –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.03$  (m, 1H, 5-H), 1.01 (d, 1H, 8-H,  $^3J_{7,8} = 11.2$  Hz), 1.60 (s, Cp-CH<sub>3</sub>), 1.65 (m, 1H, 5'-H), 2.05 (m, 3H, 1', 6-H), 2.16 (d, 1H, 8'-H,  $^3J_{7,8'} = 9.3$  Hz), 2.37 (m, 1H, 1-H), 2.80 (dd, 1H, 3-H,  $^3J_{2,3} = 3.9$ ,  $^3J_{3,4} = 7.8$  Hz), 3.16 (m, 2H, 2,7-H), 3.51 (m, 1H, 4-H), 4.76 (s, Cp), –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 9.3$  (Cp-CH<sub>3</sub>), 10.4 (C-1), 27.85 (C-5), 38.55 (C-6), 45.52 (C-8), 69.35 (C-7), 71.36 (C-4), 74.5 (C-2), 82.07 (C-3), 86.13 (Cp), 91.51 (Cp\*), 218.5 (FeCO). –  $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{FeO}_2\text{Ru}$  (521.4): ber. C 57.59, H 6.19; gef. C 57.77, H 6.25.

$[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]_2\text{Os}(\text{CO})_4$  (**6**): Man legt 150 mg (0.425 mmol)  $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$  in 8 ml THF bei  $-70^\circ\text{C}$  vor und tropft eine auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 419 mg (0.85 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]\text{SO}_3\text{CF}_3$  in 8 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu. Nach 30 min wird das Reaktionsgemisch langsam auf  $0^\circ\text{C}$  gebracht. Man engt die gelbe Lösung vollständig ein und extrahiert den Rückstand zweimal mit je 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan (1:2). Die gesammelten Extrakte werden auf 4 ml eingengt und 30 min bei  $-70^\circ\text{C}$  gerührt. Das ausgefallene zitronengelbe Pulver wäscht man anschließend mit 5 ml Pentan ( $-70^\circ\text{C}$ ). **6** wird 10 min i. Hochvak. getrocknet, in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und die Lösung mit 15 ml Pentan überschichtet. Nach 2 d bei  $-25^\circ\text{C}$  erhält man **6** in Form von gelben plättchenförmigen Kristallen. Ausb. 248 mg (59%); Schmp.  $128\text{--}131^\circ\text{C}$ . – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2106\text{ cm}^{-1}$  m, 2033 sh, 2029 m, 2014 vs. –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.07$  (m, 1H, 5-H), 1.01 (d, 1H, 8-H,  $^3J_{7,8} = 10.75$  Hz), 1.59 (s, Cp-CH<sub>3</sub>), 1.70 (m, 2H, 1',5'-H), 1.99 (m, 2H, 6-H), 2.12 (d, 1H, 8'-H,  $^3J_{7,8'} = 8.8$ ), 2.18 (dd, 1H, 1-H,  $^3J_{1,2} = 11.23$ ,  $^2J_{1,1'} = 3.42$  Hz), 2.67 (m, 1H, 2-H), 2.94 (m, 1H, 3-H), 3.11 (m, 1H, 7-H), 3.44 (m, 1H, 4-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.35$  (C-1), 9.09 (Cp-CH<sub>3</sub>), 27.71 (C-5), 38.32 (C-6), 45.51 (C-8), 69.24 (C-7), 71.08 (C-4), 74.3 (C-2), 81.25 (C-3), 170.63, 181.38 (OsCO). –  $\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{O}_4\text{OsRu}_2$  (991.2): ber. C 48.47, H 5.49; gef. C 48.52, H 5.51.

#### $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]_2$ (**7**)

a) Die durch Reduktion von 293 mg (0.75 mmol)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  in 12 ml THF mit Natriumamalgam erhaltene, gelbgrüne Lösung tropft man bei  $-70^\circ\text{C}$  mittels einer Teflonkanüle zu einer Suspension von 617 mg (1.25 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]\text{SO}_3\text{CF}_3$  in 5 ml THF. Es bildet sich sofort eine klare, orangefarbene Lösung, die bei  $-10^\circ\text{C}$  vom Lösungsmittel befreit wird. Man extrahiert **7** zusammen mit  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  mit dreimal 10 ml Pentan aus dem Rückstand heraus.  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  wird durch Absublimieren bei  $30^\circ\text{C}$  i. Hochvak. (8 h) entfernt. Ausb. 202 mg (47%); Zers.-P.  $88^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.09$  (m, 1H, 5-H), 0.98 (d, 1H, 8-H,  $^3J_{7,8} = 11.23$  Hz), 1.57 (s, Cp-CH<sub>3</sub>), 1.66 (m, 1H, 5'-H), 1.82 (m, 2H, 6-H), 2.02 (m, 3H, 1,2-H), 2.12 (m, 1H, 8'-H,  $^3J_{8,7} = 9.27$  Hz), 2.88 (dd, 1H, 3-H,  $^3J_{2,3} = 6.84$ ,  $^3J_{3,4} = 9.28$  Hz), 3.18 (m, 1H, 7-H), 3.49 (m, 1H, 4-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.06$  (Cp-CH<sub>3</sub>), 18.45 (C-1), 27.85 (C-5), 38.24 (C-6), 45.21 (C-8), 53.57 (C-4), 69.67 (C-7), 72.03 (C-2), 83.89 (C-3), 91.38 (Cp\*). –  $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{Ru}_2$  (689.0): ber. C 62.76, H 7.90; gef. C 61.65, H 7.82.

b) 500 mg (1.02 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]\text{SO}_3\text{CF}_3$  werden in 20 ml THF suspendiert, auf  $-20^\circ\text{C}$  vorgekühlt und mit 1 ml 0.9proz. Natriumamalgam versetzt. Man rührt 30 min bei  $-20^\circ\text{C}$  und weitere 2 h bei Raumtemp. Die orangefarbene Lösung wird vom Lösungsmittel befreit und wie oben beschrieben mit Pentan behandelt. Nach Trocknen i. Hochvak. erhält man ein orangefarbenes Pulver. Ausb. 234 mg (68%); Zers.-P.  $88^\circ\text{C}$ . –  $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{Ru}_2$  (689.0): ber. C 62.76, H 7.90; gef. C 62.77, H 7.81.

$[(Cp^*Ru(\mu-\eta^2:\eta^2-C_8H_{12}))][CpMo(CO)_3]$ : Eine Suspension von 283 mg (0.57 mmol)  $[(Cp^*Ru(\mu-\eta^2:\eta^2-C_8H_{12}))SO_3CF_3]$  in 5 ml THF wird bei  $-70^\circ C$  mit einer Lösung von  $Na[CpMo(CO)_3]$ , die durch  $Na/Hg$ -Reduktion aus 150 mg  $[CpMo(CO)_3]_2$  in 10 ml THF erzeugt wurde, versetzt. Die gelbe Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemp. erwärmt, weitere 20 min gerührt und schließlich i. Hochvak. vom Lösungsmittel befreit. Die Extraktion mit dreimal 5 ml  $CH_2Cl_2$  liefert eine gelbe Lösung, die auf 3 ml eingengt und bei  $-20^\circ C$  mit 20 ml Ether versetzt wird. Der zitronengelbe Niederschlag wird erneut aus  $CH_2Cl_2$ /Ether umgefällt und i. Vak. getrocknet. Ausb. 292 mg (87%); Zers.-P.  $130^\circ C$ . –  $C_{25}H_{32}MoO_3Ru$  (589.6): ber. C 52.97, H 5.47; gef. C 51.68, H 5.37.

$(OC)Fe(\eta^4-C_6H_{10})(\mu-\eta^1:\eta^1-C_7H_9)Re(CO)_5$  (**8**): Man suspendiert 207 mg (0.6 mmol)  $[(OC)Fe(\eta^4-C_6H_{10})(\eta^5-C_7H_9)]BF_4$  in 5 ml THF und tropft bei  $-78^\circ C$  unter Rühren eine orangefarbene Lösung von  $NaRe(CO)_5$  [dargestellt aus 280 mg (0.43 mmol)  $Re_2(CO)_{10}$ ] zu. Nach 10 min. Rühren erwärmt man das Reaktionsgemisch auf  $-10^\circ C$ , entfernt das Lösungsmittel i. Hochvak. und extrahiert bei  $0^\circ C$  dreimal mit 15 ml Pentan. Die vereinigten Extrakte werden auf 4 ml eingengt, und die überstehende Lösung wird vom festen, orangefarbenen **8** abgetrennt. Der zunächst anfällende wachsartige Feststoff kann durch Lösen in 8 ml Pentan und langsames Abkühlen auf  $-70^\circ C$  in orangefarbene Kristalle übergeführt werden. Ausb. 203 mg (58%); Zers.-P.  $72^\circ C$ . – IR (Pentan):  $\tilde{\nu} = 2120\text{ cm}^{-1}$  s, 2048 m, 2010 vs, 1985 vs, 1964 s. –  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = -0.52$  (d, 2H,  $CH_{2,3,4}$ ,  $^2J = 8.3$  Hz), 0.91 (d, 2H,  $CH_{2,5,6}$ ,  $^2J = 13.7$  Hz), 1.69 (m, 2H, 6', 7'-H), 1.75 (s, 3H, Me), 1.85 (s, 3H, Me), 1.94 (m, 1H, 7-H), 2.11 (m, 1H, 6-H), 2.42 (m, 1H, 1-H), 2.79 (dd, 1H, 4-H), 3.64 (m, 1H, 5-H), 3.78 (m, 1H, 3-H), 3.98 (m, 1H, 2-H). –  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 17.35, 17.82$  (Me); 23.29 (C-5); 35.94, 41.12 (C-6,7); 41.67, 41.76 (C-8,11), 58.45 (C-1); 80.17 (C-4); 82.80, 89.21 (C-2,3); 90.76, 91.75 (C-9,10); 181.02, 186.62 (ReCO); 213.29 (FeCO). –  $C_{19}H_{19}FeO_6Re$  (585.4): ber. C 38.98, H 3.27; gef. C 39.08, H 3.27.

$(OC)Fe(\eta^4-C_6H_8)(\mu-\eta^1:\eta^1-C_7H_9)Re(CO)_5$  (**9**): Eine Lösung von  $Na[Re(CO)_5]$ , die durch Reduktion von 340 mg (0.52 mmol)  $Re_2(CO)_{10}$  mit Natriumamalgam in 10 ml THF erhalten wurde, kühlt man auf  $-20^\circ C$ . Mit einer Teflonkanüle tropft man bei  $-70^\circ C$  die Lösung zu einer Suspension von 258 mg (0.75 mmol)  $[(OC)Fe(\eta^4-C_6H_8)(\eta^5-C_7H_9)]BF_4$  in 8 ml THF. Es bildet sich sofort eine klare, orangefarbene Lösung, die auf  $-20^\circ C$  aufgetaut wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei dieser Temp. extrahiert man bei  $0^\circ C$  dreimal mit 15 ml Pentan. Die vereinigten Extrakte werden auf 4 ml eingengt, und die überstehende Lösung wird vom orangefarbenen, feinkristallinen **9** abgetrennt. Durch erneutes Auflösen in 10 ml Pentan bei Raumtemp. und anschließendes Kühlen auf  $-25^\circ C$  über Nacht wird **9** in Form von orangefarbenen Kristallen erhalten. Ausb. 346 mg (79%); Zers.-P.  $80^\circ C$ . – IR (Pentan):  $\tilde{\nu} = 2120\text{ cm}^{-1}$  w, 2049 m, 2011 vs, 1985 vs, 1958 m. –  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 1.08$  (m, 2H, 12-H), 1.69 (m, 2H, 7-H), 1.90 (m, 3H, 6', 13-H), 2.10 (m, 1H, 6-H), 2.41 (m, 1H, 8-H), 2.49 (m, 1H, 11-H), 2.62 (m, 1H, 1-H), 2.77 (dd, 1H, 4-H,  $^3J_{3,4} = 12.7$ ,  $^3J_{4,5} = 3.4$  Hz), 3.81 (m, 1H, 5-H), 4.28 (m, 1H, 3-H), 4.38 (m, 1H, 9-H), 4.50 (m, 1H, 2-H), 4.58 (m, 1H, 10-H). –  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 23.26$  (C-5), 24.37, 24.59 (C-12,13), 36.04, 41.93 (C-6,7), 59.43 (C-1), 60.47, 61.22 (C-8,11), 77.86 (C-4), 81.14, 84.36 (C-9,10), 82.1, 84.36 (C-2,3), 181.47 (ReCO<sub>ax</sub>), 186.99 (ReCO<sub>aq</sub>). –  $C_{19}H_{17}FeO_6Re$  (583.4): ber. C 39.12, H 2.94; gef. C 39.42, H 2.96.

$[(OC)Fe(\eta^4-C_6H_8)(\mu-\eta^1:\eta^1-C_7H_9)]_2Os(CO)_4$  (**10**): Man löst 309 mg (0.9 mmol)  $[(OC)Fe(\eta^4-C_6H_8)(\eta^5-C_7H_9)]BF_4$  in 15 ml  $CH_2Cl_2$  und gibt bei  $-70^\circ C$  157 mg (0.45 mmol)  $Na_2[Os(CO)_4]$  zu.

Nach 1 h erhält man eine gelbe Lösung, die bei  $-10^\circ C$  auf 5 ml eingengt wird. Nach Zugabe von 20 ml Pentan rührt man 30 min bei  $-70^\circ C$ . Anschließend wird die entstandene Suspension zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird abgetrennt, auf 3 ml eingengt und auf  $-70^\circ C$  abgekühlt. Das ausgefallene, orangefarbene Pulver wird noch zweimal bei  $-70^\circ C$  mit je 3 ml Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 132 mg (36%); Zers.-P.  $61^\circ C$ . – IR (Pentan):  $\tilde{\nu} = 2116\text{ cm}^{-1}$  m, 2038 vs, 2033 vs, 2004 s, 1956 s. –  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 1.13$  (m, 2H, 12-H), 1.92 (m, 6H, 6,7,13-H), 2.52 (m, 4H, 1,4,8,11-H), 3.83 (m, 1H, 5-H), 4.48 (m, 4H, 2,3,9,10-H). –  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 24.04, 24.37$  (C-12,13), 24.64 (C-5), 32.3, 35.72 (C-6,7), 59.63 (C-1), 62.0, 62.11 (C-8,11), 79.31 (C-4), 82.38, 82.54 (C-9,10), 82.14, 84.87 (C-2,3), 179.85 (OsCO). –  $C_{32}H_{34}Fe_2O_6Os$  (816.5): ber. C 47.07, H 4.20; gef. C 47.85, H 4.72.

$[(OC)Fe(\eta^4-C_6H_8)(\mu-\eta^1:\eta^1-C_7H_9)]_2$  (**11**): 859 mg (2.5 mmol)  $[(OC)Fe(\eta^4-C_6H_8)(\eta^5-C_7H_9)]BF_4$  werden in 15 ml THF suspendiert. Die Reduktion mit Natriumamalgam erfolgt bei  $-15^\circ C$  durch 2stdg. Rühren. Dabei kommt es zu einer Klärung der Suspension, und man erhält schließlich eine tiefrote Lösung. Diese wird abgetrennt und bei  $0^\circ C$  vom Lösungsmittel befreit. Aus dem klebrigen Rückstand löst man **11** durch dreimalige Extraktion mit je 10 ml Pentan heraus. Die gesammelten Extrakte werden bis auf 3 ml reduziert. Kühlen auf  $-70^\circ C$  liefert eine ölige orangefarbene Substanz. Diese wird nach Verwerfen des Pentanüberstandes mit 5 ml Pentan versetzt und bei  $-70^\circ C$  1 h kräftig gerührt. Man erhält schließlich ein orangefarbenes Pulver. Ausb. 308 mg (48%); Zers.-P.  $51^\circ C$ . – IR (Pentan):  $\tilde{\nu} = 1963\text{ cm}^{-1}$  s. –  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.04$  (m, 3H, 5,12-H), 1.97 (m, 6H, 6,7,13-H), 2.58 (m, 4H, 1,4,8,11-H), 4.46 (m, 4H, 2,3,9,10-H). –  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 23.91, 24.16$  (C-12,13), 28.76 (C-5), 32.07, 32.57 (C-6,7), 59.09, 59.29, 61.58, 61.74 (C-1,4,8,11), 80.91, 81.95, 83.13, 84.13 (C-2,3,9,10). –  $C_{28}H_{34}Fe_2O_2$  (514.3): ber. C 65.40, H 6.66; gef. C 64.79, H 6.54.

$CpCo(\mu-\eta^1:\eta^1-C_6H_7)Re(CO)_5$  (**12**): Aus 200 mg (0.31 mmol)  $Re_2(CO)_{10}$  wird in 15 ml THF durch Reduktion mit  $Na/Hg$  eine gelborangefarbene  $Na[Re(CO)_5]$ -Lösung hergestellt. Diese wird auf  $-70^\circ C$  gekühlt und portionsweise mit 129 mg (0.37 mmol)  $[CpCo(\eta^5-C_6H_7)]PF_6$  versetzt. Es bildet sich rasch eine rotorangefarbene Lösung. Nach etwa 30 min. Rühren wird langsam auf  $-40^\circ C$  erwärmt und anschließend das Lösungsmittel bei dieser Temp. i. Hochvak. entfernt. Das Rohprodukt wird zweimal mit je 5 ml Pentan bei  $-30^\circ C$  gewaschen, um in geringen Mengen vorhandenes  $Re_2(CO)_{10}$  zu entfernen. Durch dreimalige Extraktion mit je 15 ml Pentan bei  $-30^\circ C$  und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man **12** als orangeroten Feststoff, der noch 6 h bei  $-30^\circ C$  i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 82 mg (42%); Zers.-P.  $45^\circ C$ . – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2114\text{ cm}^{-1}$  w, 2026 m, 2006 vs, 1993 s, 1980 m. –  $^1H$ -NMR (90 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 0.87-1.36$  (m, 2H, 1,2<sub>exo</sub>-H), 1.66–2.22 (m, 2H, 2<sub>endo</sub>,6-H), 3.24 (m, 1H, 3-H), 4.27 (m, 1H, 5-H), 4.71 (s, 5H, Cp), 4.97 (m, 1H, 4-H). – **12** zersetzt sich in Lösung zu schnell, um saubere  $^{13}C$ -NMR-Spektren zu erhalten. –  $C_{16}H_{11}CoO_5Re$  (529.8): ber. C 36.45, H 2.09; gef. C 35.54, H 2.26.

$CpCo(\mu-\eta^1:\eta^1-C_7H_9)Re(CO)_5$  (**13**): Aus 200 mg (0.31 mmol)  $Re_2(CO)_{10}$  wird in 15 ml THF durch Reduktion mit Natriumamalgam eine gelborangefarbene  $Na[Re(CO)_5]$ -Lösung hergestellt. Diese wird auf  $-70^\circ C$  gekühlt und portionsweise mit 134 mg (0.37 mmol)  $[CpCo(\eta^5-C_7H_9)]PF_6$  versetzt. Es bildet sich rasch eine rotorangefarbene Lösung. Nach etwa 30 min. Rühren wird langsam auf  $-40^\circ C$  erwärmt und anschließend das Lösungsmittel bei dieser Temp. i. Hochvak. entfernt. Das Rohprodukt wird bei  $-30^\circ C$  ein-

mal mit 5 ml Pentan gewaschen, um in geringen Mengen vorhandenes  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  zu entfernen. Durch zweimalige Extraktion mit je 15 ml Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$  und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man **13** als rotvioletten Feststoff, der noch 6 h bei  $-30^\circ\text{C}$  i. Hochvak. getrocknet wird und sich bei Raumtemp. rasch zersetzt. Ausb. 133 mg (66%); Zers.-P.  $50^\circ\text{C}$ . – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2116\text{ cm}^{-1}$  (m), 2041 (m), 2008 (vs), 1981 (s), 1960 (m). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.09\text{--}2.25$  (m, 6H, 1,3,7-H), 3.07 (m, 1H, 4-H), 4.23 (m, 1H, 6-H), 4.64 (s, 5H, Cp), 4.71 (m, 1H, 5-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 23.95$  (C-1), 36.14 (C-2), 40.89 (C-3), 46.80 (C-7), 68.39 (C-4), 74.83 (C-6), 80.91 (Cp), 81.27 (C-5), 187.43 (ReCO). –  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{CoO}_5\text{Re}$  (543.8): ber. C 37.54, H 2.59; gef. C 35.36, H 2.36.

$[\text{CpCo}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_7\text{-})]_2$  (**14**): Zu einer gelbgrünen Lösung von  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  in 15 ml THF, dargestellt aus 100 mg (0.26 mmol)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  durch Reduktion mit Natriumamalgam, werden bei  $-70^\circ\text{C}$  153 mg (0.44 mmol)  $[\text{CpCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]\text{PF}_6$  gegeben. Nach etwa 1 h hat sich eine gelbbraune Lösung gebildet. Man läßt auf Raumtemp. kommen, entfernt das Lösungsmittel i. Hochvak. und extrahiert viermal mit je 10 ml Pentan. Das Lösungsmittel wird wieder i. Hochvak. entfernt und das im Rückstand enthaltene  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  durch Sublimation (4 h) bei etwa  $50^\circ\text{C}$  vollständig abgetrennt. Um **14** von geringen Mengen Zersetzungsprodukten abzutrennen, wird nochmals mit zweimal 15 ml Pentan extrahiert, das Lösungsmittel entfernt und der orangefarbene Feststoff 6 h i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 50 mg (57%); Zers.-P.  $155^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.25$  (m, 2H, 2,2'-*exo*-H), 1.57 (m, 4H, 1,1',2,2'-*endo*-H), 2.87 (m, 4H, 3,3',6,6'-H), 4.58 (s, 10H, Cp), 4.81 (m, 4H, 4,4',5,5'-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 30.32$  (C-2), 47.59 (C-1), 49.71 (C-3), 56.62 (C-6), 77.19 (C-4,5), 79.69 (Cp). –  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Co}_2$  (406.3): ber. C 65.03, H 5.95; gef. C 63.85, H 6.10.

$[\text{CpCo}(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_9\text{-})]_2$  (**15**): Zu einer gelbgrünen Lösung von  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  in 15 ml THF, dargestellt aus 100 mg (0.26 mmol)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  durch Reduktion mit Natriumamalgam, werden bei  $-70^\circ\text{C}$  159 mg (0.44 mmol)  $[\text{CpCo}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]\text{PF}_6$  gegeben. Nach etwa 1 h hat sich eine gelbbraune Lösung gebildet. Man läßt auf Raumtemp. kommen und entfernt das Lösungsmittel i. Hochvak. Die weitere Reinigung erfolgt wie bei **14**. Man erhält so den Komplex **15** als rotorangefarbenen Feststoff. Ausb. 67 mg (70%); Zers. ab  $144^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.06\text{--}1.48$  (m, 4H, 1,1',2,2'-*exo*-H), 1.60–1.85 (m, 6H, 2,2'-*endo*, 3,3'-*exo* und *endo*-H), 2.70 (m, 2H, 7,7'-H), 3.01 (m, 2H, 4,4'-H), 4.57 (s, 10H, Cp), 4.63–4.93 (m, 4H, 5,5',6,6'-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 24.33$  (C-2), 31.46 (C-3), 47.97 (C-1), 49.18 (C-7), 50.89 (C-4), 80.38 (C-5,6), 81.29 (Cp). –  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Co}_2$  (434.3): ber. C 66.36, H 6.50; gef. C 65.35, H 6.41.

\* Herrn Professor Ekkehard Lindner zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] XXIX. Mitteilung: S. Hüffer, M. Wieser, K. Polborn, W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [2] Übersicht: W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 969–996; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 923–949.
- [3] S. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos, *Nouv. J. Chim.* **1977**, *1*, 445–447; S. G. Davies, M. L. H. Green, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 3047–3077.
- [4] R. E. Lehmann, J. K. Kochi, *Organometallics* **1991**, *10*, 190–202; J. K. Kochi, T. M. Bockman, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *33*, 51–124; B. Olgemöller, W. Beck, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 867–876.
- [5] S. C. Kao, P. P. Y. Lu, R. Pettit, *Organometallics* **1982**, *1*, 911–918.
- [6] C. P. Casey, P. C. Vosejka, *Organometallics* **1988**, *7*, 934–936; A. F. Dyke, S. A. R. Knox, M. J. Morris, P. J. Naish, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1417–1426.
- [7] C. P. Casey, S. R. Marder, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1985**, *4*, 762–766.
- [8] C. P. Casey, M. S. Konings, S. R. Marder, *Polyhedron* **1988**, *7*, 881–902; C. P. Casey, M. S. Konings, S. R. Marder, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *345*, 125–134.
- [9] W. P. Schaefer, J. M. Spotts, S. R. Marder, *Acta. Crystallogr., Sect. C*, **1992**, *48*, 811–814.
- [10] W. P. Fehlhammer, A. Schröder, J. Fuchs, E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 604–606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 590–592.
- [11] K. Masuda, K. Nakano, T. Fukahori, H. Nagashima, K. Itoh, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, C21–C24.
- [12] R. E. Dessy, R. L. Pohl, R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5121–5124; C. K. Lai, W. G. Feighery, Y. Zhen, J. D. Atwood, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3929–3930.
- [13] M. S. Corrairie, C. K. Lai, Y. Zehn, M. R. Churchill, L. A. Buttrey, J. W. Ziller, J. D. Atwood, *Organometallics* **1992**, *11*, 35–40; W. S. Stiejewske, R. F. See, M. R. Churchill, J. D. Atwood, *ibid.* **1993**, *12*, 4413–4419, und dort zitierte Literatur.
- [14] A. J. Birch, I. D. Jenkins, *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis* (Ed.: H. Alper), Academic Press, New York, **1976**, Bd. 1; A. J. Pearson, *Advances in Metallorganic Chemistry* (Ed.: L. S. Liebeskind) Jai Press, London, **1989**, Bd. 1; R. D. Pike, D. A. Sweigart, *Synlett* **1990**, 565–571; G. R. Stephenson, P. W. Howard, D. A. Owen, A. J. Whitehead, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 641–642; H. J. Knölker, R. Boese, K. Hartmann, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *17*, 1953–1956; H. J. Knölker, M. Baumeister, J.-B. Pannek, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2783–2793.
- [15] F. O. Fischer, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 919.
- [16] P. Powell, *Reactions of Coordinated Ligands* (Ed.: P. S. Braterman), Plenum Press, New York, **1986**, Bd. 1; P. L. Pauson, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 207–221; A. J. Pearson, *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Ed.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, **1982**, Bd. 8, S. 939–1011; L. A. P. Kane-Maguire, E. D. Honig, D. A. Sweigart, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 525–543; G. R. Stephenson, H. Finch, D. Owen, S. Swanson, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5649–5662.
- [17] W. Beck, B. Niemer, J. Breimair, J. Heidrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 79–83. B. Niemer, J. Breimair, B. Wagner, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2227–2236.
- [18] B. Niemer, J. Breimair, J. Heidrich, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2237–2244.
- [19] B. F. G. Johnson, J. Lewis, T. W. Matheson, I. E. Ryder, M. V. Twigg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 269–270; B. F. G. Johnson, J. Lewis, I. E. Ryder, M. V. Twigg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 421–425; J. A. Smith, D. V. Howe, B. F. G. Johnson, J. Lewis, I. E. Ryder, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *82*, 257–260.
- [20] A. Salzer, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *87*, 101–108; A. Salzer, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *17*, 221–224.
- [21] A. Salzer, P. Bigler, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *48*, 199–203.
- [22] M. Wieser, K. Karaghiosoff, W. Beck, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1081–1089.
- [23] G. E. Herberich, R. Michelbrink, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 3615–3618; Y.-H. Lai, W. Tam, K. P. C. Vollhardt, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *216*, 97–103.
- [24] W. E. Geiger, T. Gennett, G. A. Lane, A. Salzer, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1986**, *5*, 1352–1359.
- [25] C. P. Casey, M. S. Konings, M. A. Gohdes, M. W. Meszaros, *Organometallics* **1988**, *7*, 2103–2107.
- [26] J. Breimair, M. Steimann, B. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 7–10; M. Wieser, K. Sünkel, Ch. Robl, W. Beck, *ibid.* **1992**, *125*, 1369–1373.
- [27] W. Beck, B. Niemer, B. Wagner, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1699–1701; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1705–1706.
- [28] H. J. Müller, U. Nagel, M. Steimann, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1387–1393.
- [29] C. Krüger, Yi-Hung Tsay, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 250–251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *10*, 261–262; O. S. Mills, G. Robinson, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 758–761; M. R. Churchill, R. Mason, *Proc. Chem. Soc. London* **1967**, 301, 433.
- [30] R. B. King, F. G. A. Stone, *Inorg. Synth.* **1964**, *7*, 196–201.
- [31] W. Hieber, G. Braun, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1959**, *14*, 132–133; W. Hieber, G. Braun, W. Beck, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 901–908; W. Beck, K. Raab, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 107.
- [32] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (Ed.: G. Brauer), Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1981**, Bd. 3, S. 1919.

- [33] W. J. Carter, J. W. Kelland, S. J. Okrasinski, K. E. Warner, J. R. Norton, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3955–3960.
- [34] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58208, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Zur Kristallstrukturanalyse von **4**: Bei  $2\Theta$ -Werten  $>40^\circ$  zeigte der Kristall nur noch sehr geringes Beugungsvermögen. Große  $U_{ij}$ -Werte von C2 und O2.
- [35] K. Jonas, *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1005–1006.

[60/94]