

σ -Ferrocenyl-Komplexe des Rutheniums *

Max Herberhold, Wolfgang Feger

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51,
W-8580 Bayreuth (Deutschland)*

und Ulrich Kölle

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Prof. Pirlletstr. 1,
W-5100 Aachen (Deutschland)*

(Eingegangen den 14. Februar 1992)

Abstract

The reactions of lithioferrocene (FcLi) and 1,1'-dilithioferrocene (fcLi₂) with the halfsandwich ruthenium complexes CpRu(CO)₂Cl, Cp*Ru(CO)₂Cl and (C₆Me₆)Ru(CO)Cl₂ have been used to prepare the ferrocenyl compounds CpRu(CO)₂Fc (1), Cp*Ru(CO)₂Fc (2) and (C₆Me₆)Ru(CO)(Cl)Fc (3), as well as the ferrocenylene compounds [CpRu(CO)₂]₂fc (4) and [Cp*Ru(CO)₂]₂fc (5), respectively.

Photodecarbonylation of 1 and 2 in the presence of two-electron ligands (L = CN^tBu (a), PPh₃ (b), PMe₃ (c)) leads to chiral complexes of the type Cp^(*)Ru(CO)(L)Fc (1a–c, 2a–c); in the case of L = CN^tBu, further CO-substitution takes place to give Cp^(*)Ru(CN^tBu)₂Fc (1d, 2d). Photo-induced reaction of 3 with excess trimethylphosphane, PMe₃ (c), produces the octahedral complex *mer*-[(PMe₃)₃Ru(CO)(Cl)Fc] (6), whereas organolithiums (ⁿBuLi and *p*-TolLi, but not FcLi) react with 3 to give (C₆Me₆)Ru(CO)(R)Fc (R = ⁿBu (7a), *p*-Tol (7b)). Oxidation of 1, 2 and 3 by AgBF₄ leads to paramagnetic salts such as [Cp^(*)Ru(CO)₂Fc]BF₄ (1e, 2e) and [(C₆Me₆)Ru(CO)(Cl)Fc]BF₄ (3e). All new complexes were characterized by IR, ¹H and ¹³C NMR, and mass spectroscopy; the Cp and Cp* compounds were also studied by cyclovoltammetry.

Zusammenfassung

Die Umsetzungen von Lithioferrocen (FcLi) und 1,1'-Dilithioferrocen (fcLi₂) mit den Halbsandwich-Rutheniumkomplexen CpRu(CO)₂Cl, Cp*Ru(CO)₂Cl und (C₆Me₆)Ru(CO)Cl₂ wurden dazu ver-

Correspondence to: Professor M. Herberhold.

* Abkürzungen: Cp = Cyclopentadienyl, η^5 -C₅H₅; Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl, η^5 -C₅Me₅; Fc = Ferrocenyl, CpFe(C₅H₄-); fc = 1,1'-Ferrocenylene, Fe(C₅H₄-)₂; tmeda = Tetramethylethylendiamin; ⁿBu = ⁿButyl, C₄H₉; ^tBu = ^tButyl, C₄H₉; THF = Tetrahydrofuran, C₄H₈O; *p*-Tol = *p*-Tolyl, (*p*)MeC₆H₄.

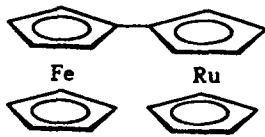
wendet, die Ferrocenylverbindungen $\text{CpRu}(\text{CO})_2\text{Fc}$ (1), $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Fc}$ (2) und $(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{CO})(\text{Cl})\text{Fc}$ (3) sowie die Ferrocenylverbindungen $[\text{CpRu}(\text{CO})_2]_2\text{Fc}$ (4) und $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2]_2\text{Fc}$ (5) darzustellen.

Photodecarbonylierung von 1 und 2 in Gegenwart von Zweielektronen-Liganden ($\text{L} = \text{CN}^t\text{Bu}$ (a), PPh_3 (b), PMe_3 (c)) führt zu chiralen Komplexen des Typs $\text{Cp}^{(*)}\text{Ru}(\text{CO})(\text{L})\text{Fc}$ (1a-c, 2a-c); im Falle von $\text{L} = \text{CN}^t\text{Bu}$ findet weitere CO-Substitution zu $\text{Cp}^{(*)}\text{Ru}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{Fc}$ (1d, 2d) statt. Photo-induzierte Umsetzung von 3 mit überschüssigem Trimethylphosphan, PMe_3 (c), liefert den oktaedrischen Komplex *mer*- $[(\text{PMe}_3)_3\text{Ru}(\text{CO})(\text{Cl})\text{Fc}]$ (6), während Lithiumorganyle ($^n\text{BuLi}$ und *p*-TolLi, aber nicht FcLi) mit 3 unter Bildung von $(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{CO})(\text{R})\text{Fc}$ ($\text{R} = ^n\text{Bu}$ (7a), *p*-Tol (7b)) reagieren. Oxidation von 1, 2 und 3 mit AgBF_4 ergibt paramagnetische Salze wie $[\text{Cp}^{(*)}\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Fc}]\text{BF}_4$ (1e, 2e) und $[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{CO})(\text{Cl})\text{Fc}]\text{BF}_4$ (3e). Alle neuen Komplexe wurden durch IR-, ^1H - und ^{13}C - sowie Massen-Spektroskopie charakterisiert; die Cp- und Cp*-Verbindungen wurden auch cyclovoltammetrisch untersucht.

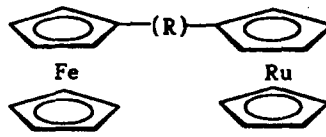
Einleitung

In der Literatur ist eine Reihe hetero-bimetallischer Ruthenium-Eisen-Komplexe beschrieben, die das Eisen in Form eines Ferrocen-Sandwich-Bausteins enthalten.

In gemischten Ferrocenyl-Ruthenocenyl-Komplexen können die beiden Metalocenyl-Einheiten direkt (wie in Fc-Rc) oder über kurze Brücken (R) verknüpft sein, z.B.



Fc-Rc [1]



$\text{R} = -\text{CH}_2-$ [2]

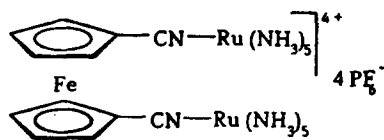
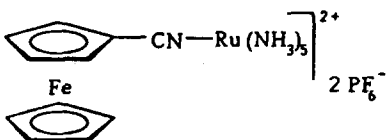
$= -\text{C}(\text{O})-$ [3]

$= -\text{C}\equiv\text{C}-$ [4]

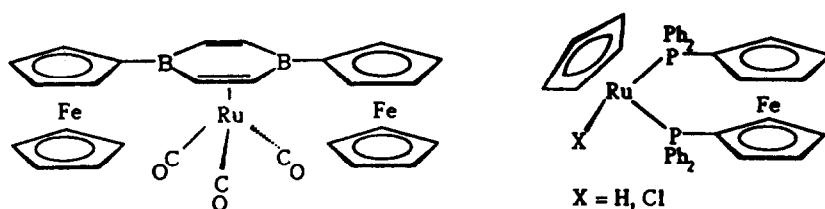
$= -\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-$ [5]

$= -\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-$ [5]

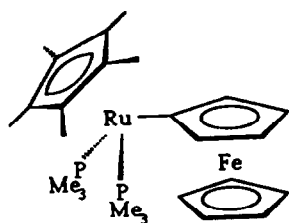
Derartige Zweikernkomplexe sind im Hinblick auf die Oxidation zu gemischt-valenten ("mixed valence") Verbindungen von Interesse [6,7]. Auch kationische Pentamminruthenium-Komplexe mit Cyanoferrocen [8] oder 1,1'-Dicyanoferrocen [9] als Liganden sind elektrochemisch auf ihre Redox-eigenschaften untersucht worden:



Eine Anzahl von Rutheniumkomplexen enthält Ferrocen-Bausteine in den Liganden, wie zum Beispiel in 1,4-Diferrocenyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien [10] oder im Chelatliganden 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen [11]:

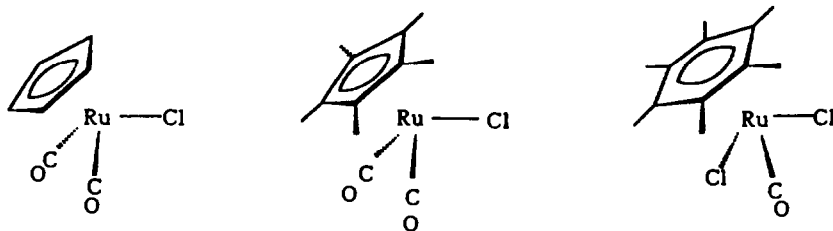


Der bisher einzige Rutheniumkomplex mit einem σ -gebundenen Ferrocenyl-Liganden wurde erst 1990 von Lehmkuhl und Mitarbeitern [12] beschrieben; die Halbsandwich-Verbindung $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{Fc}$ entstand beim zweitägigen Erhitzen einer THF-Lösung von $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{CH}_2^t\text{Bu}$ und Ferrocen.



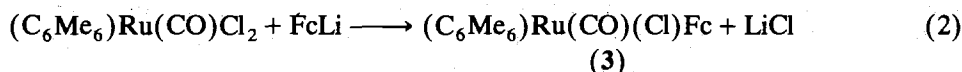
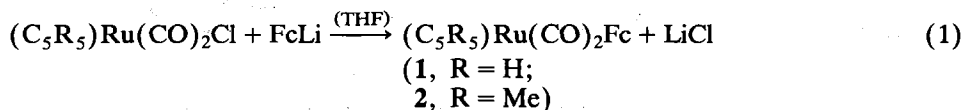
Ähnliche Halbsandwich-Komplexe mit einem σ -gebundenen Ferrocenyl-Liganden (wie $\text{CpW}(\text{NO})_2\text{Fc}$ [13] oder $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Fc}$ [14]) lassen sich unter milden Bedingungen aus Lithioferrocen (FcLi) und dem entsprechenden Halbsandwich-Metallhalogenid unter Eliminierung von Lithiumhalogenid erhalten. Auch bei der Decarbonylierung von Ferrocenoyl-Verbindungen entstehen σ -Ferrocenyl-Komplexe, wie am Beispiel der Synthese von $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{Fc}$ oder $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Fc}$ gezeigt werden konnte [14,15].

Wir haben in Fortführung früherer Arbeiten [13,16,17] eine Reihe von Halbsandwich-Komplexen des Rutheniums mit σ -Ferrocenyl-Liganden dargestellt und spektroskopisch charakterisiert. Dabei sollte insbesondere untersucht werden, wie sich diese Halbsandwich-Komplexe bei elektrochemischer und chemischer (AgBF_4) Oxidation verhalten. Als Edukte für die Salzeliminierungs-Reaktion mit Lithioferrocen und 1,1'-Dilithioferrocen wurden die folgenden drei Halogenid-Komplexe verwendet:

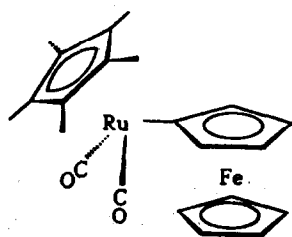


Ergebnisse und Diskussion

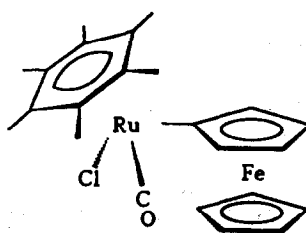
Die bei der Umsetzung mit Lithioferrocen, FcLi , entstehenden Stammverbindungen **1** und **2** sind orangefarbene, luftstabile Zweikernkomplexe, die sich in allen organischen Solvenzien (auch in Pentan) gut lösen. Der rote Hexamethylbenzol-Komplex **3** ist in Pentan nur mäßig löslich; seine Lösungen zersetzen sich allmählich in Gegenwart von Luft.



Die Zusammensetzung der Komplexe ergibt sich eindeutig aus den EI-Massenspektren; die IR- und NMR-Daten sind in den Tabellen 1–3 angegeben.



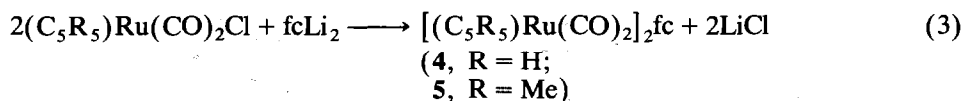
$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Fc}$ (2)



$(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{CO})(\text{Cl})\text{Fc}$ (3)

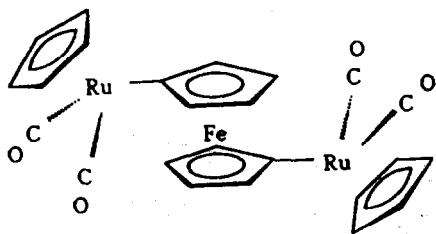
Die ^1H -NMR-Spektren von **1** und **2** zeigen das typische AA'BB'-Aufspaltungsmuster einer monosubstituierten Ferrocenylgruppe. Für den chiralen Komplex **3** wird dagegen ein ABCD-System der Protonen am σ -gebundenen Cyclopentadienyl-Fünfring beobachtet. In analoger Weise sind auch im ^{13}C -NMR-Spektrum von **3** alle fünf Kohlenstoffatome des σ -gebundenen Fünfrings unterschiedlich. Im Vergleich zu den halogenhaltigen Edukten ist die Ladungsdichte am zentralen Rutheniumatom von 1–3 erhöht, wie sich aus der langwelligeren Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsbanden im IR-Spektrum ergibt.

Bei der Umsetzung von 1,1'-Dilithioferrocen, fcLi_2 , mit den Edukten $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}$ entstehen die gelben Dreikernkomplexe **4** und **5**:



Die Dreikernkomplexe (**4**, **5**) sind schlechter löslich und weniger beständig als die Zweikernkomplexe (**1**, **2**); in chlorierten Lösungsmitteln zersetzen sie sich langsam unter Bildung grüner Lösungen. Bei der Umsetzung von

$(C_6Me_6)_Ru(CO)Cl_2$ mit 1,1'-Dilithioferrocen (2/1) in THF-Lösung konnte nur **3** isoliert werden.

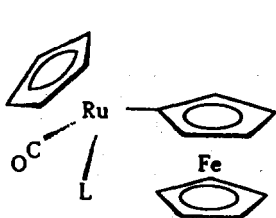


$Cp(CO)_2Ru-fc-Ru(CO)_2Cp$ (**4**)

Substitutionsreaktionen

Unter Lichtausschluß reagieren **1** und **2** nicht mit den Zweielektronenliganden $L = CN^tBu$, PPh_3 und PMe_3 ; es konnte weder eine Substitution von Carbonylgruppen noch eine Insertion von CO in die Ru-Fc-Bindung beobachtet werden. Ebenfalls im Gegensatz zu den Ergebnissen mit $Mn(CO)_5Fc$ [16] liessen sich **1** und **2** auch unter CO-Druck (200 bar, $100^\circ C$, Hexanlösung) nicht carbonylieren; die auf anderem Wege (durch Umsetzung von $[Cp^{(*)}Ru(CO)_3]PF_6$ mit $FcLi$) zugänglichen Ferrocenoyl-Verbindungen $Cp^{(*)}Ru(CO)_2COFc$ können jedoch leicht zu **1** und **2** photo-decarbonyliert werden [18].

Durch photo-induzierte Substitution eines CO-Liganden in Gegenwart von L lassen sich **1** und **2** in chirale Derivate des Typs $Cp^{(*)}Ru(CO)(L)Fc$ (**1a-c**, **2a-c**) überführen.

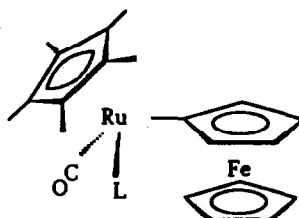


(**1**, $L = CO$;

1a, $L = CN^tBu$;

1b, $L = PPh_3$;

1c, $L = PMe_3$)



(**2**, $L = CO$;

2a, $L = CN^tBu$;

2b, $L = PPh_3$;

2c, $L = PMe_3$)

Erwartungsgemäß verläuft die Photosubstitution bei **2** langsamer als bei **1**. Bei gleicher Bestrahlungsdauer (5–6 h) wurde nur ein Bruchteil des Dicarboxyl-Komplexes $Cp^{(*)}Ru(CO)_2Fc$ (**2**) umgesetzt; längere Bestrahlung führte zu vermehrter Zersetzung unter Bildung von Ferrocen. Durch Verwendung von Quarzgefäßen konnte jedoch auch **2** im Laufe von 5–6 h in Ausbeuten von 20–40% substituiert werden. In Anwesenheit von CN^tBu ergab die Photolyse von

Tabelle 1

Spektroskopische Charakterisierung der Cyclopentadienylruthenium-Komplexe

	CpRu(CO) ₂ Fc (1)	CpRu(CO)CN ^t Bu)Fc (1a)	CpRu(CO)XPh ₃)Fc (1b)	CpRu(CO)XPM ₃)Fc (1c)	CpRu(CN ^t Bu) ₂ Fc (1d)	[CpRu(CO) ₂] ₂ fc (4)
IR (Hexan) (cm ⁻¹)	2027, 1973	1959	1939	1935	2110, 2019	1926, 1972
ν (CO)		2154				
ν (CN)		(CDCl ₃ , 0°C) ^a	(CDCl ₃ , 0°C) ^a	(CDCl ₃ , RT) ^a	(CD ₂ Cl ₂ , RT) ^b	(CDCl ₃ , 0°C) ^a
¹ H-NMR (δ -Werte (ppm))						
(C ₃ H ₅)Ru	5.23 (s, 5H)	5.08 (s, 5H)	4.96 (s, 5H)	5.17 (s, 5H)	5.32 (s, 5H)	5.23 (s, 10H)
(C ₂ H ₅)Fe	4.05 (s, 5H)	4.02 (s, 5H)	3.99 (s, 5H)	4.00 (s, 5H)	4.28 (s, 5H)	
(C ₃ H ₄)Fe	3.81 (m, 2H)	3.82 (m, 1H)	3.13 (m, 1H)	3.63 (m, 1H)	4.11 (m, 2H)	3.89 (m, 4H)
	4.10 (m, 2H)	4.02 (m, 2H)	3.73 (m, 1H)	3.90 (m, 1H)	4.28 (m, 2H)	4.01 (m, 4H)
		4.05 (m, 1H)	3.99 (m, 2H)	4.00 (m, 1H)		
CN ^t Bu	1.50 (s, 9H)			4.01 (m, 1H)	1.76 (s, 18H)	
PR ₃ (Ph, Me)			7.27–7.33 (m)	1.23 (d, 9H)[10.3] ^d		

¹³ C-NMR (δ -Werte (ppm))	(CDCl ₃ , -20°C) ^a	(CD ₂ Cl ₂ , -20°C) ^a	(CD ₂ Cl ₂ , RT) ^c	(CDCl ₃ , RT) ^b	(CD ₂ Cl ₂ , RT) ^b	(CDCl ₃ , -20°C) ^a
(C ₅ H ₅)Ru	88.4	86.9	89.5 (d)[1.6] ^e	87.0 (d)[2.0] ^e	85.4	88.4
(C ₅ H ₅)Fe	68.6	68.3	69.1	68.4	68.6	
(C ₅ H ₄)Fe: C ² -C ⁵	67.6,	67.2 (br)	67.1, 67.5,	66.8, 67.2,	69.0	70.7
	78.9	78.6, 78.8	78.4, 79.3	77.4, 79.1	78.6	78.7
C ¹	71.7	77.0	85.5 (d)[19.1] ^e	84.5 (d)[18.9] ^e	87.2	70.5
CO	200.7	204.5	207.2 (d)[20.7] ^e	206.0 (d)[20.2] ^e	166.7	200.6
CN ^t Bu:		152.3			56.8	
CMe ₃		53.3			31.8	
CMe ₃		30.9				
PMe ₃				21.1 (d)[32.8] ^e		
PPh ₃ :			130.0 (d)[1.6] ^e			
			129.0 (d)[10.3] ^e			
C ⁴			133.9 (d)[11.1] ^e			
C ^{3,5}			135.9 (d)[47.7] ^e			
C ^{2,6}						
C ¹			59.0	15.8		
³¹ P-NMR (CDCl ₃ , 0°C) ^a						
EL-MS ^f [m / e] ^j						
M ⁺	408 (25%)	463 (30%)	642 (100%)	456 (100%)	518 (60%)	629 (55%)
M ⁺ - 2L	350 (100%)	350 (100%)	350 (90%)	350 (100%)	350 (100%)	518 (80%), M ⁺ - 4 CO

^a JEOL FX 90 Q, ^b Bruker AC 300, ^c JEOL EX 270, ^{d,2} J(P, H), ^e J(P, C), ^f Intensivster Peak des Isotopenmusters.

Tabelle 2

Spektroskopische Charakterisierung der Pentamethylcyclopentadienylruthenium-Komplexe

	Cp* ⁺ Ru(CO) ₂ Fc (2)	Cp* ⁺ Ru(CO)XCN ⁺ iBu)Fc (2a)	Cp* ⁺ Ru(CO)XPh ₃)Fc (2b)	Cp* ⁺ Ru(CO)XPMe ₃)Fc (2c)	Cp* ⁺ Ru(CN ⁺ iBu) ₂ Fc (2d)	[Cp* ⁺ Ru(CO) ₂] ₂ fc (5)
IR (Hexan) (cm ⁻¹)						
ν (CO)	2008, 1954	1940	1923	1920	2109, 2076 ^a	2002, 1943 ^a
ν (CN)		2110			(CDCl ₃ , 0°C) ^a	(CDCl ₃ , RT) ^b
¹ H-NMR (δ -Werte (ppm))						
(C ₅ Me ₅)Ru	1.78 (s, 15H)	1.72 (s, 15H)	1.64 (s, 15H)	1.82 (s, 15H)	1.68 (s, 15H)	1.78 (s, 30H)
(C ₃ H ₅)Fe	3.99 (s, 5H)	4.02 (s, 5H)	3.92 (s, 5H)	4.02 (s, 5H)	4.04 (s, 5H)	
(C ₃ H ₄)Fe	3.76 (m, 2H)	3.70 (m, 1H)	2.88 (m, 1H)	3.81 (m, 1H)	3.73 (m, 2H)	3.91 (m, 4H)
	4.04 (m, 2H)	3.83 (m, 1H)	3.61 (m, 2H)	3.87 (m, 1H)	3.98 (m, 2H)	4.04 (m, 4H)
		4.02 (m, 2H)	4.05 (m, 1H)	4.15 (m, 2H)		
		1.57 (s, 9H)			1.52 (s, 9H)	
CN ⁺ iBu			7.24–7.31 (m)	1.38 (d, 9H)		
PR ₃ (Ph, Me)				9.2]		

¹³ C-NMR (δ-Werte (ppm))	(CDCl ₃ , RT) ^b	(CD ₂ Cl ₂ , -20°C) ^a	(CDCl ₃ , -20°C) ^a	(CD ₂ Cl ₂ , RT) ^c	(CDCl ₃ , -20°C) ^a	(CDCl ₃ , -20°C) ^a
(C ₃ Me ₃)Ru	99.9	97.1	97.5 (d)[1.7] ^e	97.2 (breit)	94.3	99.7
(C ₃ Me ₂)Ru	10.0	10.1	10.2	10.9	10.1	10.1
(C ₃ H ₅)Fe	68.6	69.2	68.4	68.7	68.2	
(C ₃ H ₄)Fe: C ² -C ⁵	68.1	68.0, 68.2	66.0, 66.3	67.0, 67.3	67.0	67.8
C ¹	77.5	77.4, 78.1	77.2, 77.9	77.7, 77.9	77.3	68.5
CO	83.7	93.5	g	93.7 (d, breit)[20] ^e	96.8	77.3
CN ¹ Bu	203.2	207.0	g	209.2 (d, breit)[20] ^e		203.2
CMe ₃		158.9			172.8	
CMe ₃		56.5			55.7	
CMe ₃		31.4			32.0	
PMe ₃			129.0 (br)	19.8 (d)[29.6] ^e		
PPh ₃ :			127.5 (d)[9.4] ^e			
C ^{3,5}			133.9 (d)[10.3] ^e			
C ^{2,6}			135.7 (d)[43.6] ^e			
C ¹			59.4			
³¹ P-NMR (CDCl ₃ , 0°C) ^a				11.8		
El-MS ^f [m/e]						
M ⁺	478 (40%)	533 (20%)	712 (20%)	526 (30%)	588 (50%)	769 (55%)
M ⁺ -2L	422 (100%)	422 (100%)	422 (70%)	422 (100%)	422 (100%)	658 (65%, M ⁺ -4CO)

^a JEOL FX 90 Q. ^b Bruker AC 300. ^c JEOL EX 270. ^d ²J(P, H). ^e ²J(P, C). ^f Intensivster Peak des Isotopenmusters. ^g Nicht beobachtet. ^h In CH₂Cl₂.

Tabelle 3
 Spektroskopische Charakterisierung der Hexamethylbenzolzruthenium-Komplexe 3, 7a und 7b und des Derivats 6

	(C_6Me_6)Ru(CO)(Cl)Fc (3)	<i>mer</i> -(PMe ₃) ₃ Ru(CO)(Cl)Fc (6)	(C_6Me_6)Ru(CO)(ⁿ Bu)Fc (7a)	(C_6Me_6)Ru(CO)(Tol)Fc (7b)
IR (CH ₂ Cl ₂) (cm ⁻¹)	1969	1917	1921	1937
ν (CO)	(CD ₂ Cl ₂ , RT) ^b	(CD ₂ Cl ₂ , RT) ^b	(CDCl ₃ , RT) ^b	(CDCl ₃ , RT) ^b
¹ H-NMR (δ -Werte (ppm))				
(C_6Me_6)Ru	1.99 (s, 18H)		1.94 (s, 18H)	1.94 (s, 18H)
(C_5H_5)Fe	4.04 (s, 5H)	3.98 (s, 5H)	4.02 (s, 5H)	3.59 (s, 5H)
(C_5H_4)Fe	3.76 (m, 1H)	3.99 (m, 2H)	3.34 (m, 1H)	3.71 (m, 1H)
	3.83 (m, 1H)	4.20 (m, 2H)	3.74 (m, 1H)	3.90 (m, 1H)
	4.09 (m, 1H)		4.00 (m, 2H)	3.99 (m, 1H)
	4.13 (m, 1H)			4.03 (m, 1H)
(R = ⁿ Bu, <i>p</i> -Tol)			0.95 (t, 3H)	2.22 (s, 3H)
			1.12 (m, 1H)	6.79 (s, 1H)
			1.37 (m, 3H)	6.82 (s, 1H)
			1.67 (m, 1H)	7.19 (s, 1H)
			1.94 (m, 1H)	7.22 (s, 1H)
PMe ₃		1.47 (d) } 27H 1.42 (m) }		

¹³ C-NMR (δ-Werte (ppm))	(CDCl ₃ , -20°C) ^b	(CD ₂ Cl ₂ , RT) ^b	(CDCl ₃ , RT) ^b	(CDCl ₃ , RT) ^b
(C ₆ Me ₆)Ru	108.1		108.6	110.2
(C ₆ Me ₆)Ru	16.0		15.8	16.1
(C ₅ H ₅)Fe	69.3	68.3	68.0	68.4
(C ₅ H ₄)Fe: C ² -C ⁵	66.8, 67.2	67.3 (d) [4.7] ^c	66.7, 66.9	66.7, 67.3
	75.1, 75.8	80.1 (m) [2.7, 3.8] ^c	73.4, 76.4	74.2, 76.7
C ¹	95.7	98.0 (d) [88.9], t [13.2] ^c	97.4	^e
CO	199.6	202.7 (q) [12.4] ^c	204.7	^e
(R = ⁿ Bu, <i>p</i> -Tol)			14.0, 20.4	127.7, 130.5
			29.0, 40.0	140.0, 155.1
				20.8
PMe ₃ <i>trans</i> zu Fc <i>cis</i> zu Fc		19.6 (d) [21.8, t [1.8] ^c 17.0 (t) [14.8], t [2.5] ^c		
³¹ P-NMR (CDCl ₃ , 0°C) ^a		5.04 (d, 2P) [26.8] ^d -6.30 (t, 1P) [26.8] ^d		
EI-MS ^f [m / e]				
M ⁺	512 (20%) 147 (100%, C ₆ Me ₅)	578 (2%) 323 (35%, RuClFc)	534 (10%) 242 (40%, BuFc)	^e 276 (100%, TolFc)

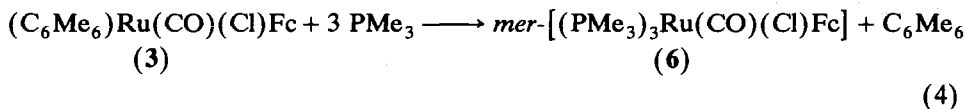
^a JEOL FX 90 Q. ^b Bruker AC 300. ^c J(P, C). ^d ²J(P, P). ^e Nicht beobachtet. ^f Intensivster Peak des Isotopenmusters.

1 und 2 in Quarzgefäßen auch die Disstitutionsprodukte $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{Fc}$ (1d und 2d). Die Darstellung von Bis(phosphan)-Komplexen gelang auf diesem Wege nicht; der Komplex $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{Fc}$ entsteht jedoch nach Lehmkuhl und Mitarbeitern [12] bei der Reaktion von $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{CH}_2^t\text{Bu}$ mit Ferrocen.

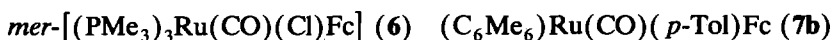
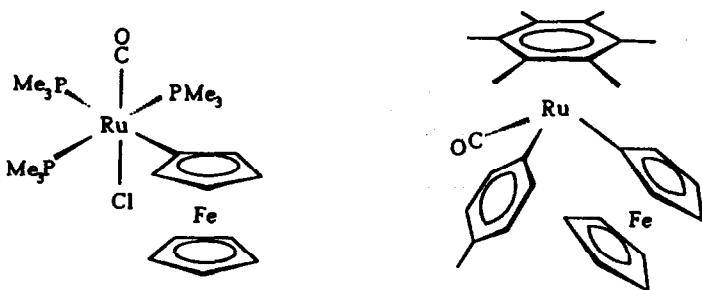
Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der chiralen Monosubstitutionsprodukte 1a-c und 2a-c zeigen wie 3 die Aufspaltung der Signale des σ -gebundenen Cyclopentadienylrings. Bei längerem Stehen der Komplexe in deuterierten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur verbreitern sich die ^1H -NMR-Signale der Ferrocenylgruppe und verlieren an Intensität, wie es bei fortschreitendem H/D-Austausch zu erwarten ist [12]; in ähnlicher Weise verbreitern und verkleinern sich die ^{13}C -NMR-Resonanzen wegen der neu auftretenden C, D-Kopplungen.

Alle Substitutionsprodukte 1a-d und 2a-d sind im festen Zustand luftbeständig. Die EI-Massenspektren enthalten wie bei den Edukten 1 und 2 das Fragment CpRuFc^+ (m/e 350) bzw. Cp^*RuFc^+ (m/e 422) mit hoher Intensität, in der Regel (außer bei den PPh_3 -Komplexen 1b und 2b) als Basispeak.

Die Bestrahlung einer THF-Lösung von $(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{CO})(\text{Cl})\text{Fc}$ (3) in Gegenwart von überschüssigem Trimethylphosphan führte bevorzugt zur Abspaltung des Hexamethylbenzol-Liganden und Bildung von 6:

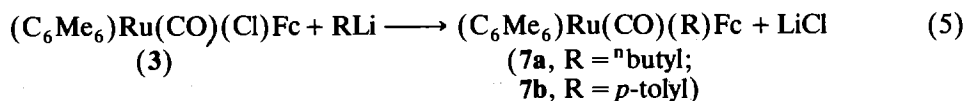


Die meridionale Struktur von 6 ergibt sich aus den ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett für die beiden zueinander *trans*-ständigen und ein Triplett für den mittleren PMe_3 -Liganden ($^2J(\text{P,P})$ 26.8 Hz). Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird für den CO-Liganden ein Quartett mit einer kleinen Kopplungskonstanten ($^2J(\text{P,C})$ 12.4 Hz) beobachtet, was auf eine zu allen 3 Phosphanliganden *cis*-ständige CO-Gruppe hinweist. Das Kohlenstoffatom C^1 der σ -gebundenen Ferrocenylgruppe ergibt ein Doppeltriplett mit einer großen Kopplungskonstante zum *trans*-ständigen ($^2J(\text{P,C})$ 88.9 Hz) und einer kleinen Kopplungskonstante zu den beiden *cis*-ständigen Phosphanen ($^2J(\text{P,C})$ 13.8 Hz).



Bei der Umsetzung von $(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_2$ mit überschüssigem Lithioferrocen wird nur einer der beiden Chloro- durch einen Ferrocenyl-Liganden ersetzt; der so gebildete Komplex 3 reagiert nicht mit weiterem FcLi . Sterisch weniger

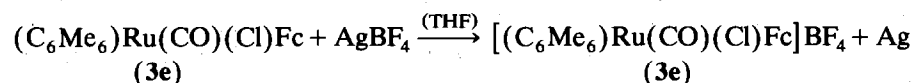
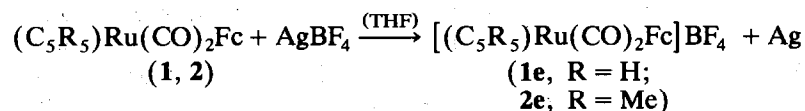
anspruchsvolle Organylreste R lassen sich jedoch anstelle des verbliebenen Chloroliganden in den Komplex einführen.



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7b** wird eine für Ferrocenylgruppen auffallend starke Hochfeldverschiebung des Cp-Singulets beobachtet (Tab. 3), die auf eine Wechselwirkung mit dem benachbarten *p*-Tolylsubstituenten hinweist.

Oxidationsreaktionen

Die Ferrocenylkomplexe **1**, **2** und **3** lassen sich in THF-Lösung mit AgBF_4 zu den in Lösung olivgrünen Monokationen oxidieren. Die paramagnetischen Tetrafluoroborat-Salze **1e**, **2e** und **3e** sind in halogenierten Methanen (CH_2Cl_2 , CHCl_3) gut, in THF und Ether mäßig und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen gar nicht löslich. Im festen Zustand ist **1e** schwarzrot, **2e** und **3e** sind schwarzviolett.



Die Oxidation mit AgBF_4 ist reversibel; mit wässrigen THF-Lösungen von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ werden die Kationen zu **1**, **2** und **3** zurückreduziert. Es kann angenommen werden (vgl. Cyclovoltammetrie), daß die positive Ladung in den Kationen von **1e**, **2e** und **3e** am Eisenatom des Ferrocenyl-Liganden lokalisiert ist. Dafür spricht schon die olivgrüne Farbe der Lösungen, die an Salze des Ferrocenium-Kations erinnert. Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums sind die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der CO-Liganden bei den Salzen (**1e**, **2e**, **3e**) im Vergleich zu den ungeladenen Verbindungen (**1**, **2**, **3**) nur um $15\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ kurzweilig verschoben; offenbar macht sich die verminderte Ladungsdichte im Kation nur in abgeschwächter Form am Zentralmetall Ruthenium bemerkbar. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der paramagnetischen Salze **2e** und **3e** sind temperaturabhängig; die breiten Methylsignale des permethylierten Ringliganden werden bei 0°C in CDCl_3 -Lösung bei 8.2 (**2e**) bzw. 7.7 ppm (**3e**) beobachtet.

Die cyclovoltammetrische Untersuchung der Ferrocenderivate **1**, **1a-d** und **2**, **2a-d** in Methylenchlorid an einer Glascarbonelektrode lieferte jeweils zwei Redoxübergänge (Tabelle 4). Ausgehend vom Neutralkomplex tritt eine chemisch reversible Oxidation im Bereich von -0.24 bis 0.13 V (GKE) auf, die dem Ferrocen/Ferrocenium-Oxidationswechsel zugeordnet wird.

Auf der Substituentenskala erweist sich der $\text{Cp}^{(*)}\text{Ru}(\text{L})_2$ -Rest als elektronenliefernd; die Oxidation erfolgt in allen Fällen leichter als die des unsubstituierten Ferrocens, die unter den angewandten Bedingungen bei 0.4 V (GKE) beobachtet wird. Der Komplex $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2]_2\text{fc}$ (**5**) zeigt sogar zwei reversible Oxidationen, und zwar bei -0.20 und 0.15 V . Variation der Liganden am Ruthenium, d.h. Ersatz der CO-Gruppen gegen PR_3 oder CN^tBu bzw. Austausch des unsubstitu-

Tabelle 4

Cyclovoltammetrische Charakterisierung der Cp- und Cp*-Komplexe ^a

Nr.	Verbindung	$E_{1/2}$ (V)	E_p (V)
1	CpRu(CO) ₂ Fc	+0.13	+1.3
1a	CpRu(CO)(CN ^t Bu)Fc	-0.01	+1.0
1b	CpRu(CO)(PPh ₃)Fc	-0.10	+0.9
1c	CpRu(CO)(PMe ₃)Fc	-0.08	+0.7
1d	CpRu(CN ^t Bu) ₂ Fc	-0.20	+0.5
2	Cp [*] Ru(CO) ₂ Fc	+0.07	+1.5
2a	Cp [*] Ru(CO)(CN ^t Bu)Fc	-0.06	+1.1
2b	Cp [*] Ru(CO)(PPh ₃)Fc	-0.17	+1.0
2c	Cp [*] Ru(CO)(PMe ₃)Fc	-0.17	+0.8
2d	Cp [*] Ru(CN ^t Bu) ₂ Fc	-0.24	+0.5

^a Die reversiblen Redoxstufen $E_{1/2}$ wurden mit einer Meßgeschwindigkeit $v = 20$ bzw. 50 mV/s, die teilreversiblen Oxidationen E_p mit $v = 100$ mV/s aufgenommen.

ierten (Cp) gegen den permethylierten Ring (Cp^{*}), hat einen merklichen, wenn auch keinen sehr großen Einfluß auf das primär Fe-lokalisierte Redoxpotential. So beträgt die "Methylverschiebung", d.h. die Potentialänderung beim Austausch von Cp gegen Cp^{*}, nur 10–15 mV pro CH₃-Gruppe, während sie für Ferrocen selbst 60 mV pro CH₃-Gruppe ausmacht [19]. In erster Näherung korreliert $E_{1/2}$ mit der Valenzfrequenz $\nu(\text{CO})$, die die Ladungsdichte am Zentralmetall Ruthenium anzeigt (Fig. 1).

Für eine zweite, chemisch teilreversible Oxidation mit Peakpotentialen zwischen 0.5 und 1.5 V variiert das cyclische Voltammogramm wesentlich stärker mit dem Ligandensatz um das Ruthenium. Während die Oxidation von Cp^{*}Ru(CO)₂Cl unter denselben Bedingungen auch bei hohen Durchlaufgeschwindigkeiten (10

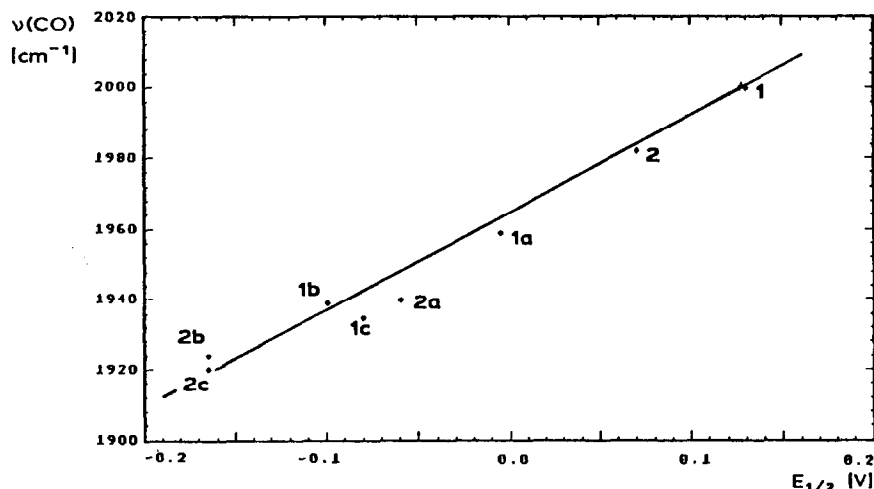


Fig. 1. Korrelation zwischen Redoxpotential $E_{1/2}$ (in CH_2Cl_2) und Valenzfrequenz $\nu(\text{CO})$ (in Hexan). (Für die Dicarboxylkomplexe 1 und 2 wurden die Mittelwerte der beiden Schwingungsabsorptionen der Rasse A und B verwendet).

V/s) vollständig irreversibel mit einem Peakpotential von *ca.* 1.4 V verläuft, wobei der reduktive Durchlauf nur schwach intensive Peaks zeigt, erscheint für die meisten der Derivate von **1** und **2** ein mehr oder weniger ausgeprägter Rückpeak. In einigen Fällen, z.B. bei **1** und **1c**, entspricht dieser Rückpeak einer an der Elektrode adsorbierten Spezies, bei der es sich um eine abgespaltene CpRu(L)₂-Einheit handeln könnte. Für die anderen Verbindungen scheint auch der kathodische Peak diffusionskontrolliert, und sowohl die Peakform als auch die Differenz zwischen anodischem und kathodischem Peakpotential von bis zu 0.2 V lassen auf eine chemische Umwandlung schließen.

Es ist bemerkenswert, daß alle Peakpotentiale der zweiten Oxidation bei den Cp^{*}Ru-Verbindungen positiver sind als bei den Cp-Verbindungen. Das deutet daraufhin, daß im Zuge dieser Oxidation die Ru–Fc-σ-Bindung gespalten wird, wie es auch bei der chemischen Oxidation von **1** mit Iod zu beobachten ist [20]. Je nach Substituent könnte sich das Cp^{*}Ru-Fragment entweder durch Bindung an die Elektrode oder unter Ausbildung einer Ru–Fe-Bindung stabilisieren.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter N₂-Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel Pentan, Hexan, Toluol, Diethylether und Tetrahydrofuran (THF) wurden zunächst über Na/K-Legierung, Dichlormethan über P₄O₁₀ am Rückfluß erhitzt und dann im N₂-Strom abdestilliert. Zur Säulenchromatographie wurden Aluminiumoxid (Fluka, Aktivitätsstufe 1, neutral), Kieselgel (Merck, Kieselgel 60, 60–200 mesh) und Florisil (Roth, Magnesiumsilikat, 100–200 mesh) verwendet. Die Ausbeuten der Produkte sind nicht optimiert.

Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Ausgangsverbindungen (C₆Me₆)Ru(CO)Cl₂ [21,22], FcLi [16], fcLi₂ [23] und PMe₃ [24] wurden nach Literaturangaben erhalten. CpRu(CO)₂Cl wurde durch Bestrahlung von [CpRu(CO)₂]₂ [25] in CH₂Cl₂ hergestellt; die Darstellung von Cp^{*}Ru(CO)₂Cl erfolgte analog. Kommerziell erhältlich waren CN^tBu und PPh₃ (Fluka) sowie AgBF₄ (Merck).

Darstellung der zweikernigen Ruthenium-Komplexe mit σ-Ferrocenyl-Liganden CpRu(CO)₂Fc (1), Cp^{}Ru(CO)₂Fc (2) und (C₆Me₆)Ru(CO)(Cl)Fc (3)*

Lösungen von frisch hergestelltem Lithioferrocen, FcLi, in THF wurden bei –78°C in 1–2 facher molaren Mengen langsam zu THF-Lösungen von CpRu(CO)₂Cl (260 mg, 1.00 mmol), Cp^{*}Ru(CO)₂Cl (500 mg, 1.53 mmol) bzw. (C₆Me₆)Ru(CO)Cl₂ (160 mg, 0.45 mmol) gegeben. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde 1–2 h gerührt, bevor das Solvens am Hochvakuum abgezogen wurde. Die Rückstände, die die Produkte CpRu(CO)₂Fc (**1**), Cp^{*}Ru(CO)₂Fc (**2**) und (C₆Me₆)Ru(CO)(Cl)Fc (**3**) enthielten, wurden mit Pentan oder Toluol eluiert; die konzentrierten Extrakte von **1** und **2** wurden an Aluminiumoxid, die von **3** an Florisil chromatographiert. Dabei wurden die Produkte **1**, **2** und **3** mit Pentan/CH₂Cl₂-Gemischen jeweils als zweite Fraktion nach Ferrocen eluiert. **1** CpRu(CO)₂Fc: orange, Schmp. 103–104°C, Ausbeute 265 mg (0.65 mmol, 65%); **2** Cp^{*}Ru(CO)₂Fc: orange, Schmp. 172–173°C, Ausbeute 602 mg (1.33 mmol, 87%); **3** (C₆Me₆)Ru(CO)(Cl)Fc: rot, Schmp. 150–151°C (Zers.), Ausbeute 295 mg (64%).

*Darstellung der dreikernigen Komplexe mit Ferrocenylbrücke [CpRu(CO)₂]₂fc (4) und [Cp*Ru(CO)₂]₂fc (5)*

[CpRu(CO)₂]₂fc (4). Zu einer Lösung von 310 mg (1.20 mmol) CpRu(CO)₂Cl in 50 ml Toluol wurde bei 0°C eine Lösung von 190 mg (0.60 mmol) fcLi₂ · tmeda in 20 ml THF zugegeben und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach einstündigem Rühren wurde das Lösungsmittelgemisch am Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit 3 × 100 ml Pentan eluiert. Der Extrakt wurde zur Trockne gebracht, der Rückstand in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und die Lösung mit Pentan überschichtet. Bei -78°C bildete sich ein Niederschlag von [CpRu(CO)₂]₂fc (4): ockerfarben, Ausbeute 61 mg (0.10 mmol, 20%).

[Cp*Ru(CO)₂]₂fc (5). 80 mg (0.25 mmol) fcLi₂ · tmeda in 10 ml THF wurden bei -78°C zu einer Lösung von 165 mg (0.50 mmol) Cp*Ru(CO)₂Cl in 30 ml THF gegeben. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur und dem Abziehen des Lösungsmittels am Hochvakuum wurde der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen, die rotbraune Lösung über Na₂SO₄ filtriert und mit Pentan überschichtet. Der bei -20°C entstandene Niederschlag wurde abgetrennt und mit Pentan extrahiert. Der Pentanextrakt und die überstehende Toluol/Pentan-Lösung wurden vereinigt und zur Trockne gebracht.

[Cp*Ru(CO)₂]₂fc (5): gelb, Ausbeute 82 mg (0.11 mmol, 44%).

Substitutionsreaktionen

*Darstellung von CpRu(CO)(L)Fc (1a-c), Cp*Ru(CO)(L)Fc (2a-c) (L = CN^tBu, PPh₃, PMe₃) und Cp^(*)Ru(CN^tBu)₂Fc (1d, 2d)*

Jeweils 0.10 mmol der Komplexe 1 (41 mg) oder 2 (50 mg) wurden in 20 ml THF gelöst, mit der 5-fachen Menge des jeweiligen Liganden (L = CN^tBu, PPh₃, PMe₃) versetzt und in Glas- (A) oder Quarzgefäßen (B) mehrere Stunden mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner bestrahlt. Der Reaktionsverlauf wurde IR-spektroskopisch im ν(CO)-Bereich kontrolliert. Anschließend wurde die Reaktionslösung zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Pentan extrahiert und das Produkt durch Chromatographie (C) bzw. fraktionierte Kristallisation (D) gereinigt. Alle Produkte — außer 2a (gelb) und 2b (orangerot) — sind orangefarben.

		Bestrahlung ^a	Reinigung ^b	Ausbeute (mmol)	Schmp. (°C)
1a	CpRu(CO)(CN ^t Bu)Fc	A/5 h	C/Al ₂ O ₃	0.072 (33 mg, 72%)	89–90
1b	CpRu(CO)(PPh ₃)Fc	A/6 h	C/Al ₂ O ₃	0.085 (54 mg, 85%)	214–215
1c	CpRu(CO)(PMe ₃)Fc	A/6 h	D/Hexan	0.095 (43 mg, 95%)	130–131
1d	CpRu(CN ^t Bu) ₂ Fc	B/3 h	D/Pentan	0.056 (30 mg, 56%)	105–106
2a	Cp*Ru(CO)(CN ^t Bu)Fc	B/6 h	C/Al ₂ O ₃	0.020 (11 mg, 20%)	151–152
2b	Cp*Ru(CO)(PPh ₃)Fc	A/14 h	C/Al ₂ O ₃	0.041 (29 mg, 41%)	180–182 ^c
2c	Cp*Ru(CO)(PMe ₃)Fc	B/5 h	C/Florisil	0.031 (16 mg, 31%)	158–159
2d	Cp*Ru(CN ^t Bu) ₂ Fc	B/6 h	C/Al ₂ O ₃	0.035 (21 mg, 35%)	194–195 ^c

^a Bestrahlung in einem Schlenkrohr aus Duranglas (A) oder Quarz (B). ^b Reinigung durch Chromatographie (C) oder Kristallisation (D). ^c Zersetzung.

Darstellung von mer-[(PMe₃)₃Ru(CO)(Cl)Fc] (6)

51 mg (0.10 mmol) des Komplexes 3 wurden in 20 ml THF gelöst; die Lösung wurde mit dem 5-fachen Überschuß an PMe₃ versetzt und 75 min mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner im Schlenkgefäß aus Duranglas bestrahlt. Nach

dem Entfernen des Lösungsmittels und des überschüssigen Phosphans am Hochvakuum wurde der Rückstand in Toluol aufgenommen und das Toluolkonzentrat an Florisil in Pentan chromatographiert. Nach C_6Me_6 und Spuren von Ferrocen wurde **6** als dritte Fraktion mit Toluol/Ether-Gemischen eluiert.

mer- $[(PMe_3)_3Ru(CO)(Cl)Fc]$ (**6**): orange, Ausbeute 19 mg (0.033 mmol, 32%), Schmp. 120–121°C (Zers.).

*Darstellung von $(C_6Me_6)Ru(CO)(R)Fc$ (7a: R = ⁿBu; 7b: R = *p*-Tol)*

Zu THF-Lösungen von 100 mg (0.20 mmol) $(C_6Me_6)Ru(CO)(Cl)Fc$ wurde bei –78°C die äquimolare Menge von ⁿBuLi in Hexan bzw. *p*-TolLi in Diethylether zutropft. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde das Solvens abgezogen und der Rückstand an Kieselgel mit Pentan/CH₂Cl₂-Gemischen chromatographiert. Nach Ferrocen wurden jeweils als zweite Fraktion **7a** und **7b** eluiert.

$(C_6Me_6)Ru(CO)(^nBu)Fc$ (**7a**): orangegelb, Ausbeute 97 mg (0.18 mmol, 93%), Schmp. 114–115°C (Zers.); $(C_6Me_6)Ru(CO)(p-Tol)Fc$ (**7b**): orangegelb, Ausbeute 41 mg (0.072 mmol, 36%), Schmp. 102–103°C.

Oxidationsreaktionen

Darstellung der Tetrafluoroborat-Salze 1e, 2e und 3e

Zu THF-Lösungen von jeweils 0.15 mmol der Komplexe **1** (60 mg), **2** (72 mg) und **3** (77 mg) wurde bei Raumtemperatur die äquivalente Menge AgBF₄ (30 mg, 0.15 mmol) in fester Form zugegeben. Dabei bildete sich sofort ein graugrüner Niederschlag, der über Na₂SO₄ abfiltriert wurde; das Filtrat wurde verworfen. Der Niederschlag wurde mit CH₂Cl₂ unter Bildung einer olivgrünen Lösung gelöst, wobei elementares Silber ungelöst auf der Na₂SO₄-Schicht zurückblieb.

$[CpRu(CO)_2Fc]^+BF_4^-$ (**1e**): schwarzrot, Ausbeute 60 mg (0.12 mmol, 80%); Gef.: C, 41.12; H, 2.84; F, 15.4. C₁₇H₁₄BF₄FeO₂Ru (494.04) ber.: C, 41.33; H, 2.86; F, 15.38%.

$[Cp^*Ru(CO)_2Fc]^+BF_4^-$ (**2e**): schwarzviolett, Ausbeute 79 mg (0.14 mmol, 93%).

$[C_6Me_6)Ru(CO)(Cl)Fc]^+BF_4^-$ (**3e**): schwarzviolett, Ausbeute 80 mg (0.13 mmol, 89%). Gef.: C, 45.86; H, 4.40; F, 13.2. C₂₃H₂₇BClF₄FeORu (598.66) ber.: C, 46.15; H, 4.55; F, 12.69%.

Spektroskopische Messungen

Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer Infrarot-Spektrometer (Modell 983 G), EI-Massenspektren an einem Finnigan MAT 8500 (Ionisierungsenergie 70 eV, Direkt einlaß) aufgenommen; für NMR-Messungen standen die JEOL-Geräte FX 90Q und EX 270 sowie ein Bruker-Spektrometer AC 300 zur Verfügung.

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden an einem EG & G/PAR-Gerät vorgenommen. Als Referenzelektrode diente eine gesättigte Kalomelektrode (GKE). Die Messungen wurden an einer Glascarbonelektrode in ca. 10⁻³ M CH₂Cl₂-Lösungen durchgeführt (Leitsalz NⁿBu₄⁺PF₆⁻, ca. 0.1 M/CH₂Cl₂).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für ihre Unterstützung. Den Chemischen Betrieben Pluto

GmbH, Herne, und der Firma Degussa, Hanau, sind wir für die Überlassung von Chemikalien sehr dankbar.

Literatur

- 1 E.W. Neuse und M.S. Loonat, *Transition Met. Chem.*, 6 (1981) 260.
- 2 S.P. Gubin und A.A. Lubovich, *J. Organomet. Chem.*, 22 (1970) 183.
- 3 M.D. Rausch, E.O. Fischer und H. Grubert, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 76.
- 4 M.D. Rausch und A. Siegel, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 1974.
- 5 S. Kamiyama, A. Kasahara, T. Izumi, I. Shimizu und H. Watabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54 (1981) 2079.
- 6 S.A. Smirnova, S.P. Gubin, A.A. Lubovich und L.I. Denisov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 200 (1971) 605; *C.A.*, 76 (1972) 9727u.
- 7 M. Watanabe und H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (1990) 777.
- 8 N. Dowling, P.M. Henry, N.A. Lewis und H. Taube, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2345.
- 9 N. Dowling und P.M. Henry, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 4088.
- 10 G.E. Herberich und M. Kucharska-Jansen, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 45.
- 11 M.I. Bruce, I.R. Butler, W.R. Cullen, G.A. Koutsantonis, M.R. Snow und E.R.T. Tiekink, *Aust. J. Chem.*, 41 (1988) 963.
- 12 H. Lehmkuhl, R. Schwickardi, C. Krüger und G. Raabe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 581 (1990) 41; vgl. H. Lehmkuhl, *Pure Appl. Chem.*, 62 (1990) 731.
- 13 M. Herberhold, H. Kniesel, L. Haumeier, A. Gieren und C. Ruiz-Perez, *Z. Naturforsch., Teil B*, 41 (1986) 1431.
- 14 A.N. Nesmeyanov, L.G. Makarova und V.N. Vinogradova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, (1973) 2796; *C.A.*, 80 (1974) 96133w.
- 15 K.H. Pannell, J.B. Cassias, G.M. Crawford und A. Flores, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2671.
- 16 M. Herberhold und H. Kniesel, *J. Organomet. Chem.*, 334 (1987) 347.
- 17 M. Herberhold und W. Feger, *Z. Naturforsch., Teil B*, 43 (1990) 447.
- 18 W. Feger, *Dissertation Univ. Bayreuth*, 1992, in Vorbereitung.
- 19 U. Kölle und F. Kouzami, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 658; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 91 (1980) 640.
- 20 A.N. Nesmeyanov, L.G. Makarova und V.N. Vinogradova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, (1972) 1600; *C.A.*, 77 (1972) 140255b.
- 21 M.A. Bennett, T.-N. Huang, T.W. Matheson und A.K. Smith, *Inorg. Synth.*, 21 (1982) 74.
- 22 H. Werner und R. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 174 (1979) C67.
- 23 M.D. Rausch und D.J. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.*, 10 (1967) 127.
- 24 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 4 (1974) 149.
- 25 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann, K. Öfele, in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 4. Auflage, Bd. 3, Enke Verlag, Stuttgart, 1981.