

JOM 23689

# Mono- und Di-t-butylcyclopentadienyl-Carbonyl-Komplexe des Mangans, Eisens, Cobalts und Rhodiums—Die Kristallstrukturen von $[\text{Cp}^x \text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ( $\text{Cp}^x = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{}^t\text{Bu})\text{R-1,3}$ ; $\text{R} = \text{H}, \text{}^t\text{Bu}$ )

M. Scheer, K. Schuster, U. Becker, A. Krug und H. Hartung

Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Weinbergweg 16, O-4020 Halle / S. (Deutschland)

(Eingegangen den 9. März 1993)

## Abstract

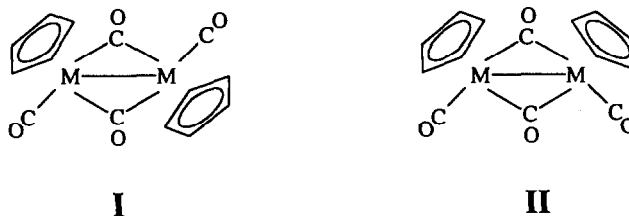
The X-ray structure of  $[\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{}^t\text{Bu}$ ) reveals a dinuclear complex with a metal–metal single bond and a *trans* arrangement of the Cp' ligands, whereas  $[\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  ( $\text{Cp}'' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{}^t\text{Bu}_2$ ) is a dimer with a *cis* configuration of the Cp'' groups. The synthesis and spectroscopic characterisation (NMR, IR) of other metal carbonyls of the type  $[\text{Cp}^x \text{M}(\text{CO})_n]$  ( $\text{Cp}^x = \text{Cp}', \text{Cp}''$ ;  $\text{M} = \text{Mn}, n = 3$ ;  $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, n = 2$ ) and  $[\text{Cp}''\text{Co}(\mu\text{-CO})_2]$  are discussed.

## Zusammenfassung

Die Kristallstrukturanalyse weist  $[\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{}^t\text{Bu}$ ) als Zweikernkomplex mit einer (Metall–Metall)-Einfachbindung und einer *trans*-Anordnung der Cp'-Liganden aus. Demgegenüber ist  $[\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  ( $\text{Cp}'' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{}^t\text{Bu}_2$ ) ein Zweikernkomplex mit *cis*-Konfiguration der Cp''-Gruppen. Die Synthese und die spektroskopische Charakterisierung (NMR, IR) von weiteren Cp<sup>x</sup>-haltigen Metallcarbonylen der Typen  $[\text{Cp}^x \text{M}(\text{CO})_n]$  ( $\text{Cp}^x = \text{Cp}', \text{Cp}''$ ;  $\text{M} = \text{Mn}, n = 3$ ;  $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, n = 2$ ) und  $[\text{Cp}''\text{Co}(\mu\text{-CO})_2]$  werden diskutiert.

## 1. Einleitung

Substituierte Cyclopentadienyl-Carbonyl-Komplexe sind begehrte Startverbindungen in der Organometallchemie [1]. Verbindungen des Typs  $[\text{Cp}^x \text{M}(\text{CO})_2]_2$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ;  $\text{Cp}^x = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  (Cp) bzw. substituiertes Cp) können die *trans*-Anordnung I oder die *cis*-Anordnung II der Cp<sup>x</sup>-Liganden aufweisen. Darüberhinaus sind die durch CO unverbrückten Strukturen von I und II möglich und in Lösung als Übergänge im scrambling-Prozeß nachgewiesen [2,3].



In den Ru-Derivaten  $[\text{Cp}^x \text{Ru}(\text{CO})_2]_2$  ( $\text{Cp}^x = \text{Cp}$  [4],  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$  ( $\text{Cp}^*$ ) [5],  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$  [6]) wurde als Festkörperstruktur ausschließlich die *trans*-Konformation I gefunden. Auch das Fe-Analogon  $[\text{Cp}^x \text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  liegt als *trans*-Isomer I vor [7]. Hingegen kristallisiert  $[\text{Cp}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  sowohl als *trans*- [8] wie auch bei tiefen Temperaturen als *cis*-Isomer [9].

Correspondence to: Dr. M. Scheer, Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, IN 47405, USA.

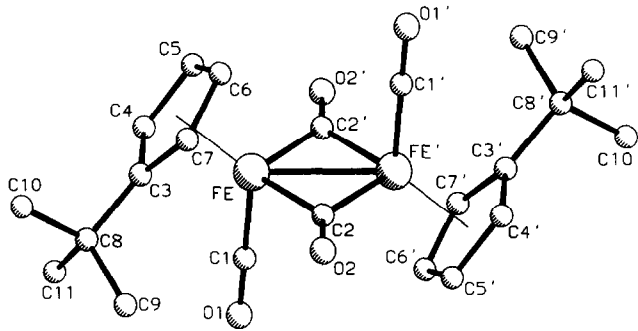


Abb. 1. Molekülstruktur von  $[\text{Cp}'\text{Fe}(\mu\text{-CO})\text{CO}]_2$  (1). (Mit ' versehene Atomsymbole beziehen sich auf die  $C_2$ -Symmetrie des Moleküls.)

Kürzlich konnten wir über die Synthese zweikerniger Verbindungen der Typs  $[\text{Cp}^x\text{M}(\text{CO})_n]_2$  ( $\text{Cp}^x = \text{Cp}'$ ,  $\text{Cp}''$ ;  $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{tBu}$ ,  $\text{Cp}'' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3$  (tBu)<sub>2</sub>;  $\text{M} = \text{Mo}$ ,  $n = 2, 3$ ;  $\text{M} = \text{Fe}$ ,  $n = 2$ ) berichten [10]. In diesem Zusammenhang stellte sich die Frage nach den Festkörperstrukturen der Eisen-Derivate  $[\text{Cp}^x\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  ( $\text{Cp}^x = \text{Cp}'$ ,  $\text{Cp}''$ ), die im folgenden diskutiert wird. Ebenfalls wird im folgenden die Darstellung ein- und zweikerniger mono- und di-*t*-Butyl-substituierter Cyclopentadienyl-Komplexe verschiedener Übergangsmetalle beschrieben, die nützliche Edukte z.B. zur Darstellung neuer Koordinationsverbindungen mit "nackten"  $E_x$ -Liganden sind [11].

## 2. Ergebnisse und Diskussion

Die Komplexe  $[\text{Cp}^x\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  ( $\text{Cp}^x = \text{Cp}'$  (1),  $\text{Cp}''$  (2)) werden über die Cothermolyse von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  mit  $\text{Cp}^x\text{H}$  synthetisiert [10]. Unter ganz ähnlichen Bedingungen (Kristallisation bei 5°C aus gesättigten *n*-Hexan-Lösungen) wurden für die Strukturanalyse geeignete Kristalle erhalten.  $[\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  kristallisiert

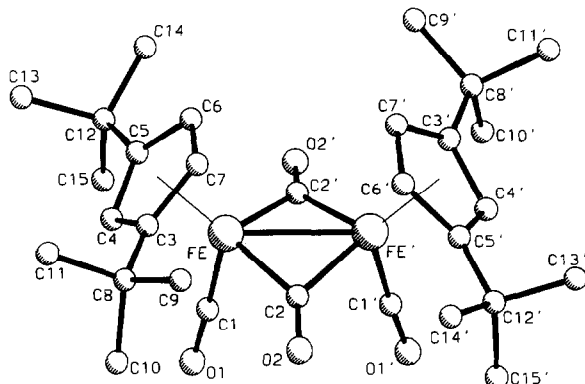


Abb. 2. Molekülstruktur von  $[\text{Cp}''\text{Fe}(\mu\text{-CO})\text{CO}]_2$  (2). (Mit ' versehene Atomsymbole beziehen sich auf die  $C_2$ -Symmetrie des Moleküls.)

TABELLE 1. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von  $[\text{Cp}'\text{Fe}(\mu\text{-CO})\text{CO}]_2$  (1) und  $[\text{Cp}''\text{Fe}(\mu\text{-CO})\text{CO}]_2$  (2)

	1	2	1	2	
Fe-Fe'	255.0(1)	255.7(1)	C1-Fe-C2	92.84(8)	87.9(2)
Fe-C1	176.2(2)	173.7(4)	C1-Fe-C2'	93.16(8)	90.5(2)
Fe-C2	192.8(2)	192.1(4)	C1-Fe-Z <sup>a</sup>	126.35(7)	124.4(1)
Fe-C2'	193.4(2)	193.1(4)	C2-Fe-C2'	97.36(8)	94.3(2)
Fe-C3	214.1(2)	215.6(3)	C2-Fe-Z <sup>a</sup>	119.75(6)	126.6(1)
Fe-C4	211.8(2)	210.0(3)	C2'-Fe-Z <sup>a</sup>	120.13(6)	122.8(1)
Fe-C5	213.5(2)	215.2(3)	Fe-C2-Fe'	82.64(8)	83.2(2)
Fe-C6	212.9(2)	214.4(3)	Fe-C2-O2	138.9(1)	139.4(3)
Fe-C7	214.0(2)	213.1(3)	Fe'-C2-O2	138.4(1)	137.4(3)
Fe-Z <sup>a</sup>	175.8(1)	176.1(1)	Fe-C1-O1	178.6(1)	176.6(3)
C1-O1	114.0(2)	115.0(5)			
C2-O2	117.3(2)	117.7(5)			

<sup>a</sup> Z = geometrisches Zentrum von Cp.

als *trans*-Komplex I (Abb. 1), während  $[\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  ein *cis*-Derivat des Typs II (Abb. 2) darstellt.

In den Tabellen 1, 2 und 3 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel, sowie die Atomkoordinaten der Verbindungen 1 und 2 wiedergegeben. Die (FeFe)-Abstände repräsentieren mit 255.0(1) bzw. 255.7(1) pm Einfachbindungen. Sie entsprechen damit dem (FeFe)-Abstand der durch CO-verbrückten Bindung im  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$  (255.8(1) pm) [12] und sind etwas länger als im  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (252.3(1) pm) [13]. Der Vergleich der Kristallstrukturen von 1 und 2 mit analogen cyclopentadienylhaltigen Fe-Zweikernkomplexen (Tab. 4) zeigt ähnliche Werte in den Bindungslängen und -winkeln. Die (FeFe)-Abstände sind unabhängig von der *cis*- oder der *trans*-Konformation der  $\text{Cp}^x$ -Liganden und liegen bei allen Verbindungen in der gleichen Größenordnung. Sie verlängern sich mit wachsendem sterischem Anspruch des Cyclopentadienyl-Liganden

TABELLE 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-4}$ ) von  $[\text{Cp}'\text{Fe}(\mu\text{-CO})\text{CO}]_2$  (1)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Fe	0.03604(4)	0.47813(1)	0.61890(2)	0.02604(7)
O1	-0.2105(3)	0.3185(1)	0.5821(2)	0.0489(5)
O2	0.3418(2)	0.4135(1)	0.4602(1)	0.0459(5)
C1	-0.1157(3)	0.3818(1)	0.5955(2)	0.0324(5)
C2	0.1897(3)	0.4525(1)	0.4785(2)	0.0306(5)
C3	0.2125(3)	0.4421(1)	0.8033(2)	0.0300(5)
C4	0.0292(4)	0.4946(1)	0.8189(2)	0.0379(5)
C5	0.0534(4)	0.5767(1)	0.7635(2)	0.0515(7)
C6	0.2447(4)	0.5761(1)	0.7111(2)	0.0511(7)
C7	0.3444(3)	0.4938(1)	0.7362(2)	0.0400(6)
C8	0.2711(3)	0.3543(1)	0.8639(2)	0.0345(5)
C9	0.3658(5)	0.2948(2)	0.7711(3)	0.0581(9)
C10	0.4385(4)	0.3714(2)	0.9857(2)	0.0569(8)
C11	0.0777(4)	0.3094(2)	0.9067(2)	0.0487(7)

<sup>a</sup>  $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$ .

TABELLE 3. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-4}$ ) von  $[\text{Cp}^{\mu}\text{Fe}(\mu\text{-CO})\text{CO}]_2$  (**2**)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Fe	0.1716(3)	-0.20586(3)	0.32030(3)	0.0388(2)
O1	0.1288(2)	-0.1911(2)	0.1325(2)	0.092(1)
O2	0.1621(2)	-0.4074(2)	0.2848(2)	0.074(1)
C1	0.1487(3)	-0.1971(3)	0.2069(3)	0.059(1)
C2	0.2008(3)	-0.3362(3)	0.3012(2)	0.049(1)
C3	0.0453(2)	-0.2270(2)	0.3972(2)	0.043(1)
C4	0.0427(2)	-0.1405(2)	0.3486(2)	0.043(1)
C5	0.1161(2)	-0.0792(2)	0.3784(2)	0.042(1)
C6	0.1665(2)	-0.1297(2)	0.4435(2)	0.041(1)
C7	0.1240(2)	0.2202(2)	0.4542(2)	0.043(1)
C8	-0.0302(3)	-0.3017(3)	0.3955(3)	0.062(1)
C9	0.0004(4)	-0.3913(3)	0.4438(3)	0.091(2)
C10	-0.0577(3)	-0.3261(3)	0.2993(3)	0.078(2)
C11	-0.1173(3)	-0.2608(3)	0.4425(4)	0.106(2)
C12	0.1261(3)	0.0240(2)	0.3533(3)	0.054(1)
C13	0.0370(3)	0.0742(3)	0.3884(3)	0.064(1)
C14	0.2125(3)	0.0674(3)	0.3965(3)	0.074(2)
C15	0.1306(4)	0.0364(3)	0.2521(3)	0.077(2)

$$U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j.$$

von Cp über Cp', Cp'' zu Cp\*. Allerdings sollten hierfür mehr elektronische Faktoren eine Rolle spielen. Die in dieser Sequenz steigende Basizität der Cp\*-Liganden erhöht die elektronische Abstoßung besetzter Orbitale zwischen den Eisenatomen. Erwartungsgemäß werden mit verlängerten (FeFe)-Bindungen auch längere (FeC)-Abstände zum verbrückenden CO-Liganden beobachtet. Die (FeC)-Bindungslänge zu den terminalen CO-Liganden sind in den *trans*-Komplexen stets etwas länger als in den entsprechenden *cis*-Derivaten.

Die *cis*-Konfiguration der Cp''-Gruppen in **2** ist ein

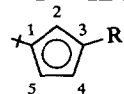
TABELLE 4. Metall-Metall-, Metall-Ligand-Abstände (pm) und Diederwinkel ( $^\circ$ ) in  $[\text{Cp}^x\text{Fe}(\mu\text{-CO})\text{CO}]_2$ -Komplexen

Cp <sup>x</sup> = Cp <sup>x</sup> -Anordn. =	Cp <i>trans</i> [8]	Cp <i>cis</i> [9]	Cp' <i>trans</i> <sup>a</sup>	Cp'' <i>cis</i> <sup>a</sup>	Cp* <i>trans</i> [7]
Fe-Fe	253.4(2)	253.1(2)	255.0(1)	255.7(1)	256.0(1)
Fe-Cp <sup>x</sup> <sub>cent</sub>	175.4(6)	174.2(5)	175.8(1)	176.1(1)	176.4(1)
Fe-CO <sub>term.</sub>	174.8(6)	173.0(7)	176.2(2)	173.7(4)	175.3(3)
		176.0(8)			
Fe-(μ-CO)	191.0(5)	191.8(7)	192.8(2)	192.1(4)	193.6(2)
	191.8(5)	191.7(7)	193.4(2)	193.1(4)	192.2(2)
Winkel <sup>b</sup>	180	164	180	157.1(2)	180

<sup>a</sup> Diese Arbeit. <sup>b</sup> Diederwinkel ( $^\circ$ ) zwischen den Fe<sub>2</sub>C<sub>5</sub>ter.<sub>br.</sub>-Ebenen.

weiteres Beispiel für die Stabilisierung ungewöhnlicher Strukturen durch den Cp''-Liganden. So fanden wir im zu **2** isoelektronischen Komplex  $[\text{Cp}^{\mu}\text{Rh}(\text{CO})(\mu\text{-CO})_2\text{Mn}(\text{CO})\text{Cp}]$  [**11b**] eine *cis*-Anordnung der Cyclopentadienyl-Liganden, während im Cp\*-Derivat  $[\text{Cp}^{\mu}\text{Rh}(\text{CO})(\mu\text{-CO})_2\text{Mn}(\text{CO})\text{Cp}]$  [**14**] die erwartete *trans*-Orientierung beobachtet wird.  $[\text{Cp}^{\mu}\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$  [**10**] ist ein *trans*-Komplex, wohingegen sich die Cp-Liganden in  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$  [**15**] in der Linie der (MoMo)-Mehrfachbindung befinden.

Die Thermolyse von Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> in Cp\*H bzw. von Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> mit Cp\*H in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Gegenwart von Cyclohexa-1,3-dien führt zur Bildung der Cyclopentadienyl-Carbonyl-Komplexe **3–6** (Gl. (1)). Zur Darstellung der entsprechenden Rh-Verbindungen **7** bzw. **8** erweist sich die KCl-Eliminierung ausgehend von dimeren Dicarboxyl-rhodium(I)chlorid als günstig (Gl. (2)). Das dimere Di-*t*-butylcyclopentadienyl-carboxylcobalt(Co=Co) **9** wird über die Thermolyse von **6** in Toluol unter CO-Verdrängung im Argonstrom erhal-

TABELLE 5. <sup>1</sup>H-NMR-Daten<sup>a</sup> und CO-Valenzschwingungen<sup>b</sup> der Verbindungen **3–9** (R = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C bzw. H)

Verbindung	<sup>1</sup> H-NMR δ (ppm)					J(HH) (Hz)	ν(CO) (cm <sup>-1</sup> )
	CH <sub>3</sub>	2	3	4	5		
<b>3</b>	0.95	3.85	4.10	4.10	3.85	2.2	2026, 1946
<b>4</b>	0.97	4.55		4.08	4.08		2013, 1926
<b>5</b>	0.99	4.45 <sup>c</sup>	4.45 <sup>c</sup>	4.39 <sup>c</sup>	4.39 <sup>c</sup>	2.0	2026, 1966
<b>6</b>	1.05	4.69		4.41	4.41	1.9 <sup>d</sup>	2013, 1953
<b>7</b>	1.23	5.48	5.48	5.43	5.43		2043, 1979
<b>8</b>	1.20	5.36		5.23	5.23	1.9	2025, 1964, 1937sch
<b>9</b>	0.85	5.16		4.63	4.63	1.8	1780 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> In CDCl<sub>3</sub> (T = 301 K).

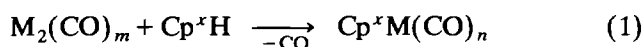
<sup>b</sup> in n-Hexan (jeweils starke Absorptionen, sch = Schulter).

<sup>c</sup> AA'BB'-Spinsystem.

<sup>d</sup> J(RhH) = 0.7 Hz.

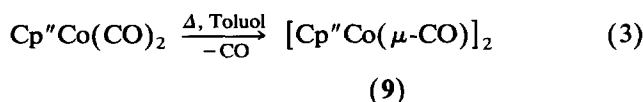
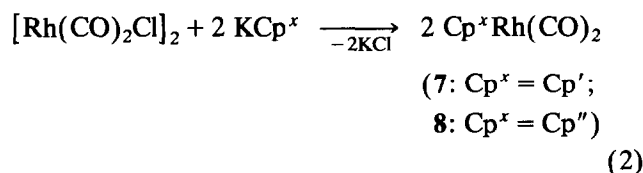
<sup>e</sup> μ-CO.

ten (Gl. (3)). Das Cp'-Analogon von **9** ist über diese Methode nicht zugänglich.



$m = 8, 10$

	Cp <sup>x</sup>	M	n
<b>3</b>	Cp'	Mn	3
<b>4</b>	Cp''	Mn	3
<b>5</b>	Cp'	Co	2
<b>6</b>	Cp''	Co	2



Die über die Reaktionen 1–3 synthetisierten Komplexe sind gelbe (**3**), braune (**5**, **6**) bzw. orangefarbene (**7**, **8**) Flüssigkeiten. **4** wird als hell-gelbe, kristalline Substanz und **9** als grüne nadlige Verbindung isoliert. Bereits in unpolaren Lösungsmitteln wie n-Hexan zeigen alle Komplexe eine sehr gute Löslichkeit. Intensive Lichteinwirkung führt bei den Cobaltverbindungen **5** und **6** zur teilweisen Grünfärbung, da sich geringe Anteile des Dimeren **9** bzw. eines Cp'-Analogons bilden.

Die <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Daten von **3**–**9** sind in Tab. 5 angeführt. Die Anzahl und die Lage der CO-Valenzschwingungen entsprechen den Erwartungen [16]. So werden für die C<sub>3v</sub>-Symmetrie (Cp<sup>x</sup> als Punktmassen betrachtet) der Verbindungen [Cp<sup>x</sup>Mn(CO)<sub>3</sub>] **3** und **4** jeweils zwei Banden der Schwingungsrassen A<sub>1</sub> und E beobachtet. Auch für die Komplexe des Typs [Cp<sup>x</sup>M(CO)<sub>2</sub>] (**5**–**8**) werden in Übereinstimmung mit der formalen C<sub>2v</sub>-Symmetrie im wesentlichen zwei

TABELLE 6. Ausgewählte Daten zur Röntgenkristallstrukturanalyse von **1** und **2**

	<b>1</b>	<b>2</b>
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub>
M (g mol <sup>-1</sup> )	466.1	578.4
Kristallsystem	monoklin	tetragonal
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	P4 <sub>2</sub> /n
Gitterparameter: a (pm)	630.46(8)	1421.8(2)
b (pm)	1540.4(2)	
c (pm)	1047.71(10)	1500.6(2)
β (°)	99.269(8)	
V (pm <sup>3</sup> )	1004.2(2) · 10 <sup>6</sup>	3033.5(7) · 10 <sup>6</sup>
Z	2	4
F(000)	484	1224
d <sub>rönt.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.542	1.266
μ(Mo Kα) (cm <sup>-1</sup> )	14.7	9.8
Kristallabmessungen (mm)	0.19 × 0.23 × 0.38	0.13 × 0.38 × 0.21
Meßgerät	Stadi4-Vierkreisdiffraktometer der Fa. Stoe, MoKα-Strahlung (λ = 71.073 pm); Graphitmonochromator	
Meßtemperatur (K)	293	293
Meßbereich (°)	4 ≤ 2θ ≤ 60	4 ≤ 2θ ≤ 45
gemessener Bereich des reziproken Raumes	-8 ≤ h ≤ 8 - 8 ≤ h ≤ 8 0 ≤ k ≤ 21 - 21 ≤ k ≤ 0 0 ≤ l ≤ 14 - 14 ≤ l ≤ 0 (1. Satz) (2. Satz)	0 ≤ h ≤ 15 0 ≤ k ≤ 15 0 ≤ l ≤ 16
Scan-Methode	ω/θ-Scan	ω/θ-Scan
symmetrieunabhängige Reflexe	2860	1815
beobachtete Reflexe (F <sub>o</sub> > 3.92σ(F <sub>o</sub> ))	2318	1512
Strukturlösung	Patterson-Methode; SHELXS-86 [18]	
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Vollmatrix); SHELX-76 [19] anisotrope Verfeinerung der Nicht-H-Atome; geometrische Festlegung der Lagen der H-Atome, Anwendung des Reitermodells im Falle der Cyclopentadienylring-H-Atome, Behandlung der Methylgruppen als starre Gruppen	
Reflexanzahl/Parameter	17.0	8.4
R/wR/S	0.031/0.037/1.74	0.033/0.040/1.85
min./max. Δρ (e pm <sup>-3</sup> · 10 <sup>-6</sup> ) in abschl. Differenz-Fouriersynthese	0.61/-0.29	0.17/-0.21

Banden ( $A_1$  und  $B_2$ ) detektiert. Für 3–8 treten alle Schwingungen im Bereich terminaler CO-Gruppen auf. Demgegenüber wird für 9 eine CO-Bande bei  $1780\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die verbrückenden CO-Liganden zuzuordnen ist.

### 3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon ausgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und unmittelbar vor der Verwendung destilliert.

Die Aufnahme der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erfolgte mit den Spektrometern AC 80 und WP 200 der Firma Bruker bei 80.13 bzw. 200.15 MHz, die der IR-Spektren mit einem IFS 25 der Firma Bruker. Die Ausgangsstoffe  $\text{Cp}'\text{H}$  bzw.  $\text{Cp}''\text{H}$  wurden nach modifizierten Literaturvorschriften dargestellt [17].

#### 3.1. Röntgenkristallstrukturanalyse der Verbindungen 1 und 2

Die Kristalldaten von 1 und 2 sowie relevante experimentelle und rechen-technische Einzelheiten der beiden Strukturanalysen sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Weitere Einzelheiten zur Röntgenkristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57153, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

#### 3.2. Darstellung von $\text{Cp}^x\text{Mn}(\text{CO})_3$ 3 und 4 ( $\text{Cp}^x = \text{Cp}'$ , $\text{Cp}''$ ) (vgl. auch [20])

6 g (15.4 mmol)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  werden mit 46.14 mmol  $\text{Cp}^x\text{H}$  für 15 h auf  $180 \pm 5^\circ\text{C}$  erhitzt. Das im Falle von  $\text{Cp}^x = \text{Cp}'$  zurückbleibende Öl wird destilliert. Für  $\text{Cp}^x = \text{Cp}''$  verbleibt ein leicht brauner Feststoff, der mit *n*-Hexan über eine Säule aus Kieselgel (Merck 60, Aktivitätsstufe II;  $25 \times 2.5\text{ cm}$ ) gereinigt wird. Nach dem Einengen auf ca. 15 ml kristallisiert bei  $-78^\circ\text{C}$  ein hellgelber Feststoff.

3: Ausbeute 6.1 g (75%).  $K_{p,1} = 74^\circ\text{C}$ . Analyse von 3: Gef.: C, 54.94; H, 4.59.  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Mn}$  ber.: C, 55.39; H, 5.04%; Mol.-Gew. 260.17.

4: Ausbeute 8.1 g (83%).  $F_p = 63^\circ\text{C}$ . Analyse von 4: Gef.: C, 60.50; H, 6.34.  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Mn}$  ber.: C, 60.76; H, 6.69%; Mol.-Gew. 316.28.

#### 3.3. Darstellung von $\text{Cp}^x\text{Co}(\text{CO})_2$ 5 und 6 ( $\text{Cp}^x = \text{Cp}'$ , $\text{Cp}''$ ) (vgl. auch [21])

7.4 g (21.6 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , 43.2 mmol  $\text{Cp}^x\text{H}$  und 3.1 ml (32.3 mmol) Cyclohexa-1,3-dien werden für 2 h

in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  am Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel und die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand entweder destilliert oder mit *n*-Hexan über eine Säule aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (basisch, Aktivitätsstufe II;  $25 \times 2.5\text{ cm}$ ) gegeben. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleiben braune Öle.

5: Ausbeute 6.1 g (60%).  $K_{p,0.5} = 70^\circ\text{C}$ . Analyse von 5: Gef.: C, 55.60; H, 5.01.  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Co}$  ber.: C, 55.94; H, 5.55%; Mol.-Gew. 236.16.

6: Ausbeute 10.1 g (80%).  $K_{p,0.1} = 53^\circ\text{C}$ . Analyse von 6: Gef.: C, 61.29; H, 6.88.  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2$ , Co ber.: C, 61.64; H, 7.24%; Mol.-Gew. 292.26.

#### 3.4. Darstellung von $\text{Cp}^x\text{Rh}(\text{CO})_2$ 7 und 8 ( $\text{Cp}^x = \text{Cp}'$ , $\text{Cp}''$ )

Zu einer auf  $-45^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung aus 2 g 5.1 mmol  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  in 30 ml *n*-Pentan werden 10.2 mmol  $\text{KCp}^x$  hinzugegeben. Innerhalb von 2 h wird die Lösung unter Rühren und Lichtausschluß auf Raumtemperatur erwärmt und über eine Fritte, die mit 3 cm Kieselgur beschichtet ist, filtriert. Es wird mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Feinvakuum destilliert. Man erhält orange-rote Flüssigkeiten.

7: Ausbeute 1.2 g (84%).  $K_{p,0.1} = 65^\circ\text{C}$ . Analyse von 7: Gef.: C, 46.73; H, 4.12.  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Rh}$  ber.: C, 47.12; H, 4.67%; Mol.-Gew. 280.38.

8: Ausbeute 1.4 g (82%).  $K_{p,0.1} = 80^\circ\text{C}$ . Analyse von 8: Gef.: C, 53.10; H, 5.94.  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Rh}$  ber.: C, 53.58; H, 6.29%; Mol.-Gew. 336.24.

#### 3.5. Darstellung von $[\text{Cp}''\text{Co}(\mu\text{-CO})]_2$ (9)

6 g (20.5 mmol) 6 werden in 50 ml Toluol unter ständigem Durchleiten von Argon für 24 h am Rückfluß erhitzt. Von der gebildeten grünen Lösung wird zunächst Toluol und weiterhin unumgesetztes 6 im Hochvakuum abdestilliert. Der verbleibende grüne Rückstand wird in *n*-Hexan aufgenommen und über eine Säule aus Kieselgel (Merck 60,  $25 \times 2.5\text{ cm}$ ) gereinigt. Die zweite, grüne Fraktion wird bis auf 5 ml im Vakuum eingengt. Bei  $-78^\circ\text{C}$  kristallisieren dunkelgrüne Kristalle von 9.

9: Ausbeute 0.96 g (20%). Zers.  $68\text{--}70^\circ\text{C}$ . Analyse von 9: Gef.: C, 71.37; H, 8.84.  $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{Co}_2$  ber.: C, 71.62; H, 9.02%; Mol.-Gew. 469.56.

### Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Der Degussa AG sei für die Überlassung von  $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  gedankt.

**Literatur**

- 1 Ch. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometallics*, 2 Ed., VCH, Weinheim, S. 315 ff.
- 2 R.D. Adams und F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6589.
- 3 L.J. Farrugia und L. Mustoo, *Organometallics*, 11 (1992) 2941.
- 4 O.S. Mills und J.P. Nice, *J. Organomet. Chem.*, 9 (1967) 339.
- 5 A. Steiner, H. Gornitzka, D. Stalke und F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 431 (1992) C21.
- 6 N.A. Bailey, S.L. Radford, J.A. Sanderson, K. Tabatabaian, C. White und J.M. Worthington, *J. Organomet. Chem.*, 154 (1978) 343.
- 7 R.G. Teller und J.M. Williams, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2770.
- 8 R.F. Bryan und P.T. Greene, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 3064.
- 9 R.F. Bryan, P.T. Greene, M.J. Newlands und D.S. Field, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 3068.
- 10 M. Scheer, K. Schuster, K. Schenzel, E. Herrmann und P.G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 600 (1991) 109.
- 11 (a) M. Scheer, Ch. Troitzsch und P.G. Jones, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 1395; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 31 (1992) 1377; (b) M. Scheer, Ch. Troitzsch, U. Becker, J. Sieler und P.G. Jones, Publikation in Vorbereitung.
- 12 F.A. Cotton und J.M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 4155.
- 13 F.A. Cotton und J.M. Troup, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 800.
- 14 M.L. Aldridge, M. Green, J.A.K. Howard, G.N. Pain, S.J. Porter, F.G.A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 1333.
- 15 R.J. Klingler, W.M. Butler und M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5034.
- 16 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4. Ed., Wiley, New York, 1986, S. 395.
- 17 R. Riemschneider, *Z. Naturforsch., Teil B*, 18 (1963) 641.
- 18 G.M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for the solution of crystal structures*, University of Göttingen, BRD, 1986.
- 19 G.M. Sheldrick, SHELX-76, *Program for crystal structure determination*, University of Cambridge, England, 1976.
- 20 I. Bernal, J.D. Korb, W.A. Herrmann und R. Serrano, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 434.
- 21 M. Swarowsky, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, 1988.