

η^2 -Alkynyl- und Vinyliden-Übergangsmetall-Komplexe (III):¹ Reaktionsverhalten des Acetylids $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{W}(\text{C}\equiv\text{C-R})]^-$ gegenüber $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{THF})]\text{BF}_4$: Darstellung, Struktur und photochemisches Verhalten eines Wolfram-Eisen-Acetylids

Junes Ipaktschi^{a,*}, Farzad Mirzaei^a, Burkhard G. Müller^a, Johannes Beck^b, Michael Serafin^b

^a Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität, Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Giessen, Deutschland

^b Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität, Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Giessen, Deutschland

Eingegangen am 13. Mai 1996

Abstract

Reaction of metalate anion $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{W}(\text{C}\equiv\text{C-R})]^-$ (**6a** R = C₆H₅, **6b** R = C₆H₄-CH₃, **6c** R = C(CH₃)₃, **6d** R = Si(CH₃)₃) with $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{THF})]\text{BF}_4$ as electrophile leads to bimetallic η^2 -alkyne complexes $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{W}] \eta^2\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-C}\equiv\text{C-R}]\}$ **8a-d** in 47–57% yields as brown-red, air-stable crystals. These complexes are converted to the diastereomeric mixtures of bridged σ,π -acetylides **9a-d/10a-d** upon photodecarbonylation. The crystal structures of $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{W}] \eta^2\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5]\}$ **8a** and $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\mu\text{-}(\text{CO})(\text{NO})\text{W}] \eta^2\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5]\}$ **10a** were determined.

Zusammenfassung

Umsetzung von Metallatanion $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{W}(\text{C}\equiv\text{C-R})]^-$ (**6a** R = C₆H₅, **6b** R = C₆H₄-CH₃, **6c** R = C(CH₃)₃, **6d** R = Si(CH₃)₃) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{THF})]\text{BF}_4$ als Elektrophil ergibt in Ausbeuten von 47–57% bimetalliche η^2 -Alkynkomplexe $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{W}] \eta^2\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-C}\equiv\text{C-R}]\}$ **8a-d** als braunrote, luftstabile Kristalle. Photolyse dieser Verbindungen führt unter Decarbonylierung zur Bildung von verbrückten σ,π -Acetyliden **9a-d/10a-d** als Diastereomerenmisch. Die Kristallstrukturen von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{W}] \eta^2\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5]\}$ **8a** und $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\mu\text{-}(\text{CO})(\text{NO})\text{W}] \eta^2\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5]\}$ **10a** werden bestimmt.

Keywords: Metalate anion; Acetylide complex; Tungsten; Iron; Bimetallic complexes; Photodecarbonylation; Single-crystal structure

1. Einleitung

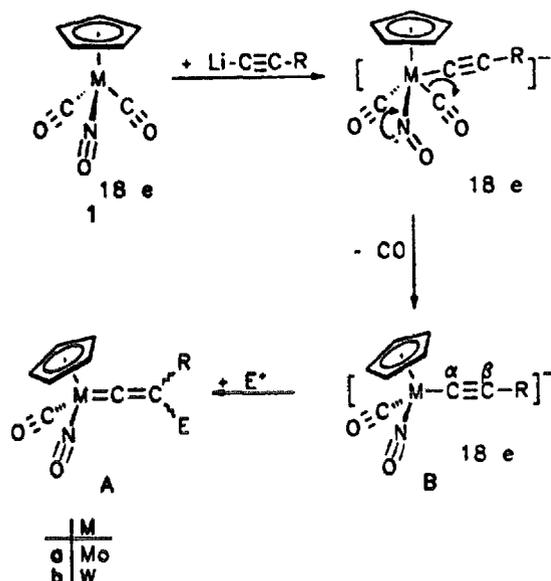
Kürzlich berichteten wir über die Darstellung und Struktur von Vinyliden-Metall-Komplexen des Typs **A**, die wir durch die Reaktion der Dicarbonylnitrosylmetall-Komplexe **1a** und **1b** mit Lithiumacetyliden und anschließender Umsetzung der als Zwischenprodukt gebildeten Metallatanionen mit verschiedenen Elektrophilen [1,2] erhielten. Die unter diesen Reaktionsbe-

dingungen zu erwartende Bildung eines Fischer-Carben-Derivates wird, wie Dötz et al. an einem Beispiel berichtet haben, nur in geringen Mengen beobachtet [3]. Offensichtlich greift das Acetylid-Anion bei dieser Reaktion anstelle einer der Carbonylgruppen bevorzugt direkt das Metallzentrum an. Hierbei wird durch die Umhybridisierung der Nitrosylgruppe von einem gestreckten sp-Hybrid- zu einem gewinkelten sp²-Hybridzustand [4] die Bildung einer 20-Elektronen-Spezies vermieden. Die Rückhybridisierung des Stickstoffs der Nitrosylgruppe am hochkoordinierten (7-fach koordiniert) Anion $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{NO})\text{M-C}\equiv\text{C-R}]^-$ zur

* Corresponding author.

¹ Als (I) gilt Lit. [1] und als (II) Lit. [2].

linearen Anordnung, begleitet von der Abspaltung eines CO-Moleküls, führt schließlich zum Metallatanion B.

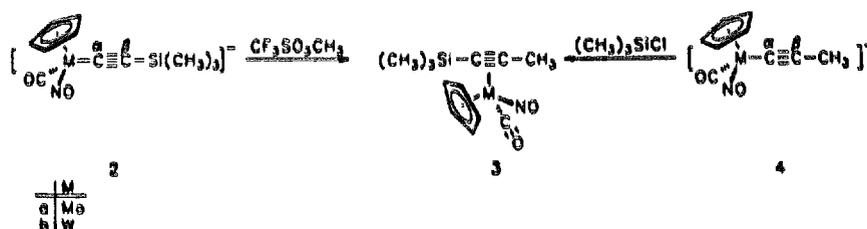


Von σ -Alkynyl-Komplexen wie B ist bekannt, daß sie mit Elektrophilen am C_β unter der Bildung von Vinyliden-Metall-Komplexen reagieren (in diesem

Zusammenhang siehe Lit. [5–7]). Auf diese Weise haben wir durch die Umsetzung von 1 mit einer Reihe von Lithiumacetyliden eine große Palette von Vinyliden-Komplexen hergestellt [1,2].

Ein von dieser allgemeinen Reaktionsweise abweichendes Verhalten beobachteten wir immer dann, wenn als Reaktionsprodukt ein am C_β trimethylsilyl-substituierter Vinyliden-Komplex zu erwarten war [2]. Sowohl bei der Umsetzung von 1 mit Lithiumtrimethylsilylacetylid und anschließender Addition eines C-Elektrophils, als auch bei der Umsetzung von 1 mit einem Alkyl- oder Aryllithiumacetylid und anschließender Zugabe von Trimethylchlorsilan als Elektrophil wird in beiden Fällen anstelle des erwarteten Vinyliden-Komplexes ausschließlich ein η^2 -Alkin-Komplex gebildet.

So führt die Zugabe von Methyltriflat zur smaragdgrünen Lösung des σ -Alkynyl-Komplexes 2, der durch die Umsetzung von Lithiumtrimethylsilylacetylid mit 1a bzw. 1b in THF bei -30°C erhalten wird, mit 50 bzw. 68% Ausbeute zu den η^2 -Alkin-Komplexen 3a und 3b. Die gleichen Verbindungen 3a und 3b werden mit 25 bzw. 30% Ausbeute durch die Zugabe von Trimethylchlorsilan zur grünen Lösung von Metallatanion 4 erhalten, welches in THF bei -30°C durch die Umsetzung von 1 mit Lithiumpropynylid gebildet wird.

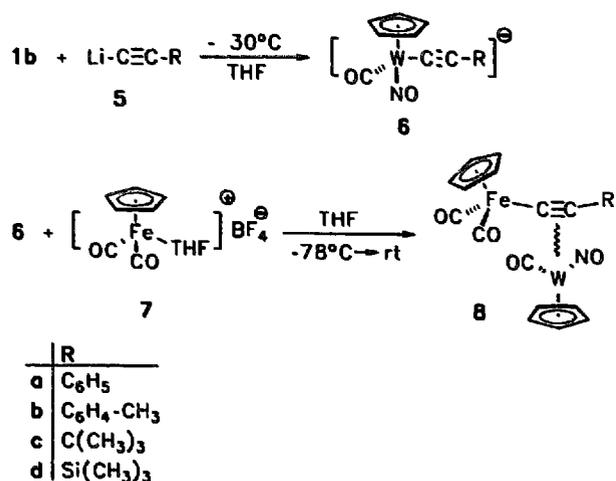


In diesem Zusammenhang interessierten wir uns für das Reaktionsverhalten von σ -Alkynyl-Komplexen des Typs B gegenüber anderen elektrophilen Metallderivaten. Hier berichten wir über die Umsetzung von Wolfram-Derivat 6 mit dem Cyclopentadienyldicarbonyl-eisen-Salz 7 als Elektrophil, über die photochemische Umwandlung der Bimetall-Komplexe 8a–d sowie über die Kristallstrukturen von 8a sowie 10a.

2. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{W}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})]^-$ mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{THF})]\text{BF}_4$

Die Reaktion der Lithiumacetylide 5a–d mit Wolframkomplex 1b in Tetrahydrofuran bei -30°C führt innerhalb von ca. 4h zur Bildung der tiefgrünen Lösung von 6. Durch Zugabe von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{THF})]\text{BF}_4$ bei -78°C zu dieser Lösung ändert sich die Farbe der Reaktionslösung innerhalb weniger Minuten

nach rot. Chromatographische Aufarbeitung ergab in Ausbeuten von 47–57% die η^2 -Alkin-Komplexe 8a–d als braunrote, luftstabile Kristalle. Nach Ausweis der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren liegen diese Verbindungen als syn/anti-Diastereomere in Verhältnissen von 1:1 bis 2:7 vor und zeigen daher in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren jeweils zwei Signale für jede Cyclopentadienyl (Cp)-Gruppe. Z.B. weist 8a im ^1H -NMR-Spektrum bei δ 5.74 und 5.56 Signale für die Cp-Gruppe am Wolfram und bei δ 5.08 und 4.97 Signale für die Cp-Gruppe am Eisen auf. Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt 8a jeweils Signale bei δ 97.6 und 96.4 für die Cp-Gruppe am Wolfram und δ 88.7 und 88.1 für die Cp-Gruppe am Eisen. In Übereinstimmung mit der Struktur zeigen die Verbindungen 8a–d in ihren IR-Spektren eine für η^2 -Alkin-Komplexe charakteristische $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingung bei $1763\text{--}1822\text{ cm}^{-1}$ [8]. Weiterhin wurde die Struktur von 3a durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eindeutig bestimmt (Abb. 1 und Tabelle 1).



σ, π -Ummetallierung bei der Umsetzung von Metallatanion **4** mit Trimethylchlorsilan [2]. Anstelle der bei den Komplexen des Typs $L_n M-C\equiv C-R$ üblichen Addition des Elektrophils am C_β zu einem Vinyliden-Metall-Komplex [5–7] wird in beiden Fällen das zuvor σ -gebundene Metallatom durch das zugesetzte Elektrophil verdrängt und in einen η^2 -Alkin-Komplex überführt. Eine analoge σ, π -Ummetallierung erfolgt auch bei der Umsetzung von $Cp(CO)_2 Fe-C\equiv C-R$ mit $(CO)_5 Re-BF_3$ [12] und bei der Organoborierung von Metallacetylidien [13]. Weitere Beispiele sind bei verbrückten σ, π -Acetylidien von Nickel und Zirkonium [14] sowie Eisenacetylidien beschrieben worden [15].

Eine Hypothese für diese Umlagerung ist in Schema 1 dargestellt. Der durch die Addition der elektrophilen Spezies $M'X$ als Zwischenprodukt gebildete π -Komplex **C** hat die Möglichkeit durch Bindungsbildung zwischen Metall M' und C_β zu Vinyliden-Komplex **D** weiterzureagieren. Alternativ ist über die Addition an C_α über das verbrückte Acetylid **E** die Bildung vom nunmehr umgelagerten π -Komplex **F** erklärbar. Die Bildung von **3** durch die Umsetzung von Metallatanion

2.1. Mechanistische Betrachtung zur Umsetzung von $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)(NO)W(C\equiv C-R)]^-$ mit $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2 Fe(THF)]BF_4$

Die Bildung von **8a–d** bei der Addition von Eisen-Komplex **7** an die Metallatanionen **6a–d** ist analog der

Tabelle 1
Kristallographische Daten und Meßparameter von **8a** und **10a** · CH₂Cl₂

	8a	10a · CH ₂ Cl ₂
Summenformel	C ₂₁ H ₁₅ FeNO ₄ W	C ₂₀ H ₁₅ FeNO ₄ W · CH ₂ Cl ₂
Kristalldimensionen (mm ³)	0.30 × 0.19 × 0.08	0.27 × 0.16 × 0.11
Farbe und Habitus	rot-braun, transparent, pinacoidal	rot-braun, transparent, pinacoidal
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (No. 2)	$P2_1/c$ (No. 14)
Zellkonstanten	$a = 8.84(1) \text{ \AA}, \alpha = 84.93(1)^\circ$ $b = 10.62(1) \text{ \AA}, \beta = 73.72(1)^\circ$ $c = 10.67(1) \text{ \AA}, \gamma = 87.13(1)^\circ$	$a = 8.19(1) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 28.60(1) \text{ \AA}, \beta = 107.74(1)^\circ$ $c = 9.60(1) \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	958.21 Å ³	2931.53 Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 2	Z = 4
Röntgenographische Dichte (ber.)	2.03 g cm ⁻³	1.90 g cm ⁻³
Linearer Absorptionskoeffizient	67.8 cm ⁻¹	63.2 cm ⁻¹
Diffraktometer	Vierkreisdiffraktometer (AED2 Siemens)	Image Plate Diffractometer System (STOE)
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71071 \text{ \AA}$)	MoK α ($\lambda = 0.71071 \text{ \AA}$)
Monochromator	Graphit	Graphit
Meßsbereich	$3 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ $-10 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 12, -12 \leq l \leq 12$	$9.5 \leq 2\theta \leq 54.0^\circ$ $-10 \leq h \leq 5, -36 \leq k \leq 36, 12 \leq l \leq 12$
Gemessene Reflexe	6820	18550
Unabhängige Reflexe	3410	4676
Unabhängige Reflexe mit $F_o > 4(F_\sigma)$	2576	3518
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktoren	Lorentz- und Polarisationsfaktoren
Strukturberechnung und Verfeinerung	W/Fe-Positionsparameter mit Hilfe von direkten Methoden (Programm SHELXS-86 [9]); restliche Atome aus Differenz-Fourier-Synthese (Programm SHELXL-93 [10]), Verfeinerung mit voller Matrix, Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit anisotropen thermischen Parametern für alle Nicht-wassertoffatome; Atomformfaktoren aus [11]	W/Fe-Positionsparameter mit Hilfe von direkten Methoden (Programm SHELXS-86 [9]), restliche Atome aus Differenz-Fourier-Synthese (Programm SHELXL-93 [10]), Verfeinerung mit voller Matrix, Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit anisotropen thermischen Parametern für alle Nichtwasserstoffatome auch des Solvatmoleküls; Atomformfaktoren aus [11]
Anzahl der Parameter	253	262
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	$R = 0.056$ für $F_o > 4(F_\sigma)$	$R = 0.045$ für $F_o > 4(F_\sigma)$

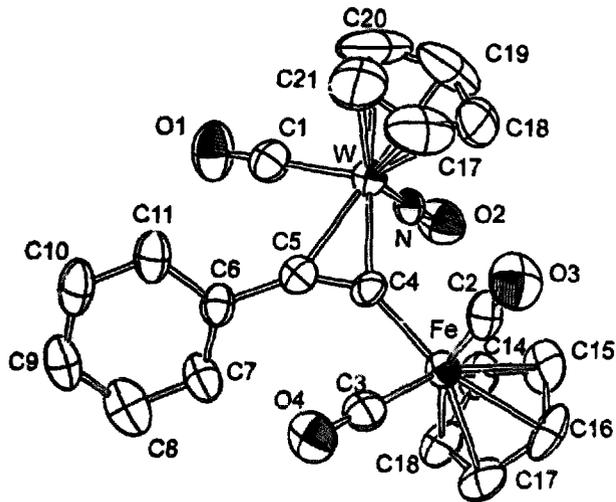
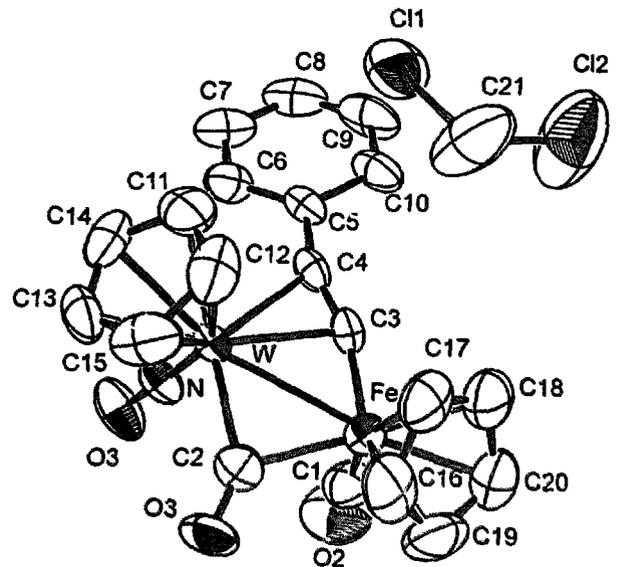


Fig. 1. Struktur von Wolfram-Eisen-Komplex 8a (ORTEP) im Kristall.

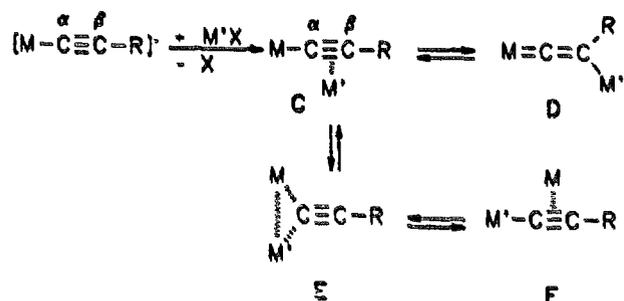
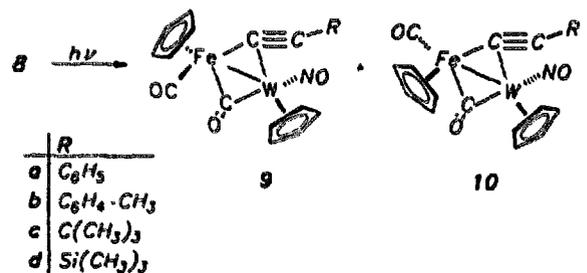
Fig. 2. Struktur von Wolfram-Eisen-Komplex 10a (ORTEP) mit CH_2Cl_2 im Kristall.

2 bedarf weiterer Untersuchungen. Es ist denkbar, daß auch hier der zuerst durch die Alkylierung am C_β gebildete Vinyliden-Komplex des Typs D ($\text{R} = \text{Methyl}$, $\text{M}' = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$) über einen π -Komplex wie C zum beobachteten η^2 -Alkin-Komplex 3 isomerisiert; über die Isomerisierung von trimethylsilyl- bzw. triphenylzinn-substituierten η^2 -Alkin-Komplexen zu den entsprechenden Vinylidenderivaten siehe Lit. [16].

3. Photolyse der Komplexe 8a–d

Die Verbindungen 8a–d sind lichtempfindlich. Bereits 4-stdg. Bestrahlen einer benzolischen Lösung dieser Verbindungen mit einer 100 W-Glühlampe führt quantitativ zu einer Mischung der beiden verbrückten Komplexe 9 und 10 in einem Verhältnis von ca. 1:9. Die beiden Isomere lassen sich durch Chromatographie analysenrein isolieren. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt 9a jeweils Signale bei δ 5.56 für die Cp-Gruppe am Wolfram und δ 5.00 für die Cp-Gruppe am Eisen, während 10a bei δ 5.62 und 4.87 Signale für die Cp-Gruppen am Wolfram bzw. Eisen aufweist. In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrern weisen 9a und 10a jeweils ein Signal für

verbrückte CO-Gruppen bei δ 278.0 bzw. 276.3 auf. Neben terminalen CO-Gruppen bei 1978 bzw. 1986 cm^{-1} erkennt man bei 9a und 10a in den IR-Spektren ebenfalls verbrückte Carbonylgruppen bei 1768 bzw. 1785 cm^{-1} . Die Nitrosylgruppen erscheinen bei 1565 und 1559 cm^{-1} für 9a bzw. 10a und bei 1905 und 1874 cm^{-1} die Absorption für die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung. Die Verbindung 10a kristallisiert nach Ausweis der $^1\text{H-NMR}$ -Spektrern sowie der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse mit einem Molekül Methylenechlorid pro Formeleinheit (Abb. 2 und Tabelle 1). Die Strukturzuordnung der Komplexe 9a–d beruht auf dem Vergleich der spektroskopischen Daten mit den entsprechenden Isomeren 10a–d.

Schema 1. Schematische Darstellung der Addition von einem Metall-alkenkomplex an einen α -Alkynyl-Komplex.

4. Röntgenographische Untersuchungen

Von den Komplexen 8a und 10a wurden Einkristallröntgenstrukturanalysen durchgeführt. Um geeignete Einkristalle zu erhalten, wurde eine Dichlormethanolösung des Komplexes 8a bzw. 10a mit Pentan überschichtet und mehrere Tage bei -20°C

Tabelle 2
Ausgewählte Bindungslängen (Å) von **8a**

W–C(4)	2.15(2)	C(5)–C(6)	1.48(2)
W–C(5)	2.21(2)	Fe–C(4)	1.95(2)
C(4)–C(5)	1.24(2)		

Tabelle 3
Ausgewählte Bindungswinkel (°) von **8a**

N–W–C(4)	97.6(5)	C(2)–Fe–C(3)	92.9(7)
N–W–C(5)	107.0(5)	C(2)–Fe–C(4)	96.0(6)
C(1)–W–C(4)	139.6(6)	C(3)–Fe–C(4)	89.0(6)
C(1)–W–C(5)	77.8(6)	Fe–C(4)–C(5)	143(2)
C(4)–W–C(5)	33.1(5)	W–C(4)–C(5)	76.0(8)
C(4)–C(5)–C(6)	147(2)	C(4)–C(5)–W	70.9(8)

gelagert, dabei kristallisiert **10a** mit Dichlormethan als Solvatmolekül aus. Die Datensätze wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die vollständigen kristallographischen Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

η^2 -Alkin-Komplex **8a** besteht aus einem cis-gewinkelten η^2 -Alkin-Ligand mit einer unsymmetrischen π -gebundenen Cp(NO)(CO)W-Gruppe. Die Abstände zwischen Wolfram und den Alkin-C-Atomen C4 und C5 in Verbindung **8a** sind 2.15(2) und 2.21(2) Å (Abb. 1, Tabelle 2 und 3). Die Alkin-C≡C-Bindung ist mit 1.24(2) Å ähnlich lang wie die σ , π -Alkin-Bindung in [(Cp)(PMe₃)₂Ru(μ -C≡C-H)W(Ph-C≡C-Ph)(CO)(Cp))] [17].

Komplex **10a** ist ein σ , π -Alkin-verbrückter Eisen-Wolfram-Komplex mit einer unterstützenden CO-Brücke. Im Unterschied zu **8a** liegt ein trans-gebundenes Alkin vor. Die Abstände zwischen Wolfram und den Alkin-C-Atomen C3 und C4 in Verbindung **10a** sind mit 2.222(8) und 2.289(8) Å etwas länger als in **8a**, dagegen hat die Alkin-C≡C-Bindung in **10a** die nahezu gleiche Länge wie die C≡C-Bindung in **8a**. Der W-

Tabelle 4
Ausgewählte Bindungslängen (Å) von **10a**

W–Fe	2.779(2)	Fe–C(2)	2.05(2)
W–C(2)	2.07(1)	Fe–C(3)	1.84(1)
W–C(3)	2.222(8)	C(3)–C(4)	1.25(2)
W–C(4)	2.289(8)	C(2)–O(1)	1.56(2)

Tabelle 5
Ausgewählte Bindungswinkel (°) von **10a**

Fe–C(2)–W	84.9(4)	C(3)–W–C(4)	32.1(3)
Fe–C(3)–W	85.8(3)	C(4)–W–Fe	73.3(3)
N–W–C(2)	88.6(4)	C(3)–Fe–W	52.9(3)
N–W–C(3)	103.1(4)	C(3)–Fe–C(2)	99.9(4)
N–W–C(4)	94.2(4)	C(4)–C(3)–Fe	161.6(7)
C(2)–W–Fe	47.3(3)	C(4)–C(3)–W	76.9(5)
C(2)–W–C(3)	88.0(4)	C(3)–C(4)–W	71.0(5)
C(3)–W–Fe	41.3(3)	C(3)–C(4)–C(5)	154.3(9)

Fe-Abstand ähnelt mit 2.779(2) Å dem in ((Cp)Fe[μ -C(C₆H₄Me-4)(Me)C–C(Me)]W(CO)₃] [18] gefundenen Wert (Abb. 2, Tabelle 4 und 5). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405267 für **8a** und CSD-405266 für **10a**, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

5. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet (Na-Benzophenon, CaH₂) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Firma J.T. Baker) und Aluminiumoxid (neutral) (Janssen Chimica) mit Argon gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf reine Substanzen und sind nicht optimiert. Die Mikroanalysen wurden mit einem Carlo-Erba, Modell 1104 durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker IFS 25-Spektrometer aufgenommen. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Bruker AM 400 bzw. AC 200. MS: Varian MAT 311 A. Die Ausgangsverbindungen [(η^5 -C₅H₅)(CO)₂(NO)Mo] **1a** und [(η^5 -C₅H₅)(CO)₂(NO)W] **1b** wurden nach Literaturangaben hergestellt [19], ebenso wie [(η^5 -C₅H₅)Fe(CO)₂(THF)]BF₄ nach [20], CH₃-C≡C-H nach [21] und (CH₃)₃Si-C≡C-H nach [22]. Belichtet wurde mit einer 100 W-Tageslampe. Zur Chromatographie wurde Kieselgel (0.063–0.200 mm) der Firma J.T. Baker und Aluminiumoxid neutral (0.05–0.200 mm) der Firma Janssen Chimica verwendet.

5.1. Darstellung von [(η^5 -C₅H₅)(CO)(NO)]M(CH₃-C≡C-Si(CH₃)₃), M = Mo, W **3a,b** aus Li-C≡C-CH₃

1.3 ml (15.5 mmol) 1-Brompropen in 10 ml THF werden auf –78 °C abgekühlt und unter Rühren langsam mit 22 mmol *n*-BuLi (1.6 M Lösung in *n*-Hexan) versetzt [21]. Man läßt 2 h bei –78 °C rühren und verdünnt die milchig-trübe Lösung mit 20 ml THF. 25 ml dieser Acetylid-Lösung werden zu einer auf –40 °C abgekühlten Lösung von 4 mmol [(η^5 -C₅H₅)(CO)₂(NO)M] (M = Mo, W) **1a,b** in 40 ml THF zugespritzt; der Rest wird 1 h später hinzugefügt. Bei –30 °C läßt man 6 h weiterrühren und erhält eine grüne, leicht braune, etwas trübe Lösung. Nach Zugabe von 3 ml (23.6 mmol) Trimethylchlorsilan und 8 h Reaktionszeit erhält man eine braune Lösung, die i. Vak. bis zur Trockene eingengt und in Diethylether aufgenommen wird. Nach Filtration über eine kurze Kieselgel-Säule

und Chromatographie an Kieselgel mit Pentan–Diethylether (10:1) erhält man 325 mg (24.5%) des Mo-Komplexes und 492 mg (29.4%) des W-Komplexes.

Die Identifikation der Produkte erfolgte anhand der $^1\text{H-NMR}$ - und der IR-Spektren [2].

5.2. $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{W}]\eta^2\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5]\}$ (8a)

Eine Lösung von 3.3 mmol Phenylethynyllithium in 15 ml THF wird bei -30°C innerhalb 15 min zu einer Lösung von 1.0 g (3 mmol) **1b** in 100 ml THF gegeben. Die Reaktion wird mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach dem vollständigen Verbrauch von **1b** (ca. 4 h) wird 1.16 g (3.3 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{THF})]\text{BF}_4$ als Feststoff der grünen Lösung hinzugefügt. Nach 2 h wird THF bei vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Ether aufgenommen und über eine kurze Aluminiumoxid-Säule filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand über eine Aluminiumoxid-Säule zuerst mit Pentan–Ether (3:1) chromatographiert, um $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ zu entfernen; dann wird mit Pentan–Ether (1:1) chromatographiert. Ausb. 912 mg **8a** (52%). Braune Kristalle aus Pentan– CH_2Cl_2 . Zwei Isomere in einem ca. 1:1 Verhältnis. Schmp. 130°C (Zers.). Analyse: Gef. C, 43.05; H, 2.21; N, 2.35. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{FeNO}_4\text{W}$. Ber. C, 43.11; H, 2.58; N, 2.39%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.17–7.65 (m, 5H, arom.), 5.74 und 5.56 (Cp–W), 5.08 und 4.97 (Cp–Fe) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 226.3 und 222.2 (CO–W), 214.7, 214.4, 214.0 und 213.6 (CO–Fe), 133.6, 133.2, 129.8, 128.8, 128.4, 128.2, 126.2 und 125.9 (arom C), 124.8, 113.8, 113.3 und 109.0 (C \equiv C), 97.6 und 96.4 (Cp–W), 88.7 und 88.1 (Cp–Fe) ppm. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2023 (C \equiv O,W), 1943 (C \equiv O,Fe), 1777 (C \equiv C), 1554 (N \equiv O). MS (70 eV) m/e 585 (M^+ , ^{184}W), 557 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 529 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 501 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 471 ($\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{NO}$).

5.3. $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{W}]\eta^2\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3]\}$ (8b)

Wie oben wurde eine Lösung von 3.3 mmol Trimethylsilylethynyllithium in 15 ml THF mit 1.0 g (3 mmol) **1b** in 100 ml THF umgesetzt. Ausb. 912 mg **8b** (48%). Braune Kristalle aus Pentan– CH_2Cl_2 . Zwei Isomere in einem ca. 1:1 Verhältnis. Schmp. 146°C (Zers.). Analyse: Gef. C, 43.96; H, 2.39; N, 2.30. $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{FeNO}_4\text{W}$. Ber. C, 44.07; H, 2.86; N, 2.34%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.15–7.54 (m, 4H, arom.), 5.71 und 5.53 (Cp–W), 5.05 und 4.94 (Cp–Fe), 2.38 und 2.36 (CH_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 226.3 und 222.5 (CO–W), 214.7, 214.4, 214.0 und 213.6 (CO–Fe), 135.6, 135.0, 129.7, 129.0, 128.9 und 128.8 (arom C), 123.7, 113.6, 111.8 und 106.4 (C \equiv C), 97.5 und 96.4 (Cp–W), 86.6 und

86.1 (Cp–Fe), 21.1 (CH_3) ppm. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2021 (C \equiv O,W), 1970 und 1952 (C \equiv O,Fe), 1775 (C \equiv C), 1543 (N \equiv O). MS (70 eV) m/e 599 (M^+ , ^{184}W), 571 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 543 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 515 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 485 ($\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{NO}$).

5.4. $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{W}]\eta^2\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-C}\equiv\text{C-C}(\text{CH}_3)_3]\}$ (8c)

Analog zu oben wurden aus 3.3 mmol *tert*-Butylethynyllithium in 15 ml THF mit 1.0 g (3 mmol) **1b** in 100 ml THF 695 mg **8c** (51%). Braune Kristalle aus Pentan– CH_2Cl_2 . Isomeren-Verhältnis ca. 2:7. Schmp. $115\text{--}116^\circ\text{C}$. Analyse: Gef. C, 40.42; H, 3.10; N, 2.50. $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{FeW}$. Ber. C, 40.35; H, 3.39; N, 2.48%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 5.20 und 5.19 (Cp–W), 4.44 und 4.30 (Cp–Fe), 1.46 und 1.44 (CH_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 228.7 und 228.4 (CO–W), 215.4, 215.2, 214.6 und 214.4 (CO–Fe), 133.0 und 125.3 (C \equiv C), 97.2 und 95.3 (Cp–W), 93.9 und 90.4 (C \equiv C), 86.5 und 86.1 (Cp–Fe), 37.0 und 35.7 (C(CH_3) $_3$), 32.4 und 31.7 (C(CH_3) $_3$) ppm. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2024 (CO–W), 1974 und 1936 (CO–Fe), 1822 (C \equiv C), 1544 (N \equiv O). MS (70 eV) m/e 565 (M^+ , ^{184}W), 509 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 481 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 466 ($\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{CH}_3$).

5.5. $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{W}]\eta^2\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-C}\equiv\text{C-Si}(\text{CH}_3)_3]\}$ (8d)

Entsprechend zu oben werden 3.3 mmol Trimethylsilylethynyllithium in THF mit 1.0 g **1b** (3 mmol) in 100 ml THF umgesetzt. Ausb. 994 mg **8d** (57%). Braune Kristalle aus Pentan– CH_2Cl_2 . Zwei Isomere ca. 2:3 Verhältnis. Schmp. 126°C (Zers.). Analyse: Gef. C, 37.10; H, 3.33; N, 2.34. $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{FeO}_4\text{NSiW}$. Ber. C, 37.17; H, 3.30; N, 2.41%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 5.54 (Cp–W), 5.05 und 4.97 (Cp–Fe), 0.32 und 0.25 (CH_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 231.7 und 228.6 (CO–W), 214.4 und 213.9 (CO–Fe), 129.0, 124.9 und 106.6 (C \equiv C); 96.6 und 94.9 (Cp–W), 86.6 und 86.2 (Cp–Fe), 1.43 und 1.07 (CH_3) ppm. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2028 (C \equiv O, W), 1997 und 1934 (C \equiv O, Fe), 1763 (C \equiv C), 1551 (N \equiv O). MS (70 eV) m/e 581 (M^+ , ^{184}W), 553 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 525 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 497 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 482 ($\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{CH}_3$).

5.6. Photodecarbonylierung von **8a**

Eine Lösung von 200 mg (0.342 mmol) **8a** in 50 ml Benzol wird in einem Pyrexgefäß von außen mit einer 100 W-Lampe 4 h bestrahlt. Der Fortgang der Reaktion wird dünnschichtchromatographisch kontrolliert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Kieselgel zuerst mit Pentan–Ether (1:1) und dann mit CH_2Cl_2 chromatographiert.

Hauptprodukt 10a: Ausb. 162 mg (85%). Braune Kristalle aus Pentan-CH₂Cl₂. Isomeren-Verhältnis 4:1. Schmp. 165–169 °C (Zers.). Analyse: Als 1:1 Clathrat mit CH₂Cl₂ Gef. C, 39.62; H, 2.32; N, 2.31. C₂₀H₁₅FeNO₃W · CH₂Cl₂. Ber. C, 39.29; H, 2.67; N, 2.18%. ¹H-NMR (CDCl₃) δ 7.26–7.73 (m, 5H, arom), 5.62 (Cp-W), 4.87 (Cp-Fe) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃) δ 276.3 (μ-CO), 208.7 (CO), 172.4 (Fe-C≡C-Ph) 132.7, 131.5, 128.6 und 127.0 (arom, C), 98.0 (Cp-W), 85.7 (Cp-Fe) ppm. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 1986 (C≡O), 1874 (C≡C), 1785 (μ-CO), 1559 (N≡O). MS (70 eV) *m/e* 557 (M⁺, ¹⁸⁴W), 501 (M⁺ - 2CO), 471 (M⁺ - 2CO - NO).

Nebenprodukt 9a: Ausb. 18 mg (9%). Braune Kristalle aus Pentan-Ether. Schmp. 152–155 °C (Zers.). Analyse: Gef. C, 43.00; H, 2.41; N, 2.46. C₂₀H₁₅FeNO₃W. Ber. C, 43.12; H, 2.71; N, 2.51%. ¹H-NMR (CDCl₃) δ 7.26–7.76 (m, 5H, arom), 5.56 (Cp-W), 5.00 (Cp-Fe) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃) δ 278.0 (μ-CO), 211.2 (CO), 172.7 (Fe-C≡C-Ph) 132.2, 131.7, 128.5 und 127.3 (arom, C), 99.2 (Cp-W), 98.9 (Fe-C≡C-Ph), 87.2 (Cp-Fe) ppm. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 1978 (C≡O), 1905 (C≡C), 1768 (μ-CO), 1565 (N≡O). MS (70 eV) *m/e* 557 (M⁺, ¹⁸⁴W), 529 (M⁺ - CO), 501 (M⁺ - 2CO), 471 (M⁺ - 2CO - NO).

5.7. Photolyse von 8b

Eine Lösung von 200 mg (0.334 mmol) 8b in 50 ml Benzol wird wie oben beschrieben mit einer 100 W-Lampe für 4 h bestrahlt und der Rückstand an Kieselgel zuerst mit Pentan-Ether (1:1) und dann mit CH₂Cl₂ chromatographiert.

Hauptprodukt 10b: Ausb. 137 mg (72%). Braune Kristalle aus Pentan-CH₂Cl₂ (4:1). Schmp. 165–169 °C (Zers.). Analyse: Gef. C, 39.62; H, 2.32; N, 2.31. C₂₀H₁₅FeNO₃W · CH₂Cl₂. Ber. C, 39.29; H, 2.67; N, 2.18%. ¹H-NMR (CDCl₃) δ 7.26–7.73 (m, 5H, arom), 5.62 (Cp-W), 4.87 (Cp-Fe) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃) δ 276.3 (μ-CO), 208.7 (CO), 172.4 (Fe-C≡C-p-Tol) 132.7, 131.5, 128.6 und 127.0 (arom, C), 98.0 (Cp-W), 85.7 (Cp-Fe) ppm. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 1986 (C≡O), 1874 (C≡C), 1785 (μ-CO), 1559 (N≡O). MS (70 eV) *m/e* 557 (M⁺, ¹⁸⁴W), 501 (M⁺ - 2CO), 471 (M⁺ - 2CO - NO).

Nebenprodukt 9b: Ausb. 30 mg (16%). Braune Kristalle aus Pentan-Ether (10:1). Schmp. 178 °C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃) δ 7.26–7.76 (m, 5H, arom), 5.56 (Cp-W), 5.00 (Cp-Fe) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃) δ 278.0 (μ-CO), 211.2 (CO), 172.7 (Fe-C≡C-p-Tol) 132.2, 131.7, 128.5 und 127.3 (arom, C), 99.2 (Cp-W), 98.9 (Fe-C≡C-p-Tol), 87.2 (Cp-Fe) ppm. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 1978 (C≡O), 1905 (C≡C), 1768 (μ-CO), 1565 (N≡O). MS (70 eV) *m/e* 557 (M⁺, ¹⁸⁴W), 529 (M⁺ - CO), 501 (M⁺ - 2CO), 471 (M⁺ - 2CO - NO).

5.8. Photodecarbonylierung von 8c

Eine Lösung von 200 mg (0.354 mmol) 8c wird wie oben in 50 ml Benzol bestrahlt und der Rückstand an Kieselgel zuerst mit Pentan-Ether (4:1) und dann mit CH₂Cl₂ chromatographiert.

Hauptprodukt 10c: Ausb. 162 mg (72%). Braune Kristalle aus Pentan-CH₂Cl₂ (8:1). Schmp. 192–194 °C. Analyse: Gef. C, 39.94; H, 3.26; N, 2.47. C₁₈H₁₉FeNO₃W. Ber. C, 40.26; H, 3.56; N, 2.61%. ¹H-NMR (CDCl₃) δ 5.62 (Cp-W), 4.74 (Cp-Fe), 1.40 (s, 9H, ¹Bu) ppm. ¹³C-NMR (CD₂Cl₂) δ 280.5 (μ-CO), 210.4 (CO), 162.4 (Fe-C≡C-¹Bu), 110.8 (Fe-C≡C-¹Bu), 97.7 (Cp-W), 86.0 (Cp-Fe) ppm. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 1959 (C≡O), 1902 (C≡C), 1776 (μ-CO), 1575 (N≡O). MS (70 eV) *m/e* 537 (M⁺, ¹⁸⁴W), 509 (M⁺ - CO), 481 (M⁺ - 2CO), 466 (M⁺ - 2CO - CH₃).

Nebenprodukt 9c: Ausb. 23 mg (10%). Braune Kristalle aus Pentan. Schmp. 188–191 °C (Zers.). Analyse: Gef. C, 39.94; H, 3.02; N, 2.39. C₁₈H₁₉FeNO₃W. Ber. C, 40.26; H, 3.56; N, 2.61%. ¹H-NMR (CDCl₃) δ 5.60 (Cp-W), 4.86 (Cp-Fe); 1.49 (s, 9H, ¹Bu) ppm. ¹³C-NMR (CD₂Cl₂) δ 281.7 (μ-CO), 212.1 (CO), 163.2 (Fe-C≡C-¹Bu) 112.4 (Fe-C≡C-¹Bu), 98.9 (Cp-W), 87.5 (Cp-Fe), 36.3 (C(CH₃)₃), 33.3 (C(CH₃)₃) ppm. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 1963 (C≡O), 1908 (C≡C), 1760 (μ-CO), 1575 (N≡O). MS (70 eV) *m/e* 537 (M⁺, ¹⁸⁴W), 509 (M⁺ - CO), 481 (M⁺ - 2CO), 466 (M⁺ - 2CO - CH₃).

5.9. Photodecarbonylierung von 8d

Wie oben beschrieben wurden 200 mg (0.344 mmol) 8d für 4 h belichtet.

Hauptprodukt 10d: Ausb. 135 mg (71%). Braune Kristalle aus Pentan-CH₂Cl₂ (8:1). Schmp. 186–188 °C (Zers.). Analyse: Gef. C, 36.91; H, 3.19; N, 2.59. C₁₇H₁₉FeNO₃SiW. Ber. C, 36.92; H, 3.46; N, 2.53%. ¹H-NMR (CDCl₃) δ 5.56 (Cp-W), 4.70 (Cp-Fe), 0.25 (s, 9H, Si(CH₃)₃) ppm. ¹³C-NMR (CD₂Cl₂) δ 279.1 (μ-CO), 210.9 (CO), 194.7 (Fe-C≡C-Ph), 97.9 (Cp-W), 96.1 (Fe-C≡C-Ph), 86.1 (Cp-Fe), 1.65 (Si(CH₃)₃) ppm. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 1961 (C≡O), 1861 (C≡C), 1773 (μ-CO), 1590 (N≡O). MS (70 eV) *m/e* 553 (M⁺, ¹⁸⁴W), 525 (M⁺ - CO), 497 (M⁺ - 2CO).

Nebenprodukt 9d: Ausb. 24 mg (13%). Braune Kristalle aus Pentan. Schmp. 190–192 °C (Zers.). Analyse: Gef. C, 36.46; H, 2.86; N, 2.71. C₁₇H₁₉FeNO₃SiW. Ber. C, 36.92; H, 3.46; N, 2.53%. ¹H-NMR (CDCl₃) δ 5.58 (Cp-W), 4.85 (Cp-Fe); 1.49 (s, 9H, Si(CH₃)₃) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃) δ 280.4 (μ-CO), 211.6 (CO), 196.4 (Fe-C≡C-Si(CH₃)₃), 98.6 (Cp-W), 98.0 (Fe-C≡C-Si(CH₃)₃), 87.1 (Cp-Fe), 1.54 (Si(CH₃)₃) ppm. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 1978 und

1966 (C≡O), 1855 (C≡C), 1767 (μ -CO), 1568 (N≡O). MS (70eV) m/e 525 ($M^+ - CO$, ^{184}W), 497 ($M^+ - 2CO$).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG für die großzügig gewährte Unterstützung. Farzad Mirzaei dankt dem Ministerium für Kultur und Höhere Ausbildung Teheran, Iran für ein Doktoranden-Stipendium.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Ipaktschi, B.G. Müller und R. Glaum, *Organometallics*, **13** (1994) 1044.
- [2] J. Ipaktschi, G.J. Demuth-Eberle, F. Mirzaei, B.G. Müller, J. Beck und M. Serafin, *Organometallics*, **14** (1995) 3335.
- [3] K.H. Dötz, C. Christoffers, J. Christoffers, D. Bötcher, M. Nieger und S. Kotila, *Chem. Ber.*, **128** (1995) 645.
- [4] (a) J. Song und M.B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 327. (b) P. Legzdins und J.E. Veltheer, *Acc. Chem. Res.*, **26** (1993) 41.
- [5] (a) H. Werner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **40** (1992) 435. (b) M.I. Bruce, *Chem. Rev.*, **91** (1991) 197. (c) H. Werner, *Angew. Chem.*, **102** (1990) 1109; *Angew. Chem. Int. Engl. Ed.*, **29** (1990) 1077. (d) S.G. Davies, J.P. McNally und A.J. Smallridge, *Adv. Organomet. Chem.*, **30** (1990) 1. (e) A.B. Antonova und A.A. Johansson, *Russ. Chem. Rev.*, **58** (1989) 693. (f) M.I. Bruce und A.G. Swinger, *Adv. Organomet. Chem.*, **22** (1983) 59.
- [6] (a) M. Schäfer, J. Wolf und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, **485** (1995) 85. (b) H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, **475** (1994) 45. (c) M.R. Terry, L.A. Mercado, C. Kelley, G.L. Geoffroy, P. Nombel, N. Lugan, R. Mathieu, R.L. Ostrander, B.E. Owens-Waltermire und A.L. Rheingold, *Organometallics*, **13** (1994) 843. (d) R.S. Bly, Z. Zhong, C. Kane und R.K. Bly, *Organometallics*, **13** (1994) 899. (e) D. Schneider und H. Werner, *Organometallics*, **12** (1993) 4420. (f) S.G. Feng, P.S. White und J.L. Templeton, *Organometallics*, **12** (1993) 2131. (g) C. Kelley, N. Lugan, M.R. Terry, G.L. Geoffroy, B.S. Haggerty und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 6735. (h) N. Lugan, C. Kelley, M.R. Terry, G.L. Geoffroy und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 3220.
- [7] (a) F. Delbecq, *J. Organomet. Chem.*, **406** (1991) 171. (b) J. Silvestre und R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta*, **68** (1985) 1461. N.M. Kostic und R.F. Fenske, *Organometallics*, **1** (1982) 974. B.E.R. Schilling, R. Hoffmann und D.L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 585.
- [8] (a) Ch. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometallics*, B.G. Teubner, Stuttgart, 1988, S. 326; (b) J.P. Collman, L.S. Hege-dus, J.R. Norton und R.G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987, S. 158.
- [9] G.M. Sheldrick, SHELXS-86, *Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, Universität Göttingen, Deutschland, 1986.
- [10] G.M. Sheldrick, SHELXL-93, *Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen*, Universität Göttingen, Deutschland, 1993.
- [11] A.J.C. Wilson (Hrsg.), *International Tables for Crystallography*, Vol. C, Kluwer, Dordrecht, 1992.
- [12] P.M. Fritz, K. Polborn, M. Steimann und W. Beck, *Chem. Ber.*, **122** (1989) 889.
- [13] (a) A. Sebald und B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1983) 309. (b) A. Sebald und B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1983) 1293. (c) B. Wrackmeyer, K. Wagner und S.T. Abu-Orabi, *J. Organomet. Chem.*, **346** (1988) 333.
- [14] (a) U. Rosenthal, S. Pulst, P. Arndt, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe und V.V. Burlakov, *Organometallics*, **14** (1995) 2961. (b) U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, R. Kempe, A. Tillack und V.V. Burlakov, *Angew. Chem.*, **106** (1994) 1678; *Angew. Chem. Int. Engl. Ed.*, **33** (1994) 1605. (c) U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, R. Kempe, A. Tillack und V.V. Burlakov, *Organometallics*, **13** (1994) 2903.
- [15] (a) M. Akita, N. Ishii, A. Takabuchi, M. Tanaka und Y. Moro-oka, *Organometallics*, **13** (1994) 258. (b) M. Akita, M. Terada, S. Oyama und Y. Moro-oka, *Organometallics*, **9** (1990) 816.
- [16] (a) H. Werner, T. Rappert, M. Baum und A. Stark, *J. Organomet. Chem.*, **459** (1993) 319. (b) M. Baum, N. Mahr und H. Werner, *Chem. Ber.*, **127** (1994) 1877.
- [17] K.G. Frank und J.P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 6414.
- [18] J.C. Jeffery, K.A. Mead, H. Razay, F.G.A. Stone, M.J. Went und P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1981) 867.
- [19] T.T. Chin, J.K. Hoyano, P. Legzdins und J.T. Malito, *Inorg. Synth.*, **28** (1990) 196.
- [20] D.L. Reger und C. Coleman, *J. Organomet. Chem.*, **131** (1977) 153.
- [21] J. Suffert und D. Toussaint, *J. Org. Chem.*, **60** (1995) 3550.
- [22] B. Holmes und C.N. Sporikou, *Org. Synth. Coll. Vol. VIII*, (1983) 606.