

Kooperative Wirkung in π -Ligand-verbrückten Zweikernkomplexen XX¹

Eine neue Strategie zur Synthese von heterodinuklearen Komplexen mit einem verbrückenden Bis(cyclopentadienyl)-Liganden²

Jürgen Heck^{*}, Jan Körnich

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg, Germany

Eingegangen 13 Dezember 1996

Abstract

The reaction of $\{M\}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C(O)OMe}]$ ($\{M\} = \text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$: **1a**; $\{M\} = \text{Mn}(\text{CO})_3$: **1b**) with tetramethylcyclopentadienyllithium and Me_3SiCl , subsequently, reveals $\{M\}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C(OTMS)(C}_5\text{Me}_4)]$ (OTMS = OSiMe₃; $\{M\} = \text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$: **2a**; $\{M\} = \text{Mn}(\text{CO})_3$: **2b**) in high yields. Hydrolysis of **2a** and **2b** results quantitatively in the formation of $\{M\}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C(O)(C}_5\text{Me}_4\text{H})]$ ($\{M\} = \text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$: **3a**; $\{M\} = \text{Mn}(\text{CO})_3$: **3b**). **2a,b** and **3a,b** are versatile precursors for the synthesis of homo- and heterodinuclear complexes containing a bis(cyclopentadienyl) ketone ligand. Deprotonation of **3a** and further reaction with $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ yields $(\text{Me})(\text{CO})_3\text{W}[\eta^5(\text{W})\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C(O)-}\eta^5(\text{Rh})\text{-}(\text{C}_5\text{Me}_4)]\text{Rh}(\text{CO})_2$ (**4a**). **4a** is also obtained by using **2a** instead of **3a**. Taking **2a** and **2b** in corresponding reactions, $(\text{CO})_3\text{Mn}[\eta^5(\text{Mn})\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C(O)-}\eta^5(\text{Rh})\text{-}(\text{C}_5\text{Me}_4)]\text{Rh}(\text{CO})_2$ (**4b**), $(\text{Me})(\text{CO})_3\text{W}[\eta^5(\text{W})\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C(O)-}\eta^5(\text{Rh})\text{-}(\text{C}_5\text{Me}_4)]\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_8)$ (**5**) (C_7H_8 = norborna-2,5-diene) and $(\text{CO})_3\text{Mn}[\eta^5(\text{Mn})\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C(O)-}\eta^5(\text{Ir})\text{-}(\text{C}_5\text{Me}_4)]\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})$ (**6**) (C_8H_{12} = cycloocta-1,5-diene) can be synthesized as well. Heating of **3a,b** with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ and 3,3-dimethylbut-1-ene in refluxing THF affords $\{M\}[\eta^5(\text{M})\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C(O)-}\eta^5(\text{Co})\text{-}(\text{C}_5\text{Me}_4)]\text{Co}(\text{CO})_2$ ($\{M\} = \text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$: **7a**; $\{M\} = \text{Mn}(\text{CO})_3$: **7b**). The metal-metal bound compounds $(\text{CO})_3\text{W}[\eta^5(\text{W})\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C(O)-}\eta^5(\text{M})\text{-}(\text{C}_5\text{Me}_4)]\text{M}(\text{CO})_2$ (W-M) ($\text{M} = \text{Ru}$: **8**; $\text{M} = \text{Fe}$: **9**) are formed during the reaction of **3a** with the corresponding carbonyl metal complexes in refluxing diglyme. Heating of **3a** with a 4.5-fold excess of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ yields the homodinuclear complex $(\text{CO})_2\text{Fe}[\eta^5\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C(O)-}\eta^5\text{-}(\text{C}_5\text{Me}_4)]\text{Fe}(\text{CO})_2$ (Fe-Fe) (**10**) and $(\text{CO})_3\text{W}[\eta^5(\text{W})\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2\text{-}\eta^5(\text{Fe})\text{-}(\text{C}_5\text{Me}_4)]\text{Fe}(\text{CO})_2$ (W-Fe) (**11**) as unexpected products. **11** contains a completely hydrogenated sp^3 carbon atom as a linker between the two cyclopentadienyl moieties. X-ray diffraction studies of **2b**, **5**, **7a**, **8** and **10** are reported.

Zusammenfassung

Die Reaktion von $\{M\}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C(O)OMe}]$ ($\{M\} = \text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$: **1a**; $\{M\} = \text{Mn}(\text{CO})_3$: **1b**) mit Tetramethylcyclopentadienyllithium und Me_3SiCl ergibt $\{M\}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C(OTMS)(C}_5\text{Me}_4)]$ (OTMS = OSiMe₃; $\{M\} = \text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$: **2a**; $\{M\} = \text{Mn}(\text{CO})_3$: **2b**) in hohen Ausbeuten. Hydrolyse von **2a** und **2b** führt quantitativ zur Bildung von $\{M\}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C(O)(C}_5\text{Me}_4\text{H})]$ ($\{M\} = \text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$: **3a**; $\{M\} = \text{Mn}(\text{CO})_3$: **3b**). **2a,b** und **3a,b** sind vielseitige Ausgangsverbindungen für die Synthese homo- und heterodinuklearer Komplexe mit einem Bis(cyclopentadienyl)keton-Liganden. Die Deprotonierung von **3a** und die sich anschließende Umsetzung mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ergibt $(\text{Me})(\text{CO})_3\text{W}[\eta^5(\text{W})\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C(O)-}\eta^5(\text{Rh})\text{-}(\text{C}_5\text{Me}_4)]\text{Rh}(\text{CO})_2$ (**4a**). **4a** entsteht auch, wenn **2a** anstelle von **3a** eingesetzt wird. Aus **2a** und **2b** können in entsprechenden Reaktionen $(\text{CO})_3\text{Mn}[\eta^5(\text{Mn})\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C(O)-}\eta^5(\text{Rh})\text{-}(\text{C}_5\text{Me}_4)]\text{Rh}(\text{CO})_2$ (**4b**), $(\text{Me})(\text{CO})_3\text{W}[\eta^5(\text{W})\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C(O)-}\eta^5(\text{Rh})\text{-}(\text{C}_5\text{Me}_4)]\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_8)$ (**5**) (C_7H_8 = Norborna-2,5-dien) und $(\text{CO})_3\text{Mn}[\eta^5(\text{Mn})\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C(O)-}\eta^5(\text{Ir})\text{-}(\text{C}_5\text{Me}_4)]\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})$ (**6**) (C_8H_{12} = Cycloocta-1,5-dien) hergestellt werden. Die Umsetzung von **3a,b** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 3,3-Dimethylbut-1-en in siedendem THF führt zur Bildung von $\{M\}[\eta^5(\text{M})\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C(O)-}\eta^5(\text{Co})\text{-}(\text{C}_5\text{Me}_4)]\text{Co}(\text{CO})_2$ ($\{M\} = \text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$: **7a**; $\{M\} =$

^{*} Corresponding author.

¹ 19. Mitteilung: siehe Lit. [1].

² Herrn Professor Dr. Walter Siebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

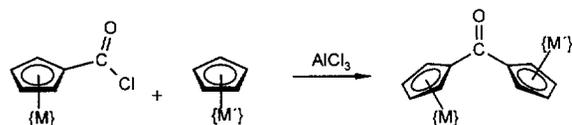
Mn(CO)₃; **7b**). Die Metall–Metall-gebundenen Verbindungen (CO)₃W[η⁵(W)-(C₅H₄)C(O)-η⁵(M)-(C₅Me₄)]M(CO)₂ (W–M) (M = Ru: **8**; M = Fe: **9**) entstehen bei der Reaktion von **3a** und dem entsprechenden Carbonylmetallkomplex in siedendem Diglyme. Wird **3a** mit einem 4.5-fachen Überschuß an Fe(CO)₅ erhitzt, werden unerwarteterweise der homodinukleare Komplex (CO)₂Fe[η⁵(C₅H₄)C(O)-η⁵(C₅Me₄)]Fe(CO)₂ (Fe–Fe) (**10**) und (CO)₃W[η⁵(W)-(C₅H₄)CH₂-η⁵(Fe)-(C₅Me₄)]Fe(CO)₂ (W–Fe) (**11**) erhalten. **11** enthält ein vollständig hydrogeniertes sp³-Kohlenstoffatom als Brücke zwischen den Cyclopentadienyleinheiten. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchungen von **2b**, **5**, **7a**, **8** und **10** werden vorgestellt. © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Homodinuclear complexes; Heterodinuclear complexes; X-ray structure analysis; Bis(cyclopentadienyl)-bridged complexes

1. Einleitung

Das große Interesse an ligandverbrückten heterodinuklearen Komplexen beruht im wesentlichen darauf, daß durch kooperative Wirkungen zwischen den unterschiedlichen Metallzentren, die durch den Liganden zusammengehalten werden, besondere Eigenschaften wie zum Beispiel neue Reaktivitätsmuster hervorgerufen werden [2]. Eine Voraussetzung für die Untersuchung und gegebenenfalls den synthetischen Einsatz solcher dinuklearer Verbindungen ist ein bifunktionaler Ligand, der die Bildung monometallischer Einheiten verhindert. Als besonders erfolgreich haben sich in dieser Hinsicht verbrückte Bis(cyclopentadienyl)-Liganden erwiesen, da diese eine Vielzahl von Metallatomen in unterschiedlichen Oxidationsstufen besonders fest binden können. Häufig verwendet werden Bis(cyclopentadienyl)-Liganden mit CH₂- und SiMe₂-Brücken [3,4] sowie der Fulvalendiyl-Ligand [5]. Nur wenige Beispiele gibt es bis jetzt für Verbindungen mit einem Bis(cyclopentadienyl)keton-Liganden [6], bei dem im Gegensatz zu den oben erwähnten Liganden noch die Möglichkeit besteht, die Brückenfunktion zu modifizieren und so die Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren zu beeinflussen.

Bisher bekannt sind Synthesen von Bis(cyclopentadienyl)keton-Komplexen unter Friedel–Crafts-Bedingungen [6] (Schema 1). Dieser Syntheseweg hat neben mäßigen Ausbeuten den Nachteil, daß es nur wenige Komplexe gibt, die auf diese Weise hergestellt werden können.



z.B.	{M}	{M'}
	Fe(C ₅ H ₅)	Fe(C ₅ H ₅)
	Co(CO) ₂	Fe(C ₅ H ₅)
	Mn(CO) ₃	Mn(CO) ₃
	Cr(CO) ₂ (NO)	Fe(C ₅ H ₅)

Schema 1. Synthese von homo- und heterodinuklearen Bis(cyclopentadienyl)keton-verbrückten Komplexen unter Friedel–Crafts-Bedingungen.

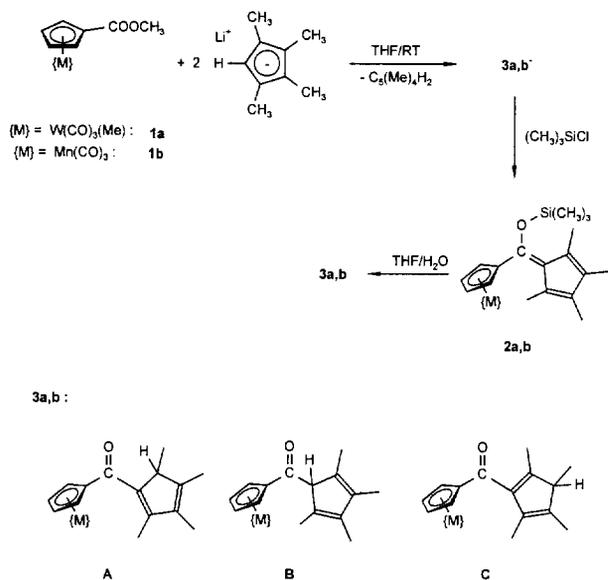
Die hier beschriebenen Synthesen gehen von den einkernigen Bis(cyclopentadienyl)-Komplexen {M}[(η⁵(C₅H₄)C(O)(C₅Me₄H))] ({M} = (Me)(CO)₃W: **3a**; {M} = (CO)₃Mn: **3b**) aus, die neben dem koordinierten Cyclopentadienylring einen freien tetramethylierten Cyclopentadienylring tragen. Diese lassen sich auf verschiedenen Wegen in dinukleare Komplexe überführen.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthesen und spektroskopische Eigenschaften

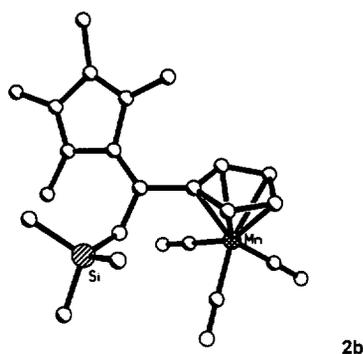
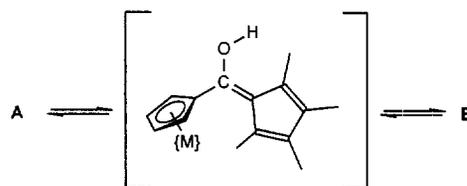
Die Synthese von **3a** und **3b** gelingt durch Umsetzung der Carboxymethylcyclopentadienyl-Verbindungen {M}[(η⁵-C₅H₄C(O)OMe)] ({M} = (Me)(CO)₃W: **1a**; {M} = (CO)₃Mn: **1b**) [7] mit zwei Äquivalenten Tetramethylcyclopentadienyllithium (LiC₅Me₄H). Zwei Äquivalente LiC₅Me₄H sind offensichtlich nötig, da das Primärprodukt aufgrund der Ketofunktion über eine höhere Acidität als Tetramethylcyclopentadienyl verfügt, so daß durch ein Tetramethylcyclopentadienyl-Anion ein gerade entstandenes {M}[(η⁵-C₅H₄C(O)(C₅Me₄H))] deprotoniert wird. Die dabei gebildeten Anionen **3a**⁻ und **3b**⁻, deren Infrarotspektren eine für Enolat-Ionen charakteristische Absorptionsbande bei 1536 cm⁻¹ zeigen, reagieren mit Trimethylsilylchlorid zu den Fulvenylsilylthern {M}[(η⁵-C₅H₄)C(OTMS)(C₅Me₄)] (OTMS = OSiMe₃; {M} = (Me)(CO)₃W: **1a**; {M} = (CO)₃Mn: **1b**) (Schema 2). Daß hierbei tatsächlich die Fulvenderivate **2a** und **2b** entstehen und keine Addition von Me₃SiCl an den Tetramethylcyclopentadienyl-Ring erfolgt, läßt sich spektroskopisch und im Fall des Mangankomplexes **2b** auch strukturanalytisch nachweisen (Abb. 1).³

³ Die Röntgenstrukturanalyse von **2b** wurde bei 173 K mit MoKα-Strahlung durchgeführt. Die vermessenen Kristalle wiesen dabei eine Verzwilligung auf. Durch Wahl breiter Scans und Mittelung der Reflex-Dubletts während der Messung konnte die Struktur mit allen 2841 unabhängigen Reflexen in der Raumgruppe P2₁/n bis zu R₁ = 0.127 verfeinert werden. Die Trimethylsilyl-Gruppe und die Mn(CO)₃-Einheit weisen allerdings eine Fehlordnung auf, und die Bindungsabstände sind nicht zuverlässig. Nichtsdestotrotz werden in Übereinstimmung mit den spektroskopischen Untersuchungen die für die Verbindung **2b** erwarteten Bindungsverhältnisse beobachtet.

Schema 2. Reaktionsfolge zur Darstellung von **3a,b**.

Die IR-Spektren von **2a** und **2b** enthalten neben den charakteristischen ν_{CO} -Schwingungsbanden für die Carbonylmetall-Einheit eine Absorptionsbande bei 1582 cm^{-1} , die dem Silylenolether zugeschrieben wird. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2a** und **2b** wird für die Protonen des metallgebundenen Cyclopentadienyl-Rings ein AA'MM'-System mit typischen pseudo-Triplettsignalen beobachtet, die vier Methylgruppen am freien Fünfring sind jedoch entsprechend des Fulvencharakters inequivalent: Bei 2.2 ppm wird das Signal einer Methylgruppe beobachtet, die Signale der restlichen drei Methylgruppen überlagern sich bei 1.8 ppm.

2a und **2b** sind hydrolyseempfindlich: Die Reaktion mit Wasser führt glatt zu den Verbindungen **3a** und **3b**. Nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen entsteht dabei zunächst das Isomer **A**, das sich dann in Lösung in einer Gleichgewichtsreaktion zu Isomer **B** umlagert. Das Verhältnis zwischen den Isomeren **A** und **B** beträgt im Fall von **3a** ungefähr 6:1, bei **3b** 3:1. Das dritte mögliche Isomer **C**, das durch prototrope Verschiebung

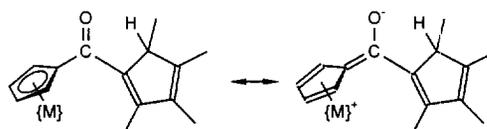
Abb. 1. Molekülstruktur von **2a**. (Die H-Atome sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.)Schema 3. Gleichgewicht zwischen **A** und **B** über die Enolform als Zwischenstufe.

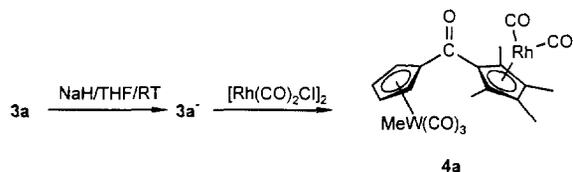
gen aus den anderen Isomeren entstehen könnte, wird nicht beobachtet, so daß für das Gleichgewicht zwischen **A** und **B** eher eine Keto-Enol-Tautomerie (Schema 3) als eine prototrope Verschiebung angenommen werden muß.

Die Bevorzugung von **A** läßt sich mit der zusätzlichen Konjugation zwischen den zwei endo-cyclischen Doppelbindungen und der Carbonyl-Brücke erklären. Auffällig ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **A** die Anisochronie aller Protonen des koordinierten Cyclopentadienyl-Rings, so daß eine freie Rotation um diese Bindung, die in den Fulvenverbindungen **2a** und **2b** noch möglich ist, in **3a** und **3b** offensichtlich erschwert wird. Eine Erklärung für dieses Verhalten könnte ein beträchtlicher Doppelbindungscharakter in der Bindung zwischen dem metallgebundenen Cyclopentadienylring und der verbrückenden Carbonylfunktion sein, der in der zwitterionische Resonanzform von **A** ausgedrückt wird (Schema 4).

Ausgehend von **3a,b** kann die Bildung heterodinuklearer Komplexe auf unterschiedliche Weise erfolgen. Die wohl allgemeinste Methode beginnt mit der Deprotonierung von **3a,b**, die mit Natriumhydrid in THF durchgeführt wird. In einer anschließenden Metathesereaktion von **3a** mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ wird der Komplex $(\text{Me})(\text{CO})_3\text{W}[\eta^5(\text{W})-(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{O})-\eta^5(\text{Rh})-(\text{C}_5\text{Me}_4)]\text{Rh}(\text{CO})_2$ (**4a**) in sehr guten Ausbeuten erhalten (Schema 5).

Eine bemerkenswerte Alternative zu dieser Synthese ist die unmittelbare Reaktion der Fulvenylsilylether **2a** und **2b** mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ zu den Komplexen **4a** und **4b** (Schema 6). Auf gleichem Wege werden auch die Verbindungen $(\text{Me})(\text{CO})_3\text{W}[\eta^5(\text{W})-(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{O})-\eta^5(\text{Rh})-(\text{C}_5\text{Me}_4)]\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_8)$ (**5**) (C_7H_8 = Norborna-2,5-dien) und $(\text{CO})_3\text{Mn}[\eta^5(\text{Mn})-(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{O})-\eta^5(\text{Ir})-(\text{C}_5\text{Me}_4)]\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})$ (**6**) (C_8H_{12} = Cycloocta-1,5-dien) aus **2a,b** und $[\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Cl}]_2$ beziehungsweise $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$ in ebenfalls guten Ausbeuten synthetisiert. Diese Umsetzungen von **2a,b**, die bei

Schema 4. Resonanzformen für **3a,b**.

Schema 5. Reaktionsfolge zur Darstellung von **4a**.

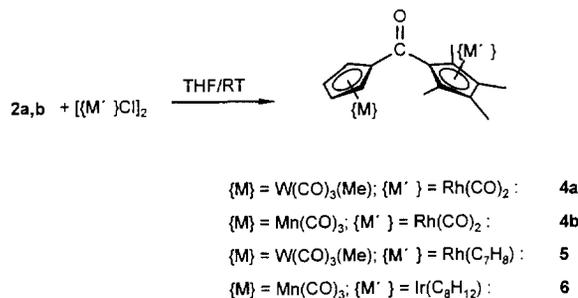
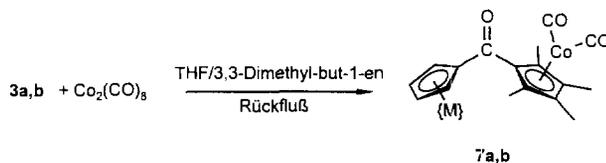
Raumtemperatur durchgeführt werden, eröffnen eine interessante Möglichkeit für die Synthese zweikerniger Bis(cyclopentadienyl)keton-Komplexe aus redoxempfindlichen Metallhalogeniden.

Sehr effektiv ist auch die Darstellung der Cobaltverbindungen $\{M\}[\eta^5(M)-(C_5H_4)C(O)-\eta^5(Co)-(C_5Me_4)]Co(CO)_2$ ($\{M\} = (Me)(CO)_3W$: **7a**; $\{M\} = (CO)_3Mn$: **7b**) aus **3a,b**, $Co_2(CO)_8$ in siedendem THF mit 3,3-Dimethylbut-1-en, das dabei als Wasserstoffakzeptor wirkt [8] (Schema 7).

Erwärmen von **3a** mit den Carbonylkomplexen $Ru_3(CO)_{12}$ oder $Fe(CO)_5$ in Diglyme auf $170^\circ C$ liefert in mäßigen Ausbeuten die Metall–Metall-gebundenen Verbindungen $(CO)_3W[\eta^5(W)-(C_5H_4)C(O)-\eta^5(Ru)-(C_5Me_4)]Ru(CO)_2$ ($W-Ru$) (**8**) und $(CO)_3W[\eta^5(W)-(C_5H_4)C(O)-\eta^5(Fe)-(C_5Me_4)]Fe(CO)_2$ ($W-Fe$) (**9**), die nach säulenchromatographischer Aufarbeitung analytisch rein anfallen (Schema 8).

Eine Trennung und Charakterisierung weiterer Nebenprodukte ist allerdings nicht möglich. Jedoch gibt das Resultat der Umsetzung von **3a** mit einem 4.5-fachen Überschuß $Fe(CO)_5$ in siedendem Diglyme einen Einblick in die Komplexität dieser Reaktion. Hierbei werden im wesentlichen drei Produkte isoliert: Zum einen entsteht der homodinukleare Komplex $(CO)_2Fe[\eta^5-(C_5H_4)C(O)-\eta^5-(C_5Me_4)]Fe(CO)_2$ ($Fe-Fe$) (**10**), zum anderen die heterodinukleare Spezies $(CO)_3W[\eta^5(W)-(C_5H_4)CH_2-\eta^5(Fe)-(C_5Me_4)]Fe(CO)_2$ ($W-Fe$) (**11**), in der die organische Carbonylbrücke zu einer Methylengruppe reduziert wurde. **8** konnte dagegen nicht isoliert werden. Außerdem wird bei der Reaktion die Entstehung von $W(CO)_6$ beobachtet (Schema 9). Eine Erklärung für diese Produktbildung steht noch aus.

Die 1H -NMR-Spektren der Verbindungen **4–10** ähneln sich weitgehend: Aufgrund der Rotationsmöglichkeit um die zwei C,C-Einfachbindun-

Schema 6. Umsetzung des Silylenolethers **2a,b** mit Ligandmetallhalogeniden $\{M\}Cl_2$.Schema 7. Darstellung der Co-haltigen dinuklearen Komplexe **7a,b**.

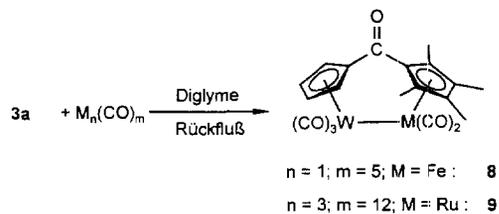
gen in der Brücke für **4–7** und einer schnellen Librationsschwingung für **8–10** in Lösung, die bei Raumtemperatur zu einer gemittelten C_s -Symmetrie führen, weisen die Protonen des am Wolframzentrum koordinierten Cyclopentadienylrings ein typisches $AA'MM'$ -Spin–Spin-Kopplungsmuster mit zwei pseudo-Triplets im Bereich $3.8 < \delta < 5.8$ ppm auf. Ebenso sind jeweils zwei Me-Gruppen der Tetramethylcyclopentadienyl-Einheit magnetisch äquivalent, so daß zwei scharfe Singulets im Bereich $1.3 < \delta < 1.8$ ppm beobachtet werden.

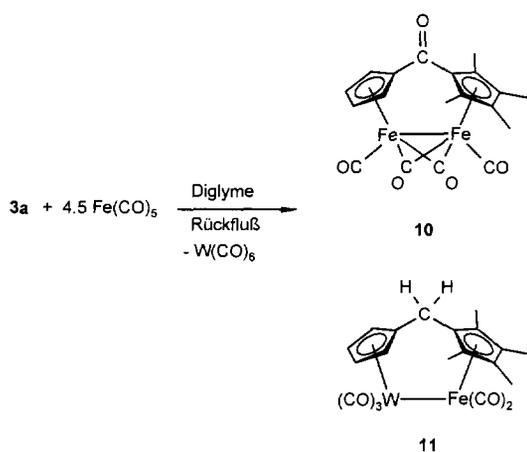
Auffällig an den IR-Spektren der Verbindungen **4–10** ist die energetisch niedrige Position der ν_{CO} -Schwingungsbande der organischen Carbonylgruppe in der Brückenposition. Sie tritt für die Metall–Metall-gebundenen Verbindungen **8–10** im Bereich von $1658–1689\text{ cm}^{-1}$ auf und damit bei deutlich höheren Wellenzahlen als für die Komplexe **4–7**, bei denen die entsprechende Bande im Bereich von $1612–1639\text{ cm}^{-1}$ gefunden wird. Eine Erklärung hierfür wäre eine aus sterischen Gründen günstigere elektronische Kopplung zwischen der CO-Brücke und den Cp-Liganden in **4–7** im Vergleich zu **8–10** (s.u.). Die ν_{CO} -Schwingungsbanden der Carbonyl-Liganden dagegen entsprechen denen, die für ähnliche monometallische beziehungsweise dinukleare, Metall–Metall-gebundene Verbindungen beschrieben werden.

2.2. Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen

Von den Verbindungen **5**, **7a**, **8** und **10** wurden durch Kristallisation aus Toluol–Hexan-Gemischen geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten (Tabelle 1–3).

Die Strukturanalyse der Verbindungen ohne Metall–Metall-Bindung ergibt für den Bis(cyclopentadienyl)-Liganden in **5** und **7a** (Abb. 2) eine sehr ähnliche Konformation: Die Bindungslängen und -winkel in der

Schema 8. Darstellung der Komplexe mit Heterometallbindung W–Fe (**8**) und W–Ru (**9**).



Schema 9. Produktbildung bei der Umsetzung von **3a** mit einem Überschuß Fe(CO)_5 .

die Cyclopentadienyl-Liganden verbrückenden organischen Carbonylgruppe unterscheiden sich nicht von normalen Werten. Durch intramolekulare sterische Wechselwirkungen zwischen H(12) und der Methylgruppe an C(25) verdrehen sich die Carbonylebene C(11)–C–O–

C(21) und die entsprechenden Ringebenen $\text{C}_5\text{Me}_4\{\text{M}\}$ [$\{\text{M}\} = \text{Co(CO)}_2$, Rh(nor)] und $\text{C}_5\text{H}_4\{\text{W}\}$ um $39.7(3)^\circ$ bzw. $37.9(2)^\circ$ und $27.1(4)^\circ$ bzw. $25.9(3)^\circ$. Dies wird begleitet durch eine Aufweitung der Winkel C(12)–C(11)–C und C(25)–C(21)–C auf $129.6(6)^\circ$ bzw. $129.6(4)^\circ$ und $128.2(6)^\circ$ bzw. $129.1(4)^\circ$. Die Winkel C(15)–C(11)–C und C(22)–C(21)–C erfahren eine entsprechende Verengung, so daß eine planare Umgebung um die sp^2 -hybridisierten Atome C(11) und C(21) erhalten bleibt. Ein entsprechendes Verhalten wird für die bekannten Strukturen von bimetallicen Bis(cyclopentadienyl)keton-Verbindungen berichtet [7,9]. Die einkernigen Cyclopentadienyl–Metall-Fragmente weisen keine Besonderheiten auf und entsprechen analogen literaturbekannten Beispielen.

In den Metall–Metall-gebundenen Verbindungen **8** und **10** (Abb. 3) wird die Konformation des Bis(cyclopentadienyl)-Liganden zwar auch durch intramolekulare sterische Wechselwirkungen beeinflusst, einen größeren Einfluß übt hier aber die fixierende Metall–Metall-Bindung aus. So betragen in **8**, das einen W–Ru-Abstand von 296 pm aufweist, die Diederwinkel zwischen

Tabelle 1
Kristalldaten

	5	7a	8	10
Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{RhW}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{CoO}_6\text{W}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{RuW}$	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Fe}_2\text{O}_5$
Molmasse (g mol^{-1})	690.30	610.17	637.27	438.05
<i>T</i> (K)	295	173	295	295
λ (pm)	71.073	71.073	71.073	71.073
Monochromator	Graphit	Graphit	Graphit	Graphit
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
<i>a</i> (pm)	856.3(1)	1095.9(3)	824.1(5)	811.3(2)
<i>b</i> (pm)	1088.6(1)	1615.5(4)	2044.4(9)	993.7(3)
<i>c</i> (pm)	1365.2(1)	1242.4(4)	1151.4(8)	1213.9(4)
α (deg)	94.246(5)	—	—	78.51(3)
β (deg)	95.843(5)	106.94	90.63	75.49(2)
γ (deg)	101.529(5)	—	—	73.20(2)
Zellvolumen (nm^3)	1.234	2.104	1.939	0.898
<i>Z</i>	2	4	4	2
ρ_{ber} (g cm^{-3})	1.857	1.926	2.182	1.611
Abs. koef. (mm^{-1})	5.35	6.28	6.74	1.64
<i>F</i> (000)	668	1176	1208	444
Kristallgröße (mm^3)	$0.7 \times 0.2 \times 0.2$	$0.8 \times 0.2 \times 0.1$	$1.0 \times 0.9 \times 0.6$	$0.7 \times 0.1 \times 0.1$
$\theta_{\text{min,max}}$ (deg)	2.5–25.8	2.5–27.6	2.5–25.1	2.5–25.1
Indexbereich	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 –14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 –18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	–2 ≤ <i>h</i> ≤ 14 –1 ≤ <i>k</i> ≤ 21 –16 ≤ <i>l</i> ≤ 15	–5 ≤ <i>h</i> ≤ 9 –7 ≤ <i>k</i> ≤ 24 –13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	–2 ≤ <i>h</i> ≤ 9 –11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 –14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Gemessene Reflexe	11815	6407	3865	4531
Unabhängige Reflexe	5671	4860	3425	3188
<i>R</i> _{int}	0.0776	0.0716	0.0821	0.0389
Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	5146	4284	2840	2535
Parameter	317	285	259	255
GOF	0.922	1.064	1.044	1.061
<i>R1/wR2</i>	0.0401/0.0996	0.0547/0.1372	0.0892/0.21466	0.0571/0.113
<i>w</i> ^{-1 a}	$\sigma^2(F_o^2)$	$\sigma^2(F_o^2) + (0.0909P)^2$ + 10.09 <i>P</i>	$\sigma^2(F_o^2) + (0.1638P)^2$ + 3.68 <i>P</i>	$\sigma^2(F_o^2) + (0.0599P)^2$ + 0.31 <i>P</i>
Min/max resd ($\text{e}^- \text{pm}^{-3}$)	–2540/1760	–3760/3900	–4040/5140	–460/550

^a $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$.

Tabelle 2
Ausgewählte Bindungslängen (pm)

	5 (M = W; M' = Rh)	7a (M = W; M' = Co)	8 (M = W; M' = Ru)	10 (M = M' = Fe)
M–M'	—	—	297.8(2)	250.1(1)
M–C(11)	233.9(4)	233.9(7)	232.7(15)	212.2(4)
M–C(12)	231.3(4)	230.9(6)	232.9(15)	213.0(5)
M–C(13)	231.3(5)	234.7(7)	238.4(16)	211.0(5)
M–C(14)	236.3(5)	237.7(7)	236.1(17)	210.1(4)
M–C(15)	237.2(5)	237.0(7)	239.6(15)	214.3(5)
M–C(1)	198.1(5)	197.4(8)	193.7(14)	176.1(5)
M–C(2)	198.9(5)	198.1(7)	196.2(17)	193.1(4)
M–C(3)	199.0(5)	197.6(7)	198.7(13)	196.0(4)
M–C(4)	229.6(4)	229.6(8)	—	—
C(1)–O(1)	113.2(6)	115.5(11)	117.7(17)	115.0(5)
C(2)–O(2)	113.2(6)	114.8(8)	115.2(20)	117.7(5)
C(3)–O(3)	113.0(6)	115.1(9)	113.5(17)	117.2(5)
M'–C(21)	225.4(4)	208.2(6)	224.1(12)	210.1(4)
M'–C(22)	223.4(4)	207.2(7)	226.3(14)	215.4(4)
M'–C(23)	228.0(5)	212.3(7)	224.4(15)	212.2(4)
M'–C(24)	224.8(5)	210.0(7)	227.3(15)	212.0(4)
M'–C(25)	222.3(4)	208.3(6)	223.2(14)	214.2(4)
M'–C(2)	—	—	—	193.5(4)
M'–C(3)	—	—	—	192.8(4)
M'–C(4)	—	—	189.4(14)	176.0(4)
M'–C(5)	—	172.9(8)	184.4(18)	—
M'–C(6)	—	175.0(9)	—	—
C(4)–O(4)	—	—	110.5(18)	114.9(5)
C(5)–O(5)	—	114.4(11)	118.5(21)	—
C(6)–O(6)	—	113.2(11)	—	—
M'–C(31)	214.0(5)	—	—	—
M'–C(32)	212.5(5)	—	—	—
M'–C(34)	212.4(5)	—	—	—
M'–C(35)	213.6(5)	—	—	—
C(11)–C	148.4(6)	150.3(9)	147.8(22)	150.3(6)
C(21)–C	146.8(6)	146.0(9)	150.6(21)	149.6(5)
C–O	122.5(5)	122.0(8)	120.0(17)	119.6(6)

Tabelle 3
Ausgewählte Bindungswinkel und Winkel zwischen Ebenen (deg)

	5 (M = W; M' = Rh)	7a (M = W; M' = Co)	8 (M = W; M' = Ru)	10 (M = M' = Fe)
C(11)–C–O	118.26(41)	119.53(61)	122.2(14)	120.73(40)
C(21)–C–O	120.31(42)	121.92(63)	119.2(13)	122.43(41)
C(11)–C–C(21)	121.43(39)	118.55(57)	118.2(11)	116.59(33)
M–C(1)–O(1)	177.65(50)	174.85(60)	176.4(13)	178.39(45)
M–C(2)–O(2)	178.59(56)	179.59(69)	175.5(17)	140.58(33)
M–C(3)–O(3)	178.53(55)	176.75(71)	178.6(14)	138.00(30)
M'–C(2)–O(2)	—	—	—	138.77(34)
M'–C(3)–O(3)	—	—	—	141.94(31)
M'–C(4)–O(4)	—	—	174.8(14)	177.94(38)
M'–C(5)–O(5)	—	178.81(69)	176.5(14)	—
M'–C(6)–O(6)	—	178.32(91)	—	—
C–C(11)–C(12)	129.62(40)	129.61(60)	130.6(14)	127.43(42)
C–C(11)–C(15)	124.10(38)	123.77(62)	122.1(14)	124.38(43)
C–C(21)–C(22)	122.62(41)	124.20(59)	121.4(12)	123.83(37)
C–C(21)–C(25)	129.11(42)	128.20(59)	130.9(13)	126.87(36)
[Cp] ^a /[CO] ^c	25.90(27)	27.14(36)	36.70(79)	78.60(21)
[Cp'] ^b /[CO] ^c	37.92(24)	39.69(32)	63.36(63)	77.81(19)

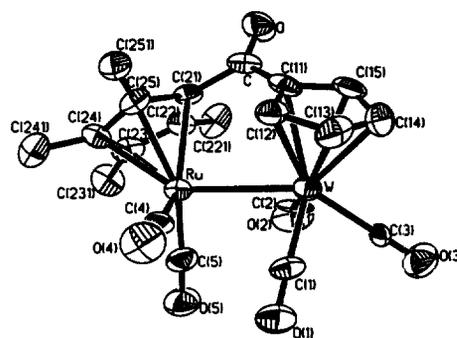
^a [Cp] = C(11)–C(12)–C(13)–C(14)–C(15).

^b [Cp'] = C(21)–C(22)–C(23)–C(24)–C(25).

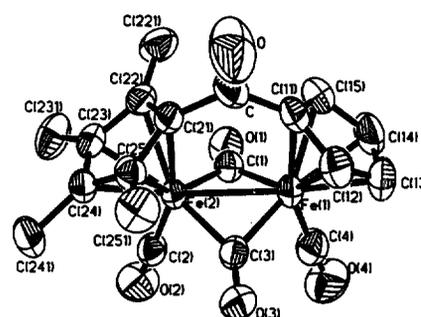
^c [CO] = C(11)–C–O–C(21).

der Carbonylebene C(11)–C–O–C(21) und den entsprechenden Ringebenen $C_5H_4(W)$ und $C_5Me_4(Ru)$ 36.7° und 63.4° . In der Verbindung **10** mit dem Fe–Fe-Abstand von 250.1 pm sind die entsprechenden Winkel mit Werten von 78.6° und 77.8° noch größer. Die Bindungslängen und Winkel im $Fe_2(CO)_4$ -Fragment sind aber normal und weisen keine Besonderheiten gegenüber vergleichbaren Verbindungen auf. Offensichtlich paßt sich der Bis(cyclopentadienyl)keton-Ligand konformativ den Anforderungen des übrigen Metall–Ligandfragments an.

Die durch die Kristallstrukturanalysen gefundenen Winkel zwischen den Cyclopentadienylebenen und der verbrückenden Carbonylebene weisen auf eine mögliche Erklärung für die Bandenlage der ν_{CO} -Schwingung der organischen Brücken-Carbonylgruppe hin. Für die Verbindungen ohne Metall–Metall-Bindung fallen diese Winkel deutlich kleiner aus als für die Metall–Metall-gebundenen Komplexen. Ein kleinerer Diederwinkel läßt eine bessere Wechselwirkung zwischen den π -Systemen der Cp-Ringe und der Ketofunktion zu. Es ist zu vermuten, daß in Lösung unter der Librationsschwingung in **8** und **10** der Diederwinkel wohl größer (maximal 90°) aber kaum kleiner als der in der Molekülstruktur gefundene werden kann. Für die Komplexe ohne Metall–Metall-Bindung herrscht in Lösung eine freie Rotation vor, die im Prinzip alle Diederwinkel von 0° bis 360° zulassen, von denen aber Winkel mit minimaler sterischer Wechselwirkung bevorzugt eingenom-



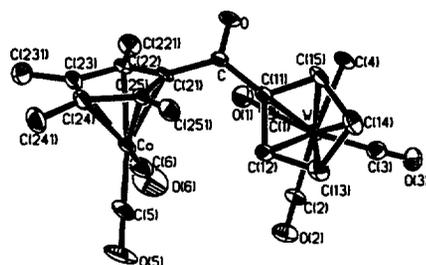
8



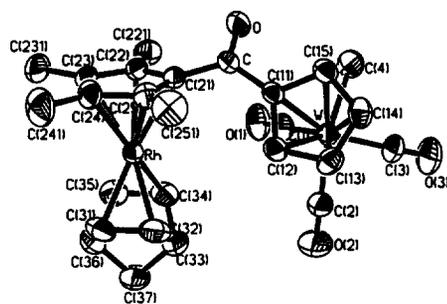
10

Abb. 3. Molekülstrukturen von **8** und **10**. (ORTEP-zeichnungen, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.)

men werden, wie sie sich in den Molekülstrukturen ausdrücken. Die besseren Wechselwirkungen zwischen den π -Systemen der Cyclopentadienyl-Liganden und der Ketofunktion äußert sich in einer Verschiebung der CO-Streckschwingung zu geringeren Wellenzahlen.



7a



5

Abb. 2. Molekülstrukturen von **7a** und **5**. (ORTEP-Zeichnungen, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.)

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten werden in der Standard-Schlenk-Technik ausgeführt. Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (Korngröße 0.063–0.2, Fa. Merck), Toluol. Lösungsmittel: Kohlenwasserstoffe und Ether werden durch mehrtägiges Erhitzen zum Sieden unter N_2 mit den geeigneten Alkalimetallen von O_2 und H_2O befreit. C,H,N-Analysen: Heraeus CHN-O-Rapid, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg. NMR-Spektren: Gemini 200 BB, Fa. Varian; Lösungsmittel C_6D_6 , interner Standard TMS. IR-Spektren: Perkin–Elmer FT-IR 1720X, KBr-Küvetten, Lösungen in THF. **1a,b** [7] und Tetramethylcyclopentadienyllithium [10] wurden nach Literaturvorschrift hergestellt.

3.1. Darstellung von $(Me)(CO)_3W[\eta^5-C_5H_4C(OTMS)(C_5Me_4)]$ (**2a**)

2.15 g (5.3 mmol) **1a** werden unter Rühren zu einer Suspension von 1.53 g (12 mmol) Tetramethylcyclopent-

tadienyllithium in 100 ml THF gegeben. Nach 2 h wird die Reaktionsmischung mit 1.7 ml (13.5 mmol) Chlortrimethylsilan versetzt. Die Reaktionslösung wird nach weiteren 30 Minuten im Vakuum zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mit 200 ml Hexan extrahiert. Der Extrakt wird zur Trockne eingeeengt, das Produkt bleibt als rotes Öl zurück, das nur langsam kristallisiert. Ausbeute: 2.99 g (99%) **2a**. Anal. Gef.: C, 47.50; H, 5.13%. $C_{22}H_{28}O_4SiW$ (568.40). Ber.: C, 46.50; H, 4.97%. IR: $\nu_{CO} = 2014$ (s), 1920 (s), 1582 (m) cm^{-1} . 1H -NMR: $\delta = 0.14$ (s, 9 H, Si(Me)₃), 0.61 (s, 3 H, W–Me), 1.72 (s, 9 H, Cp–Me), 2.19 (s, 3 H, Cp–Me), 4.52 (m, 2 H, Cp–H), 5.03 (s, 2 H, Cp–H) ppm.

3.2. Darstellung von $(CO)_3Mn[\eta^5-C_5H_4C(OTMS)(C_5Me_4)]$ (**2b**)

Die Versuchsdurchführung entspricht der Darstellung von **2a**. Eingesetzte Mengen: 1.36 g (52 mmol) **1b** und 1.25 g (96 mmol) Tetramethylcyclopentadienyllithium. Ausbeute: 2.10 g (95%) **2a**. Anal. Gef.: C, 59.17; H, 6.07%. $C_{21}H_{25}MnO_4Si$ (424.46). Ber.: C, 59.43; H, 5.94%. IR: $\nu_{CO} = 2021$ (s), 1938 (s), 1582 (m) cm^{-1} . 1H -NMR: $\delta = 0.16$ (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 1.78 (s, 9 H, Cp–CH₃), 2.17 (s, 3 H, Cp–CH₃), 3.92 (m, 2 H, Cp–H), 4.71 (s, 2 H, Cp–H) ppm.

3.3. Darstellung von $\{M\}[\eta^5-C_5H_4C(O)(C_5Me_4)H]$ ($\{M\} = W(CO)_3Me$: **3a**; $\{M\} = Mn(CO)_3$: **3b**)

Eine Lösung von **2a** bzw. **2b** in THF wird mit einem mehrfachen Überschuß Wasser versetzt. Nach Abziehen

des Lösungsmittels wird mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: quantitativ.

3a: Anal. Gef.: C, 46.18; H, 4.25%. $C_{19}H_{20}O_4W$ (496.22). Ber.: C, 45.99; H, 4.06%. IR: $\nu_{CO} = 2016$ (s), 1923 (s), 1620 (m) cm^{-1} . 1H -NMR: Isomer A: $\delta = 0.66$ (s, 3 H, W–CH₃); 1.05 (d, 3 H, Cp–CH₃, $J = 7.6$ Hz), 1.51 (s, 3 H, Cp–CH₃), 1.58 (s, 3 H, Cp–CH₃), 1.88 (d, 3 H, Cp–CH₃, $J = 2.3$ Hz), 3.21 (m, 1 H, Cp–H), 4.37 (m, 1 H, Cp–H), 4.56 (m, 1 H, Cp–H), 4.94 (m, 1 H, Cp–H), 5.47 (m, 1 H, Cp–H) ppm; Isomer B: $\delta = 0.50$ (s, 3 H, W–CH₃), 1.58 (s, 6 H, Cp–CH₃), 1.80 (s, 6 H, Cp–CH₃), 3.64 (m, 1 H, Cp–H), 4.33 (m, 2 H, Cp–H), 5.15 (m, 2 H, Cp–H) ppm.

3b: Anal. Gef.: C, 61.08; H, 5.34%. $C_{18}H_{17}MnO_4$ (352.27). Ber.: C 61.37; H, 5.34%. IR: $\nu_{CO} = 2026$ (s), 1941(s), 1620 (m) cm^{-1} . 1H -NMR: Isomer A: $\delta = 1.10$ (d, 3 H, Cp–CH₃, $J = 7.6$ Hz), 1.50 (s, 3 H, Cp–CH₃), 1.58 (s, 3 H, Cp–CH₃), 1.79 (d, 3 H, Cp–CH₃, $J = 2.5$ Hz), 3.27 (m, 1 H, Cp–H), 3.74 (m, 1 H, Cp–H), 3.81 (m, 1 H, Cp–H), 4.66 (m, 1 H, Cp–H), 5.28 (m, 1 H, Cp–H) ppm; Isomer B: $\delta = 1.60$ (s, 6 H, Cp–CH₃), 1.80 (s, 6 H, Cp–CH₃), 3.67 (m, 1 H, Cp–H), 3.75 (m, 2 H, Cp–H), 4.99 (m, 2 H, Cp–H) ppm.

3.4. Darstellung der dinuklearen Verbindungen aus **2a,b** und **3a,b** (siehe Tabelle 4)

Alle hier beschriebenen dinuklearen Komplexe sind kristalline Feststoffe. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung werden die Verbindungen ohne Metall–Metall-Bindung nach Sammeln einer Vorfraktion als erste intensiv gefärbte Bande eluiert. Die

Tabelle 4
Angaben zur Synthese der dinuklearen Komplexe **4a–11**

	{M}	{M'}	Methode	Reaktionsdauer	Edukt	Substrat	Ausbeute	Farbe
4a	(Me)(CO) ₃ W	(CO) ₂ Rh	A	10 min	3a 0.778 g (1.57 mmol)	[Rh(CO) ₂ Cl] ₂ 0.306 g (0.78 mmol)	0.920 g (89%)	rot
				10 min	2a 0.440 g (0.77 mmol)	[Rh(CO) ₂ Cl] ₂ 0.141 g (0.36 mmol)	0.360 g (77%)	rot
4b	(CO) ₃ Mn	(CO) ₂ Rh	B	10 min	2b 0.105 g (0.25 mmol)	[Rh(CO) ₂ Cl] ₂ 0.049 g (0.13 mmol)	0.073 g (58%)	orange
				10 min	2a 0.527 g (0.77 mmol)	[Rh(C ₇ H ₈)Cl] ₂ 0.210 g (0.46 mmol)	0.480 g (76%)	gelb
5	(Me)(CO) ₃ W	(C ₇ H ₈)Rh	B	10 min	2a 0.079 g (0.19 mmol)	[Ir(C ₈ H ₁₂)Cl] ₂ 0.060 g (0.09 mmol)	0.048 g (39%)	gelb
6	(CO) ₃ Mn	(C ₈ H ₁₂)Ir	B	5 d	2b 0.079 g (0.19 mmol)	[Ir(C ₈ H ₁₂)Cl] ₂ 0.060 g (0.09 mmol)	0.048 g (39%)	gelb
7a	(Me)(CO) ₃ W	(CO) ₂ Co	C	2 h	3a 0.640 g (1.3 mmol)	Co ₂ (CO) ₈ 0.800 g (2.3 mmol)	0.680 g (86%)	orangerot
				2 h	3b 0.427 g (1.2 mmol)	Co ₂ (CO) ₈ 0.219 g (0.6 mmol)	0.340 g (81%) ^a	orangerot
7b	(CO) ₃ Mn	(CO) ₂ Co	C	2 h	3a 0.569 g (1.2 mmol)	Ru ₃ (CO) ₁₂ 0.335 g (0.5 mmol)	0.200 g (26%)	rot
8	(CO) ₃ W	(CO) ₂ Ru	D	2 h	3a 1.0 g (2 mmol)	Fe(CO) ₅ 0.58 g (3 mmol)	0.290 g (24%)	schwarz
9	(CO) ₃ W	(CO) ₂ Fe	D	2 h	3a 1.0 g (2 mmol)	Fe(CO) ₅ 0.58 g (3 mmol)	0.290 g (24%)	schwarz
				2 h	3a 0.238 g (0.48 mmol)	Fe(CO) ₅ 0.44 g (2.2 mmol)	0.056 g (27%)	rot
10	(CO) ₂ Fe	(CO) ₂ Fe	D	2 h	3a 0.238 g (0.48 mmol)	Fe(CO) ₅ 0.44 g (2.2 mmol)	0.056 g (27%)	rot
11	(CO) ₃ W	(CO) ₂ Fe					0.037 g (13%)	schwarz

^a Bei der Aufarbeitung wurden 108 mg **3a** zurückgewonnen.

Metall–Metall-gebundenen Verbindungen dagegen werden als letzte intensiv gefärbte Bande eluiert, die vorher gesammelten Banden bestehen aus Gemischen nicht näher charakterisierter Nebenprodukte. Eine Ausnahme ist die Verbindung **11**, die als erste Fraktion aufgefangen wird. Der Verlauf der Reaktionen wird IR-spektroskopisch kontrolliert.

Methode A: **3a,b** wird zu einer Suspension von überschüssigem NaH in THF gegeben und bis zum Abklingen der Gasentwicklung gerührt. Die dunkelrote Lösung wird in eine THF-Lösung filtriert, die eine äquimolare Menge eines geeigneten Metallhalogenids enthält. Nach kurzem Rühren wird im Vakuum bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet.

Methode B: Zu einer Lösung des Metallhalogenids in THF wird eine äquimolare Menge **2a,b** gegeben. Nach mehrminütigem bis mehrtägigem Rühren wird wie unter Methode A beschrieben aufgearbeitet.

Methode C: **3a,b** und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ werden in einem Gemisch aus THF und 3,3-Dimethylbut-1-en gelöst und unter Rückfluß gerührt. Dabei wird das Alken im großen

Tabelle 5
Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **5** (ohne H-Atome)

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
W	5124(1)	3939(1)	7369(1)	35(1)
Rh	9357(1)	8081(1)	7309(1)	33(1)
C(1)	7407(6)	3811(5)	7568(4)	45(1)
O(1)	8721(5)	3770(4)	7711(4)	71(1)
C(2)	5571(7)	3638(5)	5980(4)	50(1)
O(2)	5827(7)	3492(5)	5187(3)	83(2)
C(3)	3889(7)	2191(5)	6974(4)	55(1)
O(3)	3171(7)	1200(4)	6763(4)	94(2)
C(4)	5401(7)	2860(5)	8737(4)	54(1)
C(11)	5516(5)	5941(4)	8222(3)	32(1)
C(12)	5125(6)	6036(4)	7186(3)	38(1)
C(13)	3536(6)	5333(5)	6903(4)	43(1)
C(14)	2930(6)	4837(5)	7733(4)	46(1)
C(15)	4119(6)	5198(5)	8544(4)	40(1)
C(21)	8131(5)	7619(4)	8660(3)	34(1)
C(22)	9844(6)	7824(4)	8912(3)	37(1)
C(221)	10769(7)	6873(5)	9286(4)	52(1)
C(23)	10509(6)	9104(5)	8805(3)	43(1)
C(231)	12244(7)	9759(7)	9073(5)	68(2)
C(24)	9262(7)	9671(5)	8437(4)	49(1)
C(241)	9404(10)	11044(5)	8254(5)	72(2)
C(25)	7775(6)	8756(4)	8328(3)	40(1)
C(251)	6147(7)	9066(6)	8056(5)	59(2)
C(31)	9587(8)	8877(6)	5930(4)	53(1)
C(32)	8239(7)	7897(6)	5827(4)	57(2)
C(33)	8802(8)	6729(6)	5463(4)	62(2)
C(34)	9814(8)	6549(5)	6409(4)	52(1)
C(35)	11171(7)	7545(5)	6506(4)	50(1)
C(36)	10968(7)	8303(6)	5626(4)	56(1)
C(37)	10100(8)	7280(6)	4820(4)	65(2)
C	7027(5)	6484(4)	8879(3)	36(1)
O	7336(5)	5958(4)	9615(2)	57(1)

$$U_{\text{eq}} = (\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j) / 3 (\text{\AA}^2).$$

Tabelle 6
Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **7a** (ohne H-Atome)

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
W	-3809(1)	6660(1)	-4733(1)	18(1)
Co	-6006(1)	8645(1)	-2833(1)	20(1)
C(1)	-5684(8)	6619(4)	-5354(7)	27(2)
O(1)	-6776(6)	6656(3)	-5742(6)	35(1)
C(2)	-4264(7)	5912(5)	-3646(6)	26(1)
O(2)	-4522(6)	5476(4)	-3015(5)	38(1)
C(3)	-3142(7)	5598(5)	-5114(6)	28(2)
O(3)	-2710(6)	5001(4)	-5351(5)	39(1)
C(4)	-4287(8)	6628(5)	-6659(6)	31(2)
C(5)	-5169(8)	8451(5)	-1446(7)	29(2)
O(5)	-4601(7)	8332(5)	-529(6)	51(2)
C(6)	-6832(9)	7704(5)	-3010(7)	37(2)
O(6)	-7341(9)	7087(5)	-3103(8)	70(3)
C(11)	-3742(6)	8096(4)	-4477(6)	19(1)
C(12)	-3314(6)	7708(4)	-3411(6)	21(1)
C(13)	-2154(7)	7284(4)	-3328(6)	26(1)
C(14)	-1854(7)	7399(5)	-4363(7)	29(2)
C(15)	-2818(7)	7899(4)	-5066(6)	26(1)
C(21)	-5488(6)	9052(4)	-4229(5)	19(1)
C(22)	-6854(7)	9151(4)	-4407(6)	23(1)
C(221)	-7910(7)	8778(5)	-5342(7)	32(2)
C(23)	-7032(7)	9717(4)	-3574(6)	25(1)
C(231)	-8300(8)	10038(5)	-3513(8)	36(2)
C(24)	-5820(7)	9937(4)	-2875(6)	22(1)
C(241)	-5546(8)	10536(5)	-1911(7)	30(2)
C(25)	-4849(6)	9531(4)	-3264(5)	18(1)
C(251)	-3441(7)	9693(4)	-2792(6)	24(1)
C	-4929(7)	8594(4)	-4982(6)	20(1)
O	-5397(5)	8607(3)	-6001(4)	28(1)

$$^a U_{\text{eq}} = (\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j) / 3 (\text{\AA}^2).$$

stöchiometrischen Überschuß eingesetzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird über Kieselgur filtriert und wie unter Methode A beschrieben aufgearbeitet.

Methode D: **3a** und der entsprechende Carbonyl–Metall-Komplex werden in Diglyme unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird wie unter A beschrieben aufgearbeitet.

4a: Anal. Gef.: C, 38.90; H, 3.01%. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{RhW}$ (654.18). Ber.: C, 38.56; H, 2.93%. IR: $\nu_{\text{CO}} = 2037(\text{s}), 2017(\text{s}), 1975(\text{s}), 1924(\text{s}), 1630(\text{m}) \text{cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.78(\text{s}, 3\text{H}, \text{W-CH}_3), 1.55(\text{s}, 6\text{H}, \text{Cp-CH}_3), 1.85(\text{s}, 6\text{H}, \text{Cp-CH}_3), 4.46(\text{t}, 2\text{H}, \text{Cp-H}), 5.76(\text{t}, 2\text{H}, \text{Cp-H}) \text{ppm}$.

4b: Anal. Gef.: C, 46.90; H, 3.30%. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{MnO}_6\text{Rh}$ (510.23). Ber.: C, 47.08; H, 3.16%. IR: $\nu_{\text{CO}} = 2038(\text{s}), 2025(\text{s}), 1974(\text{s}), 1943(\text{s}), 1629(\text{m}) \text{cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.57(\text{s}, 6\text{H}, \text{Cp-CH}_3), 1.83(\text{s}, 6\text{H}, \text{Cp-CH}_3), 3.87(\text{t}, 2\text{H}, \text{Cp-H}), 5.53(\text{t}, 2\text{H}, \text{Cp-H}) \text{ppm}$.

5: Anal. Gef.: C, 45.55; H, 3.97%. $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{RhW}$ (690.30). Ber.: C, 45.24; H, 3.94%. IR: $\nu_{\text{CO}} = 2017(\text{s}), 1922(\text{s}), 1612(\text{m}) \text{cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.91(\text{s}, 3\text{H}, \text{W-CH}_3), 0.97(\text{m}, 2\text{H}, \text{CH}_2), 1.62(\text{s}, 6\text{H}, \text{Cp-CH}_3), 1.72(\text{s}, 6\text{H}, \text{Cp-CH}_3), 2.81(\text{m}, 4\text{H}, \text{CH}), 3.40(\text{m}, 2\text{H}, \text{CH}), 4.58(\text{t}, 2\text{H}, \text{Cp-H}), 5.89(\text{t}, 2\text{H}, \text{Cp-H}) \text{ppm}$.

6: Anal. Gef.: C, 47.74; H, 4.45%. $C_{26}H_{28}IrMnO_4$ (651.65). Ber.: C, 47.92; H, 4.33%. IR: $\nu_{CO} = 2025$ (s), 1940 (s), 1630 (m) cm^{-1} . 1H -NMR: $\delta = 1.58$ (s, 6 H, Cp-CH₃), 1.66 (s, 6 H, Cp-CH₃), 1.98 (m, 4 H, CH₂), 2.23 (m, 4 H, CH₂), 3.17 (m, 2 H, CH), 3.96 ('t', 2 H, Cp-H), 5.35 ('t', 2 H, Cp-H) ppm.

7a: Anal. Gef.: C, 41.34; H, 3.14%. $C_{21}H_{19}CoO_6W$ (610.17). Ber.: C, 41.34; H, 3.14%. IR: $\nu_{CO} = 2022$ (s), 2015 (s), 1958 (s), 1925(s), 1639 (m) cm^{-1} . 1H -NMR: $\delta = 0.74$ (s, 3 H, W-CH₃), 1.48 (s, 6 H, Cp-CH₃), 1.68 (s, 6 H, Cp-CH₃), 4.47 ('t', 2 H, Cp-H), 5.69 ('t', 2 H, Cp-H) ppm.

7b: Anal. Gef.: C, 51.60; H, 3.57%. $C_{20}H_{16}CoMnO_6$ (466.22). Ber.: C, 51.53; H, 3.46%. IR: $\nu_{CO} = 2029$ (s), 2014 (s), 1954 (bs), 1637 (m) cm^{-1} . 1H -NMR: $\delta = 1.45$ (s, 6 H, Cp-CH₃), 1.65 (s, 6 H, Cp-CH₃), 3.87 ('t', 2 H, Cp-H), 5.45 ('t', 2 H, Cp-H) ppm.

8: Anal. Gef.: C, 37.51, H, 2.69%. $C_{20}H_{16}O_6RuW$ (637.27). Ber.: C, 37.70; H 2.53%. IR: $\nu_{CO} = 2016$ (s), 1956 (s), 1898 (m), 1877 (s), 1660 (m) cm^{-1} . 1H -NMR: $\delta = 1.42$ (s, 6 H, Cp-CH₃), 1.55 (s, 6 H, Cp-CH₃), 4.33 ('t', 2 H, Cp-H), 5.08 ('t', 2 H, Cp-H) ppm.

9: Anal. Gef.: C, 40.41; H, 2.78%. $C_{20}H_{16}FeO_6W$ (592.04). Ber.: C, 40.58; H, 2.85%. IR: $\nu_{CO} = 2009$ (s), 1951 (s), 1900 (m), 1880 (s), 1662 (m) cm^{-1} . 1H -NMR:

Tabelle 7

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **8** (ohne H-Atome)

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
W	520(1)	7267(1)	3079(1)	33(1)
Ru	981(1)	5823(1)	3178(1)	31(1)
C(1)	-87(17)	7116(8)	4678(12)	36(3)
O(1)	-535(19)	7038(7)	5634(10)	71(4)
C(2)	2852(20)	7088(9)	3222(11)	47(4)
O(2)	4237(13)	7027(8)	3314(11)	67(3)
C(3)	1390(20)	8065(7)	3849(12)	40(3)
O(3)	1911(16)	8522(6)	4271(12)	66(4)
C(4)	-981(19)	5791(7)	4018(11)	38(3)
O(4)	-2135(16)	5726(7)	4483(12)	72(4)
C(5)	2284(22)	5840(8)	4490(14)	50(4)
O(5)	3155(19)	5820(7)	5315(12)	74(4)
C(11)	-333(17)	6991(8)	1209(12)	41(3)
C(12)	-1692(18)	6916(8)	1967(12)	40(3)
C(13)	-2099(21)	7557(9)	2345(16)	52(4)
C(14)	-987(24)	8004(9)	1914(15)	54(4)
C(15)	31(23)	7672(8)	1154(14)	49(4)
C(21)	1010(16)	5861(7)	1233(11)	30(3)
C(22)	2583(17)	5698(7)	1610(12)	37(3)
C(221)	4116(17)	6017(9)	1286(18)	53(4)
C(23)	2488(17)	5090(8)	2220(14)	43(4)
C(231)	3956(17)	4735(9)	2727(16)	52(4)
C(24)	855(16)	4864(7)	2184(12)	36(3)
C(241)	234(22)	4232(8)	2595(17)	55(4)
C(25)	-78(15)	5351(7)	1595(12)	34(3)
C(251)	-1821(18)	5264(8)	1214(14)	43(3)
C	663(17)	6495(8)	612(12)	39(3)
O	1327(15)	6606(6)	-289(10)	57(3)

$$^a U_{eq} = (\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j) / 3 (\text{\AA}^2).$$

Tabelle 8

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **10** (ohne H-Atome)

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Fe(1)	2134(1)	9316(1)	2840(1)	49(1)
Fe(2)	4159(1)	6911(1)	2628(1)	40(1)
C(1)	4543(6)	8776(4)	2025(3)	53(1)
O(1)	5665(4)	9285(3)	1442(3)	72(1)
C(2)	5776(5)	6651(4)	3437(4)	54(1)
O(2)	6869(4)	6477(4)	3935(3)	90(1)
C(3)	2327(5)	7544(4)	3910(3)	46(1)
O(3)	1627(4)	7138(3)	4833(2)	63(1)
C(4)	2808(6)	10086(5)	3784(4)	65(1)
O(4)	3213(6)	10613(4)	4401(4)	102(1)
C(11)	620(5)	8976(4)	1776(4)	57(1)
C(12)	1343(7)	10155(4)	1243(4)	68(1)
C(13)	692(8)	11181(5)	1996(5)	80(2)
C(14)	-420(6)	10652(5)	2994(5)	75(1)
C(15)	-508(6)	9317(5)	2839(4)	65(1)
C(21)	2716(5)	6534(4)	1556(3)	45(1)
C(22)	2823(5)	5384(4)	2491(3)	46(1)
C(221)	1314(6)	4891(5)	3321(4)	66(1)
C(23)	4636(5)	4744(4)	2446(3)	47(1)
C(231)	5399(8)	3446(5)	3224(5)	74(1)
C(24)	5650(5)	5450(4)	1472(3)	49(1)
C(241)	7610(6)	5038(6)	1057(5)	81(2)
C(25)	4442(5)	6538(4)	905(3)	48(1)
C(251)	4922(8)	7440(5)	-230(4)	75(1)
C	1034(6)	7568(4)	1356(4)	60(1)
O	-7(6)	7266(5)	965(5)	138(2)

$$^a U_{eq} = (\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j) / 3 (\text{\AA}^2).$$

$\delta = 1.28$ (s, 6 H, Cp-CH₃), 1.58 (s, 6 H, Cp-CH₃), 4.30 ('t', 2 H, Cp-H), 5.15 ('t', 2 H, Cp-H) ppm.

10: Anal. Gef.: C, 52.32; H, 3.95%. $C_{19}H_{16}Fe_2O_5$ (436.03). Ber.: C, 52.34; H, 3.70%. IR: $\nu_{CO} = 1991$ (s), 1956 (s), 1787 (s), 1689 (m) cm^{-1} . 1H -NMR: $\delta = 1.47$ (s, 6 H, Cp-CH₃), 1.75 (s, 6 H, Cp-CH₃), 4.35 ('t', 2 H, Cp-H), 4.85 ('t', 2 H, Cp-H) ppm.

11: Anal. Gef.: C, 41.67; H, 3.38%. $C_{20}H_{18}FeO_5W$. Ber.: C, 41.56; H, 3.14%. IR: $\nu_{CO} = 2000$ (s), 1937 (s), 1880 (m), 1863 (s) cm^{-1} . 1H -NMR: $\delta = 1.52$ (s, 6 H, Cp-CH₃), 1.58 (s, 6 H, Cp-CH₃), 2.61 (s, 2 H, CH₂), 4.49 ('t', 2 H, Cp-H), 4.67 ('t', 2 H, Cp-H) ppm.

3.5. Röntgenstrukturanalysen

Die Messungen wurden an Vierkreis-Diffraktometern durchgeführt (**2a**, **7a**: Universität Hamburg, Hilger and Watts, **8**, **10**; Universität Hamburg, SYNTEX; **5**: Fa. Enraf-Nonius, DIP2020 Image Plate, Images ausgewertet mit dem DENZO/XDISPLAY Paket [11,12], Skalierung der Daten mit dem Programm Scalepack [11]. Für **7a** wurde eine empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan) durchgeführt (kristallographische Daten siehe Tabelle 1). Die Lösung der Strukturen erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-86 [13]) und die Verfeinerung an F^2 durch Full-Matrix Least-Squares Techniken (SHELXL-93

[14]). Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert (siehe Tabelle 5–8). Die Wasserstoffatome wurden mit einem festgesetzten isotropen Temperaturfaktor verfeinert, der dem 1.2-fachen des isotropen Temperaturfaktors des Trägeratoms entsprach. Die Gewichtung wurde im letzten Verfeinerungslauf optimiert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 406843 für **5**, CSD 406844 für **7a**, CSD 406845 für **8** und CSD 406846 für **10**, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] U. Hagenau, J. Heck, E. Hendrickx, A. Persoons, T. Schuld, H. Wong, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 7863.
- [2] (a) D.W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* 95 (1989) 41. (b) C.P. Casey, *J. Organomet. Chem.* 400 (1990) 205. (c) W.J. Sartain, J.P. Selegue, *Organometallics* 8 (1989) 2153. (d) P. Braunstein, M. Knorr, T. Stährfeldt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 1913. (e) M.D. Butts, R.G. Bergman, *Organometallics* 13 (1994) 2668.
- [3] (a) P. Härter, G. Boguth, J. Riede, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1058; *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.* 28 (1989) 1008. (b) H. Werner, *Inorg. Chim. Acta* 198–200 (1992) 715. (c) B. Stempfle, S. Schmidt, J. Sundermeyer, H. Werner, *Chem. Ber.* 128 (1995) 877. (d) T.E. Bitterwolf, J.E. Shade, J.A. Hansen, A.L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.* 514 (1966) 13.
- [4] (a) W. Abriel, J. Heck, *J. Organomet. Chem.* 302 (1986) 363. (b) W. Abriel, G. Baum, J. Heck, K.-A. Kriebisch, *Chem. Ber.* 123 (1990) 1767. (c) T. Cuenca, A. Padilla, P. Royo, M. Parra-Hake, M.A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* 14 (1995) 848. (d) J. Weaver, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1973) 1439. (e) K. Qiao, R.D. Fischer, G. Paolucci, P. Traldi, E. Celon, *Organometallics* 9 (1990) 1361. (f) J. Cacciola, K.P. Reddy, J.L. Petersen, *Organometallics* 11 (1992) 665.
- [5] (a) A.P. Kahn, R. Boese, J. Blümel, K.P.C. Vollhardt, *J. Organomet. Chem.* 472 (1994) 1994. (b) P.A. McGovern, K.P.C. Vollhardt, *Synlett* (1990) 493. (c) I. Kovacs, M.C. Baird, *Organometallics* 14 (1995) 4074; 4085.
- [6] (a) M.D. Rausch, E.O. Fischer, J. Grubert, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 76. (b) M. Cais, M. Feldkimmel, *Tetrahedron Lett.* (1961) 440. (c) Y.-P. Wang, J.-M. Hwu, S.-L. Wang, *J. Organomet. Chem.* 371 (1989) 71. (d) Y.-P. Wang, J.-M. Hwu, S.-L. Wang, Y.-J. Wu, *J. Organomet. Chem.* 414 (1991) 33. (e) W.P. Hart, D. Shihua, M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* 282 (1985) 111.
- [7] D.W. Macomber, M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* 258 (1983) 3.
- [8] (a) D. Baudry, M. Ephritikhine, H. Felkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1980) 1243. (b) R.H. Crabtree, J.M. Mihelcic, J.M. Quirk, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7738. (c) K.P.C. Vollhardt, R.L. Halterman, *Organometallics* 102 (1988) 1196.
- [9] (a) J. Trotter, A.C. McDonald, *Acta Crystallogr.* 21 (1966) 359. (b) G.J. Small, J. Trotter, *Can. J. Chem.* 42 (1964) 1746.
- [10] G. Schmitt, S. Özman, *Chem. Ztg.* 100 (1976) 143.
- [11] Z. Otwinowsky, Oscillation data reduction program (compiled by L. Sawyer, N. Isaacs, S. Bailey, SERC Daresbury Laboratory, UK), in: *Proc. CCP4 Study Weekend: Data Collection and Processing*, January 29–30, 1993, p. 56.
- [12] W. Minor, *XDISLAYF* Program, Purdue University, 1993.
- [13] G.M. Sheldrick, *SHELXS-86* Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, 1986.
- [14] G.M. Sheldrick, *SHELXL-93* Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, 1993.