

# Kohlenwasserstoffverbrückte Metallkomplexe, XXXVI<sup>1</sup> Nucleophile Addition von Carbonylmetallaten an koordinierte Ethen-, Benzol-, Cyclooctadienyl- und Cyclooctatrienyl-Liganden von kationischen Ruthenium-Komplexen

Stephan Hüffer, Kurt Polborn, Wolfgang Beck \*

Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München, Meiserstr. 1, 80333 München, Germany

Eingegangen 24 Mai 1996

## Abstract

The addition of  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ ,  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$  and  $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$  to the cationic ruthenium complexes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^{2+}$ ,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}]^{2+}$ ,  $[(1,5\text{-COD})\text{Ru}(\eta^7\text{-C}_8\text{H}_9)]^+$  and  $[(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_{10})\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{11})]^+$  gives the hydrocarbon bridged complexes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^1:\eta^1\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ ,  $\{[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^1:\eta^1\text{-C}_2\text{H}_4)]_2\text{Os}(\text{CO})_4\}^{2+}$ ,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^5:\eta^1\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ML}_n]^+$  ( $\text{ML}_n = \text{Re}(\text{CO})_5$ ,  $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ ),  $(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^6:\eta^1\text{-C}_8\text{H}_9)\text{ML}_n$  ( $\text{ML}_n = \text{Re}(\text{CO})_5$ ,  $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ ) and the structurally characterized complex  $(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{10})(\text{OC})\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^4:\eta^1\text{-C}_8\text{H}_{11})\text{Re}(\text{CO})_5$  respectively. Substitution of chlorine by  $\text{Re}(\text{CO})_5$  or  $\text{CpFe}(\text{CO})_2$  was observed for the reaction of  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl})]^{2+}$  with  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  and  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ .

## Zusammenfassung

Die Addition von  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ ,  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$  und  $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$  an die kationischen Ruthenium-Komplexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^{2+}$ ,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}]^{2+}$ ,  $[(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Ru}(\eta^7\text{-C}_8\text{H}_9)]^+$  und  $[(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_{10})\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{11})]^+$  liefert die kohlenwasserstoffverbrückten Komplexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^1:\eta^1\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ ,  $\{[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^1:\eta^1\text{-C}_2\text{H}_4)]_2\text{Os}(\text{CO})_4\}^{2+}$ ,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^5:\eta^1\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ML}_n]^+$  ( $\text{ML}_n = \text{Re}(\text{CO})_5$ ,  $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ ) sowie  $(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^6:\eta^1\text{-C}_8\text{H}_9)\text{ML}_n$  ( $\text{ML}_n = \text{Re}(\text{CO})_5$ ,  $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ ) und den durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Komplex  $(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{10})(\text{CO})\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^4:\eta^1\text{-C}_8\text{H}_{11})\text{Re}(\text{CO})_5$ . Die Reaktion von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl})]^{2+}$  mit  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  und  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$  erfolgt unter Substitution von Chlor durch das Carbonylmetallat. © 1997 Elsevier Science S.A.

**Keywords:** Ruthenium; Rhenium; Osmium; Carbonyl; Hydrocarbon bridges; Iron

## 1. Einleitung

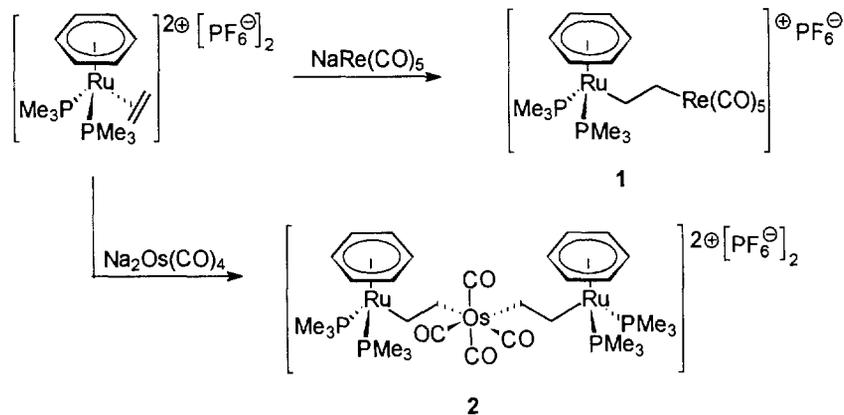
Die Addition von Carbonylmetallaten an ungesättigte Kohlenwasserstoff-Liganden von kationischen Komplexen hat sich als effektive Methode zum gezielten Aufbau von kohlenwasserstoffverbrückten Metallkomplexen erwiesen [2–4]. Im folgenden berichten wir über weitere Beispiele mit kationischen Ruthenium-Komplexen.

## 2. Reaktion von $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ und $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$ mit dem Dikation $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^{2+}$

Der stabile Ausgangskomplex  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6]_2$  wurde erstmals durch eine von Werner entwickelte Synthese zugänglich [5]. Auch die nucleophile Addition an dieses Dikation, die am Ethen oder Benzol erfolgen kann, wurde von Werner und Werner untersucht [5]. Bei einem vergleichbaren Monokation  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{M}(\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ) erfolgt eine Addition des Nucleophils immer am Ethylen [6], wie es aufgrund der Regeln von Davies et al. [7] zu erwarten ist.

\* Corresponding author.

<sup>1</sup> XXXV. Mitteilung siehe Lit. [1].



Schema 1.

In diesem Zusammenhang sollte untersucht werden, ob mit den Carbonylmetallaten  $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ ,  $\text{Os}(\text{CO})_4^{2-}$ , bzw.  $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$  ein vergleichbares, nucleophiles Verhalten festzustellen ist.

Pentacarbonylrhenat(-I) wird entsprechend den DGM-Regeln am "offenen" Liganden unter Bildung des ethylenverbrückten Komplexes **1** addiert. Der gegenüber dem Benzolligand bevorzugte Angriff am Ethen ist auch dann zu beobachten, wenn dieses wie im monokationischen Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(1\text{-}3:5,6\text{-}\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{11})]^+$  Teil eines geschlossenen Liganden ist. Carbonylmetallate liefern die entsprechenden  $\mu\text{-}\eta^3:\eta^1:\eta^1$  verbrückten Komplexe [3].

**1** fällt als luftstabiles gelbes Pulver an. In Lösung ist **1** nur mäßig stabil. NMR-spektroskopisch kann freies Trimethylphosphin und Benzol nachgewiesen werden. Ein zweifacher Angriff wurde nicht beobachtet.

Verglichen mit dem relativ weichen Carbonylmetallat  $\text{Re}(\text{CO})_5^-$  stellt das Anion  $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$  ein härteres Nucleophil dar. Demzufolge hätte man wie z.B. mit NaOMe [5] einen Angriff am Benzol erwarten können. Die Reaktion verläuft auch bei tiefen Temperaturen unter Bildung von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  sehr rasch; ein Beleg für die bevorzugte Redox-reaktion [2]. Das Dianion  $\text{Os}(\text{CO})_4^{2-}$  bildet dagegen in guter Ausbeute den gewünschten trinuclearen, ethylenverbrückten Komplex **2** (siehe Schema 1).

Im Carbonylbereich von **1** findet man das Bandenmuster für ein Rheniumpentacarbonylfragment. In

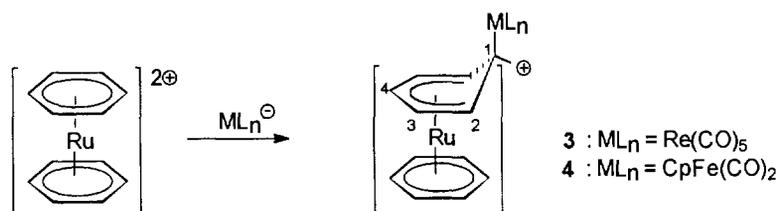
gleicher Weise dient die  $a_1\text{-CO}$ -Bande der  $\text{Os}(\text{CO})_4^-$ -Einheit als Sonde zur Identifizierung von Verbindungen des Typs *cis*- $\text{Os}(\text{CO})_4\text{R}_2$  [8]. Man erkennt im IR-Spektrum von **2** eine scharfe Bande bei  $2112\text{ cm}^{-1}$ .

Die Zuordnung der Signale in den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (vgl. Sektion 5) erfolgte in Analogie zu den von Werner synthetisierten Komplexen [5].

### 3. Reaktionen von Carbonylmetallaten mit Bis(benzol)ruthenium-Dikationen

Die  $[(\text{Aromat})_2\text{M}]^{2+}$ -Dikationen [9] ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ) sind nach kinetischen Messungen für die Reaktion von Phosphor-Nucleophilen extrem elektrophil [10]. Während in den Chrom- [10,11] und Mn-Triaden die Reaktivität nur geringfügig von Metall zu Metall variiert, erweist sich die Elektrophilie bei den  $\pi$ -Kohlenwasserstoff-Komplexen der Eisentriade als ausgesprochen metallabhängig. Die Reaktivität gegenüber Nucleophilen nimmt in der Reihe  $\text{Fe} \gg \text{Ru} > \text{Os}$  stark ab [10,12]. Zur Erklärung dieses Befundes wird die  $\pi$ -Rückbindung, die in umgekehrter Reihenfolge stark zunimmt, herangezogen [13].

Neben der nucleophilen Addition besteht bei Halogen-Aromaten-Metallkomplexen noch die Möglichkeit der Substitution. Diese Reaktionen verlaufen, wie anhand der Umsetzungen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClCr}(\text{CO})_3$  mit NaOMe belegt wurde, nach dem klassischen  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ -Mechanismus



Schema 2.

[14,15]. Dabei ist die Reaktivität gegenüber freiem Chlorbenzol um den Faktor 2000 erhöht. Nach Arbeiten von Heppert [16] und Hunter [15] liefert die Umsetzung von  $(C_6H_5Cl)Cr(CO)_3$  mit verschiedenen Carbonylmetallaten, wie das auch in unserem Arbeitskreis verwendete  $[(C_6H_5Cl)Mn(CO)_3]^+$  [17,18] und  $[CpFe(C_6H_5Cl)]^+$  [19,20], unter Chlorid-Substitution benzolverbrückte, bimetallische Komplexe. Der Chlorbenzolkomplex  $[(C_6H_5Cl)Ru(C_6H_6)]^{2+}$  ist der nucleophilen Substitution gut zugänglich und bildet in Methanol quantitativ den entsprechenden Anisolkomplex [21].

### 3.1. Synthese der Cyclohexadienyl-verbrückten Komplexe 3 und 4

Die Carbonylmetallate  $[Re(CO)_5]^-$  und  $[CpFe(CO)_2]^-$  reagieren mit einer äquimolaren Menge  $[(C_6H_6)_2Ru]^{2+}$  unter Addition am Ring und Bildung der  $\mu-\eta^5:\eta^1$ -Cyclohexadienyl-verbrückten Kationen 3 und 4 (siehe Schema 2).

Setzt man 3 mit einem weiteren Äquivalent  $Re(CO)_5^-$  um, so kann nicht der gewünschte trimetallische Neutralkomplex nachgewiesen werden. Statt dessen beobachtet man die Zersetzung von 3 unter Eliminierung von  $Re_2(CO)_{10}$ . Die erwartete Zweifachaddition, die mit organischen Nucleophilen [22,23] gelingt, erfolgt hier nicht.

Die kationischen, binuclearen Komplexe 3 und 4 sind in Methylchlorid gut löslich, zersetzen sich aber ab  $0^\circ C$  merklich. Die Abtrennung von als Nebenprodukt gebildetem  $Re_2(CO)_{10}$  bzw.  $[CpFe(CO)_2]_2$ , gelingt durch mehrmaliges Umfällen aus  $CH_2Cl_2$ -Ether. Bei der entsprechenden Umsetzung mit dem Bis(benzol)eisen-Dikation konnten keine kohlenwasserstoffverbrückten Komplexe isoliert werden. Die fast quantitative Bildung von  $Re_2(CO)_{10}$  deutet auf den bevorzugten Redox-Prozess hin.

### 3.2. Reaktion von Carbonylmetallaten mit dem kationischen Komplex $[(\eta^6-C_6H_5Cl)Ru(\eta^6-C_6H_6)]^{2+}$

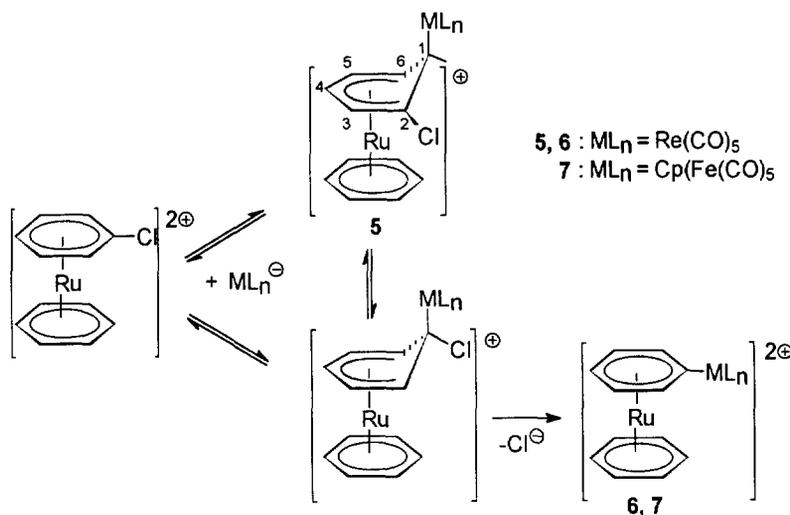
Bei der Umsetzung mit einem Äquivalent  $Na[Re(CO)_5]$  erkennt man bei einer Temperatur von  $-50^\circ C$  zunächst eine  $a_1$ -CO-Bande bei  $2127\text{ cm}^{-1}$ . Erhöht man die Temperatur langsam auf  $10^\circ C$ , so beobachtet man im IR-Spektrum das Anwachsen einer Bande bei  $2152\text{ cm}^{-1}$ . Nach 10 min Rühren bei Raumtemperatur wird praktisch nur noch die  $a_1$ -Bande von 6 bei  $2152\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Dieser Sachverhalt spricht für die nucleophile Substitution des Halogens durch die Carbonylmetallate  $Re(CO)_5^-$  und  $CpFe(CO)_2^-$  nach einem Additions-Eliminierungsmechanismus [14,15].

Durch Addition am Halogen-Aromatenkomplex wird zunächst ein labiler, aber faßbarer  $\mu-\eta^5:\eta^1$ -verbrückter Komplex 5 erhalten (Schema 3). Dieser Schritt ist reversibel, wie das fluktuierende Verhalten dieses sowie vergleichbarer Systeme [17,19] zeigt.

Das ortho-Additions-Produkt 5 konnte bei tiefen Temperaturen isoliert und eindeutig charakterisiert werden. Die thermodynamische Stabilität des ortho-Adduktes 5 ist vermutlich größer als die der anderen möglichen Isomeren. Bei erhöhter Temperatur besteht für das im Gleichgewicht befindliche Ipso-Addukt die Möglichkeit, gemäß oben stehender Formulierung, ein Chloridion als Abgangsgruppe zu eliminieren.

Zu einem vergleichbaren Ergebnis kamen Pauson und Segal für die Reaktionen verschiedener, organischer Nucleophile mit  $[(C_6H_5Cl)Mn(CO)_3]^+$ . Je nach eingesetztem Nucleophil bleibt die Reaktion auf der Stufe des Additionsproduktes stehen (z.B.  $Ph^-$ ) [24] bzw. schreitet zum Substitutionsprodukt fort [25]. Ein Additions-Eliminierungsmechanismus wurde auch für das System  $(C_6H_5Cl)Cr(CO)_3$ -Carbanion formuliert [26].

Durch die Umsetzung von 6 mit einem weiteren Äquivalent  $[Re(CO)_5]^-$  sollte versucht werden, einen



Schema 3.

trinuclearen Komplex zu synthetisieren, bei welchem zwei Kohlenwasserstoff-Brücken mit unterschiedlicher Haptizität ( $\eta^6$ ,  $\eta^5$ ) an das Zentralatom gebunden sind. Hierzu wurde die gelbe Lösung von **6** in THF bei  $-70^\circ\text{C}$  mit  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$  umgesetzt.

Die entstehende orangerote Lösung weist im Carbonylbereich zwei  $a_1$ -Banden ( $2148\text{cm}^{-1}$ ,  $2124\text{cm}^{-1}$ ) auf. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt jedoch, daß der Angriff des Carbonylmetallats mit geringer Regioselektivität erfolgt. Es wird sowohl der Angriff am unsubstituierten Benzol-Liganden, als auch am bereits metallierten Ring beobachtet. Die Trennung blieb aufgrund der Zersetzlichkeit der Produkte ohne Erfolg. Von Weidmann wurde in analoger Weise versucht, durch Umsetzung von  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  mit  $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\mu-\eta^6:\eta^1-\text{C}_6\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_5]^+$  [27] den trinuclearen Komplex  $\{(\text{CO})_3\text{Mn}(\mu-\eta^5:\eta^1:\eta^1-\text{C}_6\text{H}_5)[\text{Re}(\text{CO})_5]_2\}$  zu synthetisieren. Eine Isolierung gelang auch in diesem Fall nicht.

Die IR-Daten von **3** bis **7** entsprechen im Carbonylbereich den Erwartungen. Die Ladung der Komplexe beeinflusst die Lage der CO-Absorptionen nur geringfügig. Die  $a_1$ -Bande von **3** liegt, wie bei einem kohlenwasserstoffverbrückten Neutralkomplex, bei  $2125\text{cm}^{-1}$ . Stärker beeinflusst wird sie durch den Hybridisierungsgrad des benachbarten Kohlenstoffatoms. So beobachtet man für die Rheniumpentacarbonylgruppe in **6** eine Verschiebung um  $20\text{cm}^{-1}$  nach größeren Wellenzahlen. Dieser Sachverhalt kann der verminderten Donorfähigkeit des  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffatoms und der damit einhergehenden schwächeren dativen Rückbindung  $\text{Re}-\text{CO}$  zugeschrieben werden. Obiger Trend wird durch die Gegenüberstellung der Absorptionslagen der beiden Banden des  $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ -Fragments in den Verbindungen **4** and **7** weiter bestätigt. Der hypsochrome Shift beim Übergang  $\text{sp}^3-\text{sp}^2$  beträgt hier sogar  $30\text{cm}^{-1}$ . Ein vergleichbarer Effekt wurde von Niemer beschrieben [19]. Die bevorzugte exo-Stellung des Nucleophils am Cyclohexadienyl-Ligand kann als gesichert gelten, da in **3** und **4** eine C-H-Streckschwingungsabsorption zwischen  $2750$  und  $2800\text{cm}^{-1}$  fehlt. Ein exo-ständiges H-Atom weist typischerweise [28,29] eine Bande in diesem Bereich auf.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3** und **4** sind bei Raumtemperatur die Signale für das Cyclohexadienyl-System stark verbreitert. Bei  $-60^\circ\text{C}$  erscheinen die Protonen des ABB'CC'D-Spin-Systems hingegen gut aufgelöst. Dies spricht für ein fluktuierendes Verhalten, das für  $(\text{CO})_3\text{Mn}(\mu-\eta^1:\eta^5-\text{C}_6\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_5$  bewiesen wurde [19]. Die Koaleszenztemperatur konnte nicht ermittelt werden, da für die Aufnahme von NMR-Spektren lediglich  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  geeignet ist. Sie liegt vermutlich um  $60^\circ\text{C}$ . Die Koaleszenztemperatur liegt deutlich höher als für den vergleichbaren Mangantricarbonyl-Komplex. Dies ist aufgrund der positiven Ladung von **3** verständlich, wenn man als Mechanismus der Fluktua-

tion die reversible Bildung eines Kontaktionenpaares annimmt. Am Koaleszenzpunkt befände sich dann das  $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ -Ion im zeitlichen Mittel über dem Benzolring, vergleichbar einem zweikernigen Tripeldecker-Komplex, wie  $[(\text{CpV})_2(\mu-\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)]$  [30] oder  $[(\text{Mes})_3\text{Cr}_2]$  [31].

Verbindung **5** unterscheidet sich von **3** durch den Ersatz eines ortho-Wasserstoffatoms durch Chlor und weist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum dementsprechend fünf Signale zwischen  $4.3\text{ppm}$  und  $6.8\text{ppm}$  auf. Auch bei diesem Komplex findet man ähnliche  $^3\text{J}$ -Kopplungskonstanten, so daß 3-H und 4-H als Pseudotriplets erscheinen. Selbst bei tiefen Temperaturen erfolgt in Lösung die Weiterreaktion zur Verbindung **6**. Als Konsequenz findet man stets Spuren dieser Verbindung im Spektrum.

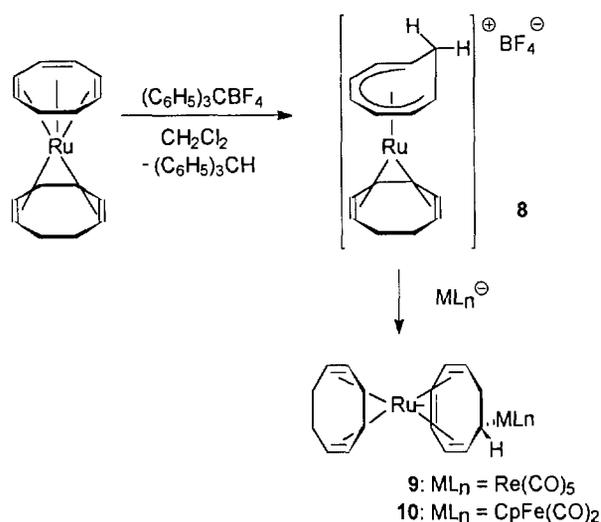
Der  $\mu-\eta^6:\eta^1$ -verknüpfte Komplex **6** zeigt erwartungsgemäß keinerlei fluktuierendes Verhalten und erweist sich selbst in Aceton als ausgesprochen stabile Spezies. Der zweifach positiven Ladung ist es zuzuschreiben, daß sich die chemische Verschiebung der Signale im Bereich eines unkoordinierten Aromaten bewegen. Bei  $7.12\text{ppm}$  beobachtet man den unsubstituierten Benzolring.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum findet man für **6** neben der äquatorialen Carbonylgruppe des Rheniumpentacarbonyls bei  $181.9\text{ppm}$  fünf weitere Signale. Ein intensives Signal bei  $94.7\text{ppm}$  ist dem unsubstituierten Benzol, die vier übrigen Signale zwischen  $92$  und  $108\text{ppm}$  sind dem substituierten Benzol zuzuordnen.

Die Zuordnung der Signale erfolgt in Analogie zur gut untersuchten Verbindung  $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ , von der ein  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ -shift-korreliertes Spektrum vorliegt [19,32]. Komplex **3** zeigt im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur nur sehr schwache und verbreiterte Signale für den Hexadienylliganden, während man den Benzolliganden und die CO-Signale deutlich beobachten kann. Dagegen sind im Tieftemperatur- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **3** die Signale des Dienylsystems gut zu erkennen. Dies ist ein weiterer Beleg für das fluktuierende Verhalten des Hexadienylsystems.

#### 4. Addition von Carbonylmetallaten an die Kationen $[(1,5-\text{COD})\text{Ru}(\eta^7-\text{C}_8\text{H}_9)]^+$ und $[(\eta^6-\text{C}_8\text{H}_{10})\text{Ru}(\eta^5-\text{C}_8\text{H}_{11})]^+$

Ausgangsverbindung für die oben genannten Kationen ist der Neutralkomplex  $[(1,5-\text{COD})\text{Ru}(\eta^6-\text{C}_8\text{H}_{10})]$ , der nach Lit. [33,34] hergestellt wurde. (Siehe Lit. [35] weitere Methoden zur Darstellung dieses Komplexes). Aus diesem Komplex wurde über den Bis(dienyl)-Komplex  $[(\eta^5-\text{C}_8\text{H}_{11})_2\text{Ru}]$  [33] mit  $\text{C}_7\text{H}_7\text{BF}_4$  das Kation  $[(\eta^6-\text{C}_8\text{H}_{10})\text{Ru}(\eta^5-\text{C}_8\text{H}_{11})]^+$  erzeugt. Der unseres Wissens bisher unbekannt kationische Homotropylium-Komplex **8** wurde in Anlehnung an das von Müller und



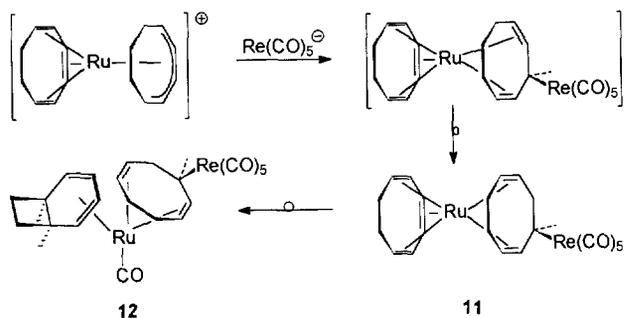
Schema 4.

Schmitt [36] beschriebene Kation  $[(1,5-COD)Ru(\eta^7-C_7H_7)]^+$  durch Hydridabstraktion mit  $C_7H_7BF_4$  aus  $(1,5-COD)Ru(\eta^6-C_8H_{10})$  [33,34] erhalten.

Mit  $Re(CO)_5^-$  reagiert **8**, wie NMR-spektroskopisch belegt, zum gelben, dinuclearen Komplex **9**. Diese Beobachtung ist der literaturbekannten Umsetzung von  $[(C_8H_{12})Ru(\eta^7-C_7H_7)]^+$  mit organischen Nucleophilen an die Seite zu stellen [36]. Auch hierbei fällt dem COD-Liganden lediglich die Rolle eines "Beobachters" zu.

Erwartungsgemäß ist das reaktive Homotropyliumsystem mit seiner höheren positiven Ladungsdichte Ziel des nucleophilen Angriffs. **9** ist unter Sauerstoff-Ausschluß in Pentan einige Zeit stabil, zersetzt sich aber in Methylenchlorid unter Abspaltung von COD,  $Re_2(CO)_{10}$  und weiteren nicht identifizierten Zersetzungsprodukten. Der mit  $CpFe(CO)_2^-$  erhaltene Komplex **10** ist nur bei tiefen Temperaturen stabil (Schema 4).

Im Gegensatz zum Kation  $[(\eta^6-C_7H_8)Ru(\eta^5-C_7H_9)]^+$ , das entsprechend den Regeln von Davies et al. [7] mit  $BH_4^-$  sowie organischen Nucleophilen den Bis(dienyl)Komplex liefert [36], ist mit dem homologen Achtring Kation  $[(\eta^6-C_8H_{10})Ru(\eta^5-C_8H_{11})]^+$  und Carbonylmetallaten kein entsprechendes Additionprodukt



Schema 5.

nachzuweisen. Man erhält in guter Ausbeute den  $\mu-\eta^4:\eta^1$ -verbrückten Komplex **11** (Schema 5).

**11** ist ein Umlagerungsprodukt. Wir vermuten, daß primär das zentrale Kohlenstoffatom des Dienylliganden mit dem Carbonylmetallat in Wechselwirkung tritt. Beispiele für diesen Angriffstyp an Dienylsysteme sind in der Literatur zu finden. Dabei handelt es sich um relativ elektronenreiche Kationen, wie z.B.  $[CpCoC_7H_9]^+$  [37] oder  $[(\eta^4-C_6H_8)Fe(CO)(\eta^5-C_7H_9)]^+$  [38]. Triebkraft der Umlagerung, die über einen 1,3-H-Shift verlaufen könnte, ist wahrscheinlich die Ausbildung der stabilen 1,5-COD-Wanne. Das sterisch anspruchsvolle  $Re(CO)_5^-$ -Fragment nimmt so in exo-Position einen möglichst großen Abstand zum Zentralatom ein.

Aus **11** entsteht in Pentan-Lösung auch bei tiefen Temperaturen — der viel stabilere Ruthenium-Carbonylkomplex **12** durch intermolekulare CO-Übertragung. Dabei induziert die Koordination von CO einen electrocyclischen Ringschluß am Rutheniumatom.

Derartige Reaktionen unter Bildung eines bicycli-

Tabelle 1  
Röntgenographische Daten von **12**<sup>a</sup>

Formel	$C_{22}H_{21}O_6ReRu$
Molare Masse	668.66
Temperatur (K)	293(2)
Wellenlänge (Å)	0.71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Einheitszelle	$a = 6.796(2) \text{ \AA}, \alpha = 98.34(2)^\circ$ $b = 10.708(3) \text{ \AA}, \beta = 93.24(2)^\circ$ $c = 15.882(5) \text{ \AA}, \gamma = 108.04(2)^\circ$
Volumen	$1081.0(6) \text{ \AA}^3$
Z	2
Dichte (ber.) ( $Mg m^{-3}$ )	2.054
Absorptionskoeffizient ( $mm^{-1}$ )	6.328
$F(000)$	640
Kristallgröße ( $mm^3$ )	$0.27 \times 0.20 \times 0.07$
$2\theta$ Bereich ( $^\circ$ )	4.06–45.94
$hkl$ -Bereich	$-7 \leq h \leq 7, -11 \leq k \leq 11, 0 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe	3149
Unabhängige Reflexe	3019 ( $R(int) = 0.0114$ )
Absorptionskorrektur	Semiempirisch
Max./min. Transmission	0.9995/0.4959
Verfeinerung	Full-matrix least-squares mit $F^2$
Anzahl Parameter	271
Endgültige $R$ -Indizes ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.0218, wR2 = 0.0543$
$R$ -Indizes (alle Daten)	$R1 = 0.0244, sR2 = 0.0556$
Max./min. Restelektronendichte ( $e \text{ \AA}^{-3}$ )	0.374 / -0.572

<sup>a</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 405356, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 2

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope thermische Parameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **12**

	x	y	z	$U_{eq}$
Re(1)	938(1)	-857(1)	3444(1)	49(1)
Ru(1)	-2418(1)	-5938(1)	2040(1)	56(1)
O(1)	5227(7)	-306(5)	2709(3)	86(1)
O(2)	2903(7)	-1326(4)	5142(3)	72(1)
O(3)	-928(7)	-550(5)	1684(3)	82(1)
O(4)	-3498(6)	-1675(4)	4062(3)	73(1)
O(5)	1823(7)	2128(4)	4166(3)	79(1)
O(14)	-6535(7)	-7989(5)	2203(3)	95(2)
C(1)	3686(8)	-513(6)	2978(4)	59(1)
C(2)	2178(8)	-1182(5)	4524(4)	54(1)
C(3)	-265(8)	-659(6)	2315(4)	59(1)
C(4)	-1867(9)	-1379(5)	3844(4)	55(1)
C(5)	1505(8)	1030(6)	3898(3)	55(1)
C(6)	258(8)	-3082(5)	2849(3)	53(1)
C(7)	-1972(8)	-3760(5)	2514(3)	51(1)
C(8)	-3548(8)	-4510(5)	2929(4)	58(1)
C(9)	-3397(10)	-4726(7)	3842(4)	74(2)
C(10)	-2719(11)	-5908(7)	3991(5)	84(2)
C(11)	-1407(10)	-6291(6)	3338(5)	77(2)
C(12)	268(9)	-5412(6)	3054(5)	72(2)
C(13)	1059(8)	-3917(6)	3412(4)	68(2)
C(14)	-4976(10)	-7207(6)	2174(4)	67(2)
C(15)	-1459(11)	-5277(7)	860(4)	80(2)
C(16)	-228(11)	-6012(7)	1110(5)	91(2)
C(17)	-1330(11)	-7347(7)	1188(6)	93(2)
C(18)	-3055(13)	-8155(8)	533(6)	110(3)
C(19)	-2495(18)	-8344(10)	-423(7)	145(5)
C(20)	-3906(16)	-7585(12)	-653(6)	149(5)
C(21)	-4462(12)	-7332(9)	263(5)	106(3)
C(22)	-3643(11)	-5910(7)	725(4)	80(2)

schen Dienliganden am Ruthenium sind bekannt [39]. So reagiert eine Lösung von  $(C_8H_{12})Ru(\eta^6-C_8H_{10})$  in Hexan mit CO bei Raumtemperatur unter Bildung von  $(C_8H_{12})Ru(CO)(\eta^4-C_8H_{10})$ .

Der Versuch, **11** gezielt durch Einleiten von CO in eine Pentanlösung von **10** herzustellen, blieb erfolglos.

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von **12**

Bindungslängen (pm)			
Re–C(6)	2.323(5)	C(11)–C(12)	1.379(9)
Ru–C(14)	1.892(6)	C(15)–C(22)	1.417(9)
Ru–C(7)	2.264(5)	C(16)–C(17)	1.421(10)
Ru–C(12)	2.239(6)	C(15)–C(16)	1.392(10)
Ru–C(15)	2.161(6)	C(22)–C(21)	1.507(10)
Ru–C(16)	2.166(6)	C(20)–C(21)	1.531(11)
Ru–C(17)	2.205(7)	C(19)–C(20)	1.50(2)
Ru–C(22)	2.211(7)	C(19)–C(18)	1.585(12)
C(7)–C(8)	1.389(7)	C(18)–C(21)	1.568(13)
Bindungswinkel (°)			
C(13)–C(6)–C(7)	111.2(4)	C(15)–C(16)–C(17)	115.2(7)
C(6)–C(7)–C(8)	127.8(5)	C(21)–C(18)–C(19)	88.8(8)
C(7)–C(8)–C(9)	127.0(5)	C(19)–C(20)–C(21)	93.5(10)
C(12)–C(13)–C(6)	113.2(5)	C(20)–C(21)–C(22)	116.3(7)

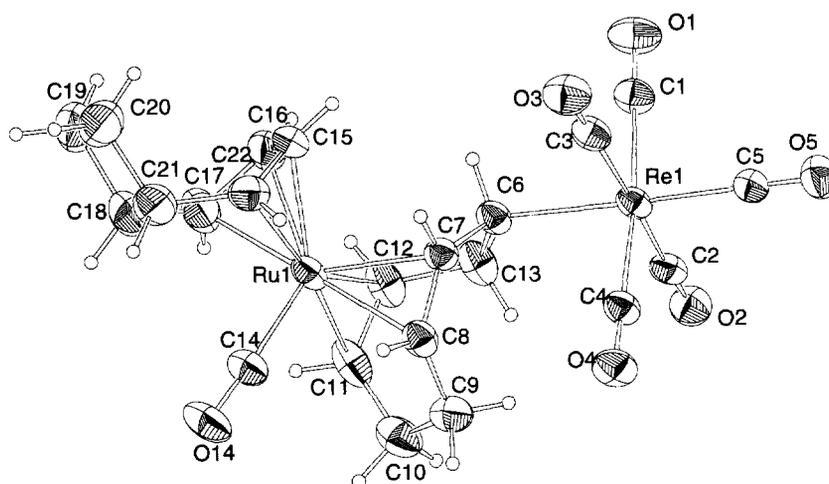
Die Isomerisierung des 1,3,5-Cyclooctatriens zum Bicyclo [4.2.0]octa-1,3-dien an einem Metallfragment wurde von Fischer et al. [40] und Wilkinson [41] schon vor längerer Zeit beschrieben. Die Zuordnung der NMR-Signale von **9** und **10** (Sektion 5) erfolgte durch Vergleich mit denen ähnlicher Verbindungen [36] sowie mittels eines  $^1H$ - $^{13}C$ -korreliertes COSY-Spektrums.

#### 4.1. Kristallstrukturanalyse von **12** (Tabelle 1–3)

Fahlgelbe Kristalle von **12**, welche zur röntgenographischen Untersuchung geeignet sind, wurden aus einer gesättigten Pentanlösung durch Abkühlen auf  $-20^\circ C$  nach drei Tagen erhalten.

Die Kristallstrukturanalyse (Abb. 1) zeigt für das Ruthenium-Atom nahezu die gleiche Ligandensphäre, wie in  $Fe(CO)(\eta^4-C_6H_8)(\mu-\eta^1:\eta^4-C_7H_9)Re(CO)_5$  [4].

Beide Liganden liegen in einer Wannenkongformation vor. Der 1,5-COD-Ring ist in exo-Stellung mit einer Rhenumpentacarbonyleinheit verknüpft.

Abb. 1. Struktur von **12** im Kristall.

Die Re–C-Bindungslänge (231(1)pm) stimmt mit Literaturwerten für eine Re–C- $\sigma$ -Bindung überein [2]. Das sterisch anspruchsvolle Re(CO)<sub>5</sub>-Fragment bewirkt bei den benachbarten sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffatomen eine Aufweitung der C–C–C-Winkel auf 127° and C-7 bzw. 128° an C-8.

Der 1,5-COD-Ligand ist über die vier sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffe erwartungsgemäß sehr gleichmäßig (225(1)–227(1)pm) an das Ruthenium koordiniert. Für die C–C-Bindungsabstände der olefinischen Doppelbindungen in COD wurden 139(2)pm (C8–C9) und 140(2)pm (C11–C12) ermittelt. Sie sind wie erwartet länger, als es einer reinen Doppelbindung entspricht und mit Literaturwerten vergleichbar [42]. Das konjugierte 1,3-Diensystem des Bicyclus weist weniger gleichmäßige Bindungsabstände auf [43]. Die beiden zentralen Kohlenstoffatome befinden sich mit 216(2)pm um durchschnittlich 6pm näher am Ruthenium, als die beiden terminalen C-Atome. Der Bicyclus ist stark verzerrt. Die C–C-Bindungsabstände im exoständigen Vierring variieren zwischen 148(4)pm und 162(3)pm.

## 5. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Argon mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Zersetzungspunkte (nicht korrigiert): Schmelzpunktapparat der Firma Büchi (Typ 5). IR: Perkin Elmer 841. NMR: Jeol EX 400. Elementaranalysen: Heraeus VT und CHN–O-Rapid. Die Ausgangsverbindungen Re(CO)<sub>5</sub>Na [44], Na<sub>2</sub>[Os(CO)<sub>4</sub>] [45], Na[CpFe(CO)<sub>2</sub>] [46], [(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Ru( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] [PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> [5], [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Ru][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> [21], [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Ru(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl)] [BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> [21], [( $\eta^6$ -C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)Ru(COD)] [33], [( $\eta^5$ -C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>)Ru( $\eta^6$ -C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)] [BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> [33] wurden nach Literaturangaben dargestellt.

### 5.1. [( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Ru(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Re(CO)<sub>5</sub>)] [PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (1)

100 mg (0.15 mmol) [(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Ru( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] [PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> werden in 5 ml THF suspendiert und bei –78 °C unter Rühren mit einer Lösung von Na[Re(CO)<sub>5</sub>] versetzt, welche durch Na–Hg-Reduktion in 5 ml THF aus 65.2 mg (0.1 mmol) Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> erhalten wurde. Die zunächst ockerfarbene Suspension verfärbt sich gelb und nach 45 min bei –70 °C erhält man eine klare Lösung. Es wird auf –10 °C aufgetaut und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Aus dem gelben Rückstand wird durch mehrmaliges Digerieren mit Pentan (dreimal mit je 5 ml) Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> herausgelöst. Anschließend löst man den Niederschlag in 2 ml Aceton und zentrifugiert vom unlöslichen NaPF<sub>6</sub> ab. Den Überstand versetzt man mit 10 ml Hexan und wiederholt mit dem Niederschlag obige Prozedur noch einmal. 1

kann so als analysenreines gelbes Pulver isoliert werden. Ausbeute: 81 mg (66%); Zersetzung ab 140 °C. IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 2118 m, 2045 m, 1998 vs, 1980 s, 1970 s, 1957 s, 1892 w. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):  $\delta$  = 1.46 ppm (t, PMe<sub>3</sub>, J<sub>P–H</sub> = 4.36 Hz); 1.53 (m, CH<sub>2</sub>Re); 2.18 (m, CH<sub>2</sub>Ru); 5.72 (s, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):  $\delta$  = 20.54 ppm (t, PMe<sub>3</sub>, J<sub>C–P</sub> = 17.50 Hz); 95.48 (s, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):  $\delta$  = 6.09 ppm (d, J<sub>P–P</sub> = 2.96 Hz). Anal. Gef.: C, 27.38; H, 3.50. C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>F<sub>6</sub>P<sub>3</sub>O<sub>5</sub>ReRu. Ber.: C, 27.47; H, 3.40%. Molmasse: 830.62.

### 5.2. [(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Ru( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Os(CO)<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (2)

In Analogie zur Darstellung von **1** werden 201 mg (0.32 mmol) [(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Ru( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] [PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> mit 56 mg (0.16 mmol) Na<sub>2</sub>[Os(CO)<sub>4</sub>] in 13 ml THF zur Reaktion gebracht. Man rührt bei –78 °C 2 h lang und taut die beigefarbene Suspension auf –10 °C auf. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand zweimal mit 5 ml Ether gewaschen, in 3 ml Aceton gelöst und zentrifugiert. **2** wird mit 15 ml Pentan gefällt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 163 mg (78%); Zersetzung ab 160 °C. IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 2112 s, 2052 s, 2028 vs, 2008 vs, 1940 sh. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):  $\delta$  = 1.58 ppm (t, PMe<sub>3</sub>, J<sub>P–H</sub> = 6.50 Hz); 1.74 (m, CH<sub>2</sub>Os); 2.24 (m, CH<sub>2</sub>Ru); 5.87 (s, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):  $\delta$  = 13.60 ppm (t, OsC, J<sub>C–P</sub> = 5.33 Hz); 20.55 (t, PMe<sub>3</sub>, J<sub>C–P</sub> = 17.49 Hz); 23.48 (t, RuC, J<sub>C–P</sub> = 10.75 Hz); 95.49 (s, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>); 172.66, 183.14 (OsCO). <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):  $\delta$  = 5.96 ppm (d, J<sub>P–P</sub> = 3.10 Hz). Anal. Gef.: C, 29.81; H, 4.68. C<sub>32</sub>H<sub>56</sub>F<sub>12</sub>P<sub>6</sub>O<sub>4</sub>OsRu<sub>2</sub>. Ber.: C, 29.32; H, 4.31%. Molmasse: 1310.96.

### 5.3. [( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Ru( $\mu$ - $\eta^5$ : $\eta^1$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Re(CO)<sub>5</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (3)

Eine farblose Suspension aus 302 mg (0.7 mmol) [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Ru][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> in 5 ml THF wird bei –70 °C mit einer Lösung (10 ml) von Na[Re(CO)<sub>5</sub>], dargestellt aus 280 mg (0.43 mmol) Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> versetzt. Das gelbe Reaktionsgemisch rührt man 45 min bei –78 °C. Dabei tritt eine langsame Klärung der Suspension ein. Das Lösungsmittel wird bei –10 °C entfernt. Das Produkt löst man anschließend mit zweimal 8 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> heraus. Nach dem Einengen auf 3 ml fällt man **3** mit 15 ml Ether. Erneutes Umfällen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–Ether liefert **3** als gelbes Pulver, welches nach fünfständiger Trocknung analysenrein vorliegt. Ausbeute: 403 mg (86%); Zersetzung ab 72 °C. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2122 m, 2051 m, 1996 vs, br, 1877 s. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 3.72 ppm ( $\psi$ t, 1H, 6-H); 4.10 ( $\psi$ t, 2H, 1,5-H, <sup>3</sup>J<sub>1–6</sub> = 5.9 Hz); 4.97 (dd, 2H, 2,4-H, <sup>3</sup>J<sub>2–1</sub> = 6.35 Hz); 6.02 (s, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>); 6.66 ( $\psi$ t, 1H, 3-H, <sup>3</sup>J<sub>3–2</sub> = 4.9 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 14.91 ppm (C-6);

56.38 (C-2,4); 83.73 (C-1,5); 85.92 (C-3); 88.95 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>); 180.50 (Re–CO<sub>ax</sub>); 184.49 (Re–CO<sub>äq</sub>). Anal. Gef.: C, 30.94; H, 1.96. C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>BF<sub>4</sub>O<sub>5</sub>ReRu. Ber.: C, 30.46; H, 1.80%. Molmasse: 670.36.

5.4.  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_6\text{H}_6)\text{FeCp}(\text{CO})_2]\text{BF}_4$  (4)

4 wird wie bei 3 beschrieben dargestellt. Man setzt hierbei 245 mg (0.57 mmol) [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Ru][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> in 8 ml THF mit einer Na[CpFe(CO)<sub>2</sub>]-Lösung um, die aus 120 mg (0.34 mmol) [CpFe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> durch Reduktion mit Na–Hg in 5 ml THF erhalten wird. Gründliches Waschen mit Ether führt zu einem orangefarbenen, instabilen Produkt. Ausbeute: 181 mg (61%); Zersetzung ab 45 °C. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1995 s, 1933 s. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 4.09 ppm (ψt, 2H, 1,5-H); 4.40 (ψ, 1H, 6-H); 4.60 (s, Cp); 4.99 (ψt, 2H, 2,4-H, <sup>3</sup>J<sub>2-1</sub> = 5.6 Hz); 6.08 (s, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>); 6.55 (ψt, 1H, 3-H, <sup>3</sup>J<sub>3-2</sub> = 5.1 Hz). Anal. Gef.: C, 42.60; H, 3.57. C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>BF<sub>4</sub>FeO<sub>2</sub>Ru. Ber.: C, 43.80; H, 3.29%. Molmasse: 521.06.

5.5.  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl})\text{Re}(\text{CO})_5]\text{SO}_3\text{CF}_3$  (5)

383 mg (0.65 mmol) [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Ru(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl)][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub> werden in 3 ml THF vorgelegt und bei –70 °C tropfenweise mit einer Lösung von Na[Re(CO)<sub>5</sub>] versetzt. Diese wurde zuvor aus 280 mg (0.43 mmol) Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> in 10 ml THF durch Reduktion mit Na–Hg zubereitet. Innerhalb von 5 min bildet sich eine klare, orangefarbene Lösung, die bei –30 °C im Hochvakuum eingeeengt wird. Der Rückstand wird bei –30 °C zweimal mit 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> behandelt. Die gesammelten Extrakte werden auf 4 ml reduziert und bei –70 °C mit 30 ml Ether versetzt. Der orangefarbene Niederschlag wird nach dem Zentrifugieren mit 15 ml Ether gewaschen und 5 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 314 mg (63%); Zersetzung ab 45 °C. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>): 2127 s, 2059 m, 2013 vs, br, 1917 m. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, d<sub>6</sub>-Aceton): δ = 4.31 ppm (dd, 1H, 6-H, <sup>3</sup>J<sub>6-5</sub> = 6.63 Hz, <sup>5</sup>J<sub>6-4</sub> = 1.42 Hz); 4.73 (dt, 1H, 5-H, <sup>3</sup>J<sub>5-1</sub> = 6.63 Hz); 5.18 (dt, 1H, 4-H, <sup>3</sup>J<sub>4-3</sub> = 4.88 Hz, <sup>3</sup>J<sub>4-5</sub> = 1.47 Hz); 5.71 (dd, 1H, 2-H, <sup>3</sup>J<sub>2-3</sub> = 5.87 Hz); 6.36 (s, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>); 6.78 (ψdt, 1H, 3-H, <sup>3</sup>J<sub>3-4</sub> = 4.88 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100.4 MHz, d<sub>6</sub>-Aceton): δ = 25.04 ppm (C-6); 57.70 (C-5); 80.09 (C-1); 80.60 (C-3); 82.16, 82.26 (C-2,4); 91.86 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>); 182.87, 185.31 (Re–CO). Anal. Gef.: C, 27.09; H, 1.59. C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>ClF<sub>3</sub>O<sub>8</sub>ReRuS. Ber.: C, 28.19; H, 1.45%. Molmasse: 767.07.

5.6.  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^1\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_5][\text{BF}_4]_2$  (6)

300 mg (0.65 mmol) [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Ru(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl)][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> werden wie bei 5 beschrieben mit der entsprechenden Menge Na[Re(CO)<sub>5</sub>] zur Reaktion gebracht. Diesmal

rührt man das Reaktionsgemisch noch 2 h bei 0 °C. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei 5, wird aber bei Raumtemperatur durchgeführt. Man erhält schließlich ein gelbes Pulver, das in 5 ml Aceton gelöst und mit 15 ml Ether überschichtet wird. Nach zwei Tagen im Kühlschrank (–25 °C) bilden sich gelbe Kristalle von 6. Ausbeute: 285 mg (58%); Zersetzung ab 90 °C. IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 2152 m, 2010 sh, 1996 vs, br. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, d<sub>6</sub>-Aceton): δ = 6.82 ppm (ψt, 2H, m-H); 6.97 (ψt, 1H, p-H, <sup>3</sup>J<sub>p-m</sub> = 6.35 Hz); 7.12 (s, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>); 7.34 (d, 2H, o-H, <sup>3</sup>J<sub>o-m</sub> = 5.86 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100.4 MHz, d<sub>6</sub>-Aceton): δ = 92.20 ppm (p-C); 94.20 (i-C); 94.70 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>); 95.10 (o-C); 107.85 (m-C); 181.93 (Re–CO). Anal. Gef.: C, 26.06; H, 1.73. C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>O<sub>5</sub>ReRu. Ber.: C, 27.00; H, 1.47%. Molmasse: 756.16.

5.7.  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^1\text{-C}_6\text{H}_5)\text{FeCp}(\text{CO})_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]_2$  (7)

98 mg (0.28 mmol) [CpFe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> werden in 8 ml THF gelöst und durch Reduktion mit Na–Hg in das Carbonylmetallat überführt. Unterdessen werden 295 mg (0.5 mmol) [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Ru(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl)][TfO]<sub>2</sub> in 5 ml THF suspendiert und auf –70 °C gekühlt. Zu dieser farblosen Suspension tropft man mit einer Teflonkanüle die Lösung des Anions. Die orangefarbene Lösung taut man anschließend langsam auf Raumtemperatur auf, rührt noch weitere 30 min und entfernt dann die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches im Hochvakuum. Die Reinigung von 7 erfolgt wie bei 6 beschrieben. Ausbeute: 190 mg (52%); Zersetzung ab 76 °C. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>): 2021 s, 1968 s. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, d<sub>6</sub>-Aceton): δ = 5.44 ppm (s, Cp); 6.69 (ψt, 2H, m-H, <sup>3</sup>J = 6.34 Hz); 6.90 (ψt, 1H, p-H, <sup>3</sup>J<sub>p-m</sub> = 6.90 Hz); 7.06 (s, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>); 7.09 (d, 2H, o-H, <sup>3</sup>J<sub>o-m</sub> = 5.98 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100.4 MHz, d<sub>6</sub>-Aceton): δ ppm = 88.82 (Cp); 91.37 (i-C); 93.67 (p-C); 93.85 (o-C); 94.82 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>); 107.07 (m-C); 214.33 (Fe–CO). Anal. Gef.: C, 33.08; H, 2.63. C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>F<sub>6</sub>FeO<sub>8</sub>RuS<sub>2</sub>. Ber.: C, 34.49; H, 2.21%. Molmasse: 731.38.

5.8.  $[(\eta^7\text{-C}_8\text{H}_9)\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]\text{BF}_4$  (8)

720 mg (2.28 mmol) [(η<sup>6</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)Ru(COD)] werden in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt. Nach Zugabe von 754 mg (2.28 mmol) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CBF<sub>4</sub> erhitzt man die dunkelgelbe Lösung 30 min unter Rückfluß. Die entstandene orange-braune Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei das Produkt teilweise ausfällt. Das Lösungsmittel wird auf 4 ml eingeeengt und mit 15 ml Ether versetzt. Nach dem Zentrifugieren löst man das braune Pulver in 15 ml Aceton (30 °C). Durch Abkühlen auf –30 °C erhält man über Nacht orangefarbene Plättchen. Durch Einengen der Mutterlauge kann eine zweite Fraktion von 8 erhalten werden. Ausbeute:

805 mg (88%); Zersetzung ab 119 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 0.06$  ppm (m, 1H,  $8_b\text{-H}$ ); 1.67 (m, 2H); 2.01 (m, 2H); 2.41 (m, 1H); 2.60 (m, 2H); 2.83 (m, 1H); 3.08 (m, 1H); 3.19 (m, 1H); 4.03 ( $\psi$ t, 1H,  $8_a\text{-H}$ ); 4.23 (m, 1H); 4.87 (m, 1H, 10-H); 5.19 (m, 2H, 1.7-H); 5.82 (t, 1H, 4-H,  $^3J_{4-5} = ^3J_{4-3} = 8.9$  Hz); 6.18 (m, 4H, 2,3,5,6-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 20.22$  ppm; 27.80; 35.71; 41.07; 45.29; 80.08; 88.49; 94.92; 96.13; 97.75; 99.91; 101.07. Anal. Gef.: C, 47.91; H, 5.12.  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{BF}_4\text{Ru}$ . Ber.: C, 47.90; H, 5.28%. Molmasse: 401.22.

#### 5.9. $(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^1\text{-C}_8\text{H}_9)\text{Re}(\text{CO})_5$ (**9**)

240 mg (0.6 mmol) **8** werden in 5 ml THF suspendiert und auf  $-70^\circ\text{C}$  vorgekühlt. Dazu leitet man mittels einer Teflonkanüle eine Lösung von  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$  ein. Diese wurde zuvor aus 233 mg (0.36 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  durch Reduktion mit Na–Hg erhalten. Die resultierende orangefarbene Lösung wird nach 5 min auf  $0^\circ\text{C}$  aufgetaut und vom Lösungsmittel befreit. Der zurückbleibende Feststoff wird dreimal mit je 10 ml Pentan (Raumtemperatur) extrahiert. Die vereinigten Pentanextrakte werden auf 4 ml eingeeengt und 30 min bei  $-70^\circ\text{C}$  gerührt. Vom zitronengelben Feststoff wird die überstehende Pentanlösung abgehoben. Man wäscht noch einmal mit Pentan ( $-70^\circ\text{C}$ ) und trocknet das Produkt 5 h im Hochvakuum. Ausbeute: 261 mg (68%); Schmelzpunkt  $116\text{--}119^\circ\text{C}$ . IR (Pentan,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2115 m, 2005 vs, 1981 s, 1900 w.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.75$  ppm (m, 1H,  $8_b\text{-H}$ ); 0.92 (m, 1H,  $8_a\text{-H}$ ); 1.90 (m, 8H, 10-H); 2.68 (m, 4H, 9-H); 3.44 (m, 1H, 7-H); 4.08 (dd, 1H, 6-H,  $^3J = 4.9$  Hz,  $^3J = 8.79$  Hz); 4.33 (m, 1H, 1-H); 5.04 (m, 1H, 5-H); 5.24 (m, 1H, 2-H); 5.37 ( $\psi$ t, 1H, 4-H); 6.15 ( $\psi$ t, 1H, 3-H,  $^3J = 6.35$  Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 24.07$  ppm (C-7); 27.41 (C-8); 39.16 (C-10); 68.51 (C-9); 83.82 (C-6); 97.67 (C-1); 97.89 (C-2,5); 101.17, 102.78 (C-3,4); 188.10 (Re–CO). Anal. Gef.: C, 39.68; H, 3.46.  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{ReRu}$ . Ber.: C, 39.37; H, 3.30%. Molmasse: 640.67.

#### 5.10. $(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^1\text{-C}_8\text{H}_9)\text{FeCp}(\text{CO})_2$ (**10**)

Eine Lösung von 148 mg (0.42 mmol)  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  in 7 ml THF wird bei Raumtemperatur durch Rühren über Na–Hg in das entsprechende Carbonylmetallat überführt. Die rote Lösung wird auf  $-30^\circ\text{C}$  vorgekühlt und zu einer Suspension von 281 mg (0.7 mmol) **8** in 5 ml THF getropft ( $-70^\circ\text{C}$ ). Die orangefarbene Lösung bringt man auf  $-30^\circ\text{C}$ , entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und extrahiert wie bei **9** beschrieben mit Pentan, jedoch hier bei  $-30^\circ\text{C}$ . Die weitere Aufarbeitung liefert **10** als orangefarbenes, thermolabiles Pulver. Ausbeute: 158 mg (46%); Zersetzung ab  $52^\circ\text{C}$ . IR (Pentan,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1997 s, 1945 s.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = -0.32$  ppm (m, 1H,  $8_b\text{-H}$ ); 1.35 (m, 1H,  $8_a\text{-H}$ ); 1.95 (m, 8H, 10-H); 2.35 (m, 4H, 9-H); 2.87 (m, 1H, 7-H); 3.93 (m, 2H, 1,6-H); 4.76 (s, 5H, Cp); 5.55 (m, 3H, 2,4,5-H); 6.00 (m, 1H, 3-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.84$  ppm (C-7); 26.05 (C-8); 39.50 (C-10); 69.14 (C-9); 83.45 (C-1,6); 86.03 (Cp); 97.28, 97.56 (C-2,5); 101.24, 102.37 (C-3,4). Anal. Gef.: C, 56.69; H, 5.61.  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{FeO}_2\text{Ru}$ . Ber.: C, 56.22; H, 5.33%. Molmasse: 491.38.

#### 5.11. $(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_{10})\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^1\text{-C}_8\text{H}_{11})\text{Re}(\text{CO})_5$ (**11**)

281 mg (0.7 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{11})\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_{10})]\text{BF}_4$  werden in 5 ml THF bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einer äquimolaren Menge  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$  zur Reaktion gebracht. Die orangefarbene Reaktionsmischung wird 5 min bei  $-70^\circ\text{C}$  gerührt, anschließend auf  $0^\circ\text{C}$  aufgetaut und vom Lösungsmittel befreit. Den Rückstand behandelt man wie bei **9** beschrieben mit Pentan. **11** wird nach Waschen mit Pentan und Trocknen im Hochvakuum als orangefarbene feine Nadeln isoliert. Ausbeute: 288 mg (64%); Schmelzpunkt  $125\text{--}127^\circ\text{C}$ . IR (Pentan,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2116 m, 2005 vs, br, 1978 s, br, 1900 w.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.05$  ppm (m, 2H); 1.34 (m, 1H); 1.65 (m, 3H); 1.82 (m, 1H); 2.11 (m, 1H); 2.31 (m, 3H); 2.54 (m, 1H); 2.77 (m, 1H); 2.87 (m, 2H); 3.30, 3.56, 3.76, 4.03 (m, 4H, 9,10,13,14-H); 5.15 (m, 1H, 11-H); 5.26 (m, 1H, 12-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 24.50$  ppm, 25.97, 26.06, 27.04; 34.41; 39.90, 40.21; 41.00; 59.17, 59.24; 69.24; 73.58; 82.79; 88.64; 93.77; 97.42; 180.82 (Re–CO<sub>ax</sub>); 186.69 (Re–CO<sub>aq</sub>). Anal. Gef.: C, 39.00; H, 3.37.  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{ReRu}$ . Ber.: C, 39.37; H, 3.30%. Molmasse: 640.67.

#### 5.12. $(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{10})\text{Ru}(\text{CO})(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^1\text{-C}_8\text{H}_{11})\text{Re}(\text{CO})_5$ (**12**)

Eine Lösung von 160 mg (0.25 mmol) **11** in 5 ml Pentan wird langsam auf  $-25^\circ\text{C}$  abgekühlt. Nach 5 d können gelbe Kristalle von **12** geerntet werden. Durch Einengen der Mutterlauge auf etwa 2 ml und erneutes Stehenlassen bei  $-25^\circ\text{C}$  kann eine zweite Fraktion erhalten werden. Ausbeute: 72 mg (43%); Zersetzung ab  $120^\circ\text{C}$ . IR (Pentan,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2118 m, 2007 vs, 1985 m, 1972 m, 1934 w.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.08$  ppm (m, 2H); 1.38 (m, 1H); 1.78 (m, 3H); 2.13 (m, 2H); 2.30 (m, 2H); 2.46 (m, 2H); 2.95 (m, 2H); 3.15 (m, 3H); 3.46, 3.54, (m, 2H, 9,12-H); 4.40, 4.61 (m, 2H, 10,11-H). Anal. Gef.: C, 39.21; H, 2.97.  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{ReRu}$ . Ber.: C, 39.52; H, 3.17%. Molmasse: 668.68.

### Literaturverzeichnis

- [1] J. Milke, K. Sünkel und W. Beck, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [2] W. Beck, B. Niemer und M. Wieser, Angew. Chem., 105 (1993) 969; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 32 (1993) 923.

- [3] S. Hüffer, M. Wieser, K. Polborn und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 481 (1994) 45.
- [4] S. Hüffer, M. Wieser, K. Polborn, K. Sünkel und W. Beck, *Chem. Ber.*, 127 (1994) 1369.
- [5] H. Werner und R. Werner, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4543; *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3766; 3781.
- [6] R. Werner und H. Werner, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2074.
- [7] S.G. Davies, M.L.H. Green und D.M.P. Mingos, *Tetrahedron*, 34 (1978) 3047.
- [8] (a) W. Hieber, G. Braun und W. Beck, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 901. (b) W.J. Carter, J.W. Kelland, S.J. Okrasinski, K.E. Warner und J.R. Norton, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 3955. F. L'Eplattenier und M.C. Pélichet, *Helv. Chim. Acta*, 53 (1970) 1091. (c) J.R. Norton, *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 139. H.W. Walker und P.C. Ford, *J. Organomet. Chem.*, 214 (1981) C43.
- [9] D. Jones, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4458. M.A. Bennett und T.W. Matheson, *J. Organomet. Chem.*, 175 (1979) 87. M.I. Rybinskaya, A.R. Kudinov und V.S. Kaganovich, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) 279. V.S. Kaganovich, A.R. Kudinov und M.I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.*, 323 (1987) 111. M.R.J. Elsegood, J.W. Steed und D.A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1992) 1797.
- [10] S.G. Davis, L.S. Gelfand und D.A. Sweigart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 762. P.J. Domaille, S.D. Ittel, J.P. Jesson und D.A. Sweigart, *J. Organomet. Chem.*, 202 (1980) 191. Y.K. Chung, E.D. Honig und D.A. Sweigart, *J. Organomet. Chem.*, 256 (1983) 277.
- [11] G.R. John, L.A.P. Kane-Maguire und D.A. Sweigart, *J. Organomet. Chem.*, 120 (1976) C47. K.M. Al-Kathumi und L.A.P. Kane-Maguire, *J. Organomet. Chem.*, 102 (1975) C4. C.A. Bunton, K. Lal und W.E. Watts, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) C14.
- [12] G.R. John und L.A.P. Kane-Maguire, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1979) 1196.
- [13] S.A. Cotton und F.A. Hart, *The Heavy Transition Elements*, Wiley, New York, 1975. H. Taube, *Pure Appl. Chem.*, 51 (1979) 901.
- [14] (a) B. Nicholls und M.C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, (1959) 551. A.C. Knipe, S.J. McGuinness und W.E. Watts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 842. J.F. Bunnett und H. Hermann, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 4081.
- [15] A.D. Hunter, *Organometallics*, 8 (1989) 1118. A.D. Hunter und A.B. Szigety, *Organometallics*, 8 (1989) 2670. A.D. Hunter und J.L. McLernon, *Organometallics*, 8 (1989) 2679. G.B. Richter-Addo und A.D. Hunter, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 4063. R. Chukwu, A.D. Hunter und B.D. Santarsiero, *Organometallics*, 10 (1991) 2141. J.F. Helling und W.A. Hendrickson, *J. Organomet. Chem.*, 168 (1979) 87.
- [16] J.A. Heppert, M.E. Thomas-Miller, P.N. Swepston und M.W. Extine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1988) 280. J.A. Heppert, M.E. Thomas-Miller, D.M. Scherubel, F. Takusagawa, M.A. Morgenstern und M.R. Shaker, *Organometallics*, 8 (1989) 1199. J.A. Heppert, M.A. Morgenstern, D.M. Scherubel, F. Takusagawa und M.R. Shaker, *Organometallics*, 7 (1988) 1715.
- [17] B. Niemer, M. Steimann und W. Beck, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1767.
- [18] G.B. Richter-Addo, A.D. Hunter und N. Wichrowska, *Can. J. Chem.*, 68 (1990) 41.
- [19] B. Niemer, T. Weidmann und W. Beck, *Z. Naturforsch. Teil B*, 47 (1992) 509.
- [20] A.S. Abd-El-Aziz, C.C. Lee, A. Piórko und R.G. Sutherland, *J. Organomet. Chem.*, 348 (1988) 95.
- [21] M.A. Bennett und T.W. Matheson, *J. Organomet. Chem.*, 175 (1979) 87.
- [22] (a) C.C. Neto und D.A. Sweigart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1990) 1703. (b) D. Jones, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4458.
- [23] M.I. Rybinskaya, V.S. Kaganovich und A.R. Kudinov, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 215.
- [24] P.L. Pauson und J.A. Segal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1975) 1683.
- [25] P.L. Pauson und J.A. Segal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1975) 1677.
- [26] M.F. Semmelhack, H.T. Hall, Jr., R. Farina, M. Yoshifuji, G. Clark, T. Bargar, K. Hirotsu und J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3535.
- [27] T. Weidmann, *Diplomarbeit*, München, 1988.
- [28] I.U. Khand, P.L. Pauson und W.E. Watts, *J. Chem. Soc. C*, (1969) 2024.
- [29] P.J.C. Walker und R.J. Mawby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 622.
- [30] A.W. Duff und K. Jonas, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5479.
- [31] W.M. Lamanna, W.B. Gleason und D. Britton, *Organometallics*, 6 (1987) 1583.
- [32] B. Niemer, *Dissertation*, LMU München, 1990, S. 99.
- [33] P. Pertici und G. Vitulli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1980) 1961.
- [34] P. Pertici, G. Vitulli, R. Lazzaroni und P. Salvadori, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1982) 1019. M. Airoidi, G. Deganello, G. Dia und G. Gennaro, *J. Organomet. Chem.*, 187 (1980) 391. P. Pertici, G.P. Simonelli, G. Vitulli, G. Deganello, P.L. Sandrini und A. Montovani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 132.
- [35] J. Müller und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 5 (1966) 275. J. Müller und W. Groll, *J. Organomet. Chem.*, 71 (1974) 257. J. Müller und B. Mertschenk, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3346. J. Müller, C.G. Kreiter, B. Mertschenk und S. Schmitt, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 273.
- [36] J. Müller und S. Schmitt, *J. Organomet. Chem.*, 97 (1975) 275.
- [37] A. Salzer und P. Bigler, *Inorg. Chim. Acta*, 48 (1981) 199.
- [38] J. Ashley-Smith, D.V. Howe, B.F.G. Johnson, J. Lewis und I.E. Ryder, *J. Organomet. Chem.*, 82 (1974) 257.
- [39] G. Deganello, A. Mantovani, P.L. Sandrini, P. Pertici und G. Vitulli, *J. Organomet. Chem.*, 135 (1977) 215.
- [40] E.O. Fischer, C. Palm und H.P. Fritz, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 2645.
- [41] W. McFarlane, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1963) 2162.
- [42] J. Müller, H.-O. Stühler, G. Huttner und K. Scherzer, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1211. H. Schmid und M.L. Ziegler, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 132. M.R. Churchill und S.A. Bezman, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 531. G. Huttner und V. Bejenke, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 156.
- [43] B. Niemer, J. Breimair, B. Wagner, K. Polborn und W. Beck, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 2227.
- [44] W. Hieber und G. Braun, *Z. Naturforsch. Teil B*, 14 (1959) 132. W. Hieber, G. Braun und W. Beck, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 901. W. Beck und K. Raab, *Inorg. Synth.*, 26 (1989) 106.
- [45] W.J. Carter, J.W. Kelland, S.J. Oblasinski, K.E. Warner und J.R. Norton, *Inorg. Synth.*, 11 (1982) 3955.
- [46] W.P. Fehlhammer, W.A. Hermann und K. Öfele, in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präp. Anorg. Chem.*, Bd. III, Ferdinand Enke, Stuttgart, 3. Aufl., 1981, S. 1919; 1995; 2022.