

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON UND REAKTIONEN MIT METALLHALTIGEN HETEROCYCLLEN

X*. UNTERSUCHUNGEN ÜBER DEN ABLAUF DER HETEROLYTISCHEN SPALTUNG DER Re—Re-BINDUNG BEI DER DARSTELLUNG VON RHENACYCLOALKANEN; GRENZEN IHRER STABILITÄT UND SO₂-INSERTION IN DIE Re—C-σ-BINDUNG

EKKEHARD LINDNER* und GÜNTER VON AU

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 6. Juni 1980)

Summary

The six- and seven-membered rhenacycloalkanes $(OC)_4RePR_2OCH_2XCH_2$ ($R = CH_3, C_6H_5$; $X = CH_2, CH_2CH_2$) are obtained by reaction of the binuclear anions $[(OC)_4RePR_2O]_2^{2-}$ with the alkanediylbis(trifluoromethanesulfonates) $X(CH_2Y)_2$ ($Y = CF_3SO_2O$) in dimethoxyethane. In the Re—C σ bond of $(OC)_4RePPh_2OCH_2CH_2CH_2$ SO₂ can be inserted under ring expansion. The rhenacycloheptanes $(OC)_4RePR_2OCH_2CH_2CH_2CH_2$ ($R = CH_3, C_6H_5$) are thermally unstable and decompose by cleavage of the α -C—C bond. The heterolytic cleavage of the Re—Re bond in $[(OC)_4RePR_2O]_2^{2-}$ results in the open chain, ionic intermediate products $[R_2(O)Pre(CO)_4CH_2XCH_2Y]^-$, which in competition with the cyclisation, are liable to a β -hydrogen transfer. The mechanisms which are responsible for the formation of the hydrido complexes $[HRe(CO)_4PR_2O]^-$ and $HRe(CO)_4PR_2OCH_2XCH_3$, are discussed.

Zusammenfassung

Die sechs- und siebengliedrigen Rhenacycloalkane $(OC)_4RePR_2OCH_2XCH_2$ ($R = CH_3, C_6H_5$; $X = CH_2, CH_2CH_2$) erhält man durch Umsetzung der zweikernigen Anionen $[(OC)_4RePR_2O]_2^{2-}$ mit den Alkandiylbis(trifluormethansulfonaten) $X(CH_2Y)_2$ ($Y = CF_3SO_2O$) in Dimethoxyethan. In die Re—C- σ -Bindung von $(OC)_4RePPh_2OCH_2CH_2CH_2$ lässt sich SO₂ unter Ringerweiterung einschieben. Die Rhenacycloheptane $(OC)_4RePR_2OCH_2CH_2CH_2CH_2$ ($R = CH_3, C_6H_5$) sind

* Für IX. Mitteilung siehe Lit. 26.

thermisch labil und zerfallen unter Spaltung der α -C—C-Bindung. Bei der heterolytischen Spaltung der Re—Re-Bindung in $[(OC)_4RePR_2O]_2^{2-}$ treten die offenkettigen ionischen Zwischenprodukte $[R_2(O)PRe(CO)_3CH_2XCH_2Y]^-$ auf, die in Konkurrenz zur Cyclisierung einer β -Wasserstoff-Übertragung unterliegen. Die für die Bildung der Hydridokomplexe $[HRe(CO)_4PR_2O]^-$ und $HRe(CO)_4PR_2OCH_2XCH_3$ verantwortlichen Mechanismen werden diskutiert.

Einleitung

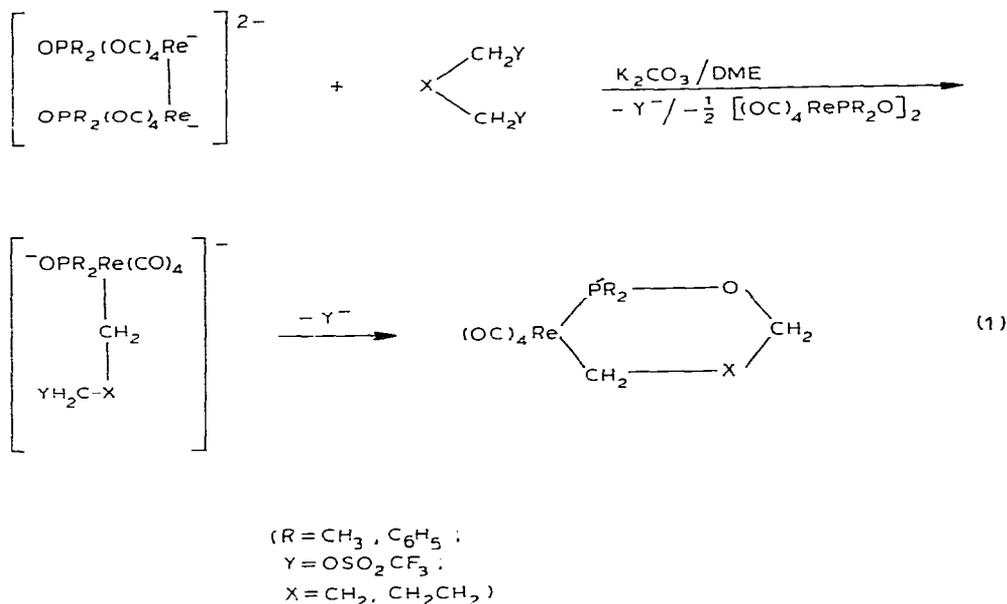
Im Rahmen zahlreicher katalytischer Prozesse treten Metallacycloalkane als reaktive Zwischenprodukte auf [1–11]. Die katalytische Wirksamkeit hängt dabei wesentlich von ihrer Stabilität ab. Von den möglichen monomolekularen Zerfallsmechanismen sind die β -H-Übertragung [12,13], die reduktive Eliminierung [14] und α - oder β -C—C-Spaltungen [15,16] von besonderer Bedeutung. Die im Gegensatz zu Platinacyclopentanen und -hexanen geringere Stabilität von σ -Alkylkomplexen und höhergliedrigen Platinacycloalkanen ist auf einen sterisch günstigen Übergangszustand für β -H-Übertragung zurückzuführen, der einen M—C—C—H-Diederwinkel von ca. 0° voraussetzt [12,17]. Falls bei Titanacyclopentanen ein ähnlicher Übergangszustand mit einem M—C—C—C-Diederwinkel von ca. 0° vorliegt, findet ein C—C-Bindungsbruch statt [18]. Bei Tantalacyclopentanen entstehen, ausgelöst durch eine β -H-Übertragung und nachfolgende Ringverengung, Methylenkomplexe und verschiedene Kohlenwasserstoffe [8,9,19]. Nach Grubbs et al. hängt der Abbau von Nickel- und Titanacyclopentan-Derivaten von der Koordinationszahl am Metall ab [15,20]. Bei einer solchen von fünf tritt bei Nickelacyclopentan β -C—C-Spaltung auf, entsprechende Hexane bevorzugen dagegen einen α -C—C-Bindungsbruch [16].

Bei der heterolytischen Spaltung der Re—Re-Bindung in Komplexen des Typs $[(OC)_4RePR_2O]_2^{2-}$ mit Alkandiylobis(trifluormethansulfonaten) findet man Zwischenprodukte, welche, wie auch erstmals dargestellte Rhenacycloalkane, ähnlichen Zerfallsmechanismen unterliegen. Von besonderem Interesse erscheint der Zusammenhang zwischen Ringgröße und thermischer Belastbarkeit von Rhenacycloalkanen, deren Re—C- σ -Bindungen sich für mögliche Einschleibungsreaktionen eignen.

Resultate und Diskussion

Die heterolytische Spaltung der Re—Re-Bindung in den dimeren Anionen $[(OC)_4RePR_2O]_2^{2-}$ mit starken Elektrophilen, wie Carbeniumkationen, über deren Ablauf bereits berichtet wurde [21], bietet eine neue Möglichkeit zur Synthese von Metallacycloalkanen. Durch Umsetzung von $Na_2[(OC)_4RePR_2O]_2$ mit den Alkandiylobis(trifluormethansulfonaten) $X(CH_2Y)_2$, welche in α, ω -Position durch CF_3SO_3 -Reste stabilisierte, carbeniumartige C-Atome besitzen, erhielten wir jetzt auch die sechs- und siebengliedrigen Rhenacycloalkane $(OC)_4RePR_2OCH_2XCH_2$ (Gl. 1).

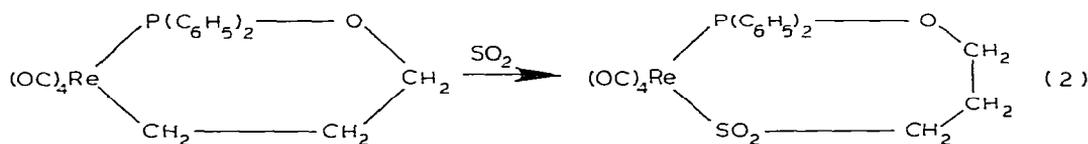
Die farblosen, thermisch überraschend stabilen, im Hochvakuum sublimierbaren Rhenacyclohexane lösen sich leicht in unpolaren und polaren organischen Solventien. Die siebengliedrigen Heterocyclen $(OC)_4RePR_2OCH_2CH_2CH_2CH_2$



zersetzen sich allerdings schon unterhalb 0°C rasch unter Bildung von CH₃Re(CO)₄PR₂OCH₃ [22], den Hydridokomplexen HRe(CO)₄PR₂OCH₃, verschiedenen ungesättigten Kohlenwasserstoffen und dem für R = C₆H₅ bei langsamem Zerfall entstehenden Sechsring (OC)₄ReP(C₆H₅)₂OCH₂CH₂CH₂. Dieser kristallisiert in der Raumgruppe P2₁/n [23] und besitzt, ebenso wie der isomorphe manganhaltige Heterocyclus [24], eine verzerrte Sesselform. Mit ca. 227 pm entspricht die Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung etwa derjenigen im Pentacarbonyl(methyl)rhenium [25]. Wie die bei den tetraedrisch koordinierten Atomen auf 117–121° aufgeweiteten Bindungswinkel innerhalb des Ringsystems zeigen, ist bei Rhenacycloalkanen bereits bei sechs Atomen die Stabilitätsgrenze erreicht, während beim Mangan der siebengliedrige Heterocyclus noch zugänglich ist [26].

Neben einer β-H-Übertragung beobachtet man also auch eine Spaltung der α-C-C-Bindung. Die Labilität des Rhenacycloheptan-Derivats dürfte u.a. auf Ringspannungseffekte zurückzuführen sein [27], zumal bei entsprechenden Manganacycloalkanen abnehmende Stabilität mit zunehmendem Mn-C-El-Winkel festgestellt wurde [26].

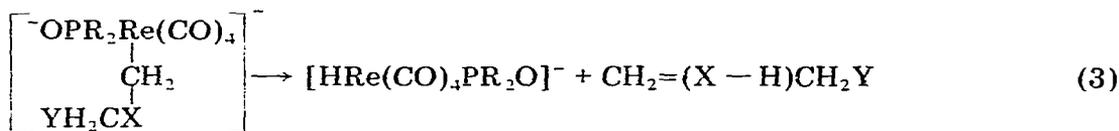
In die Re-C-σ-Bindung von (OC)₄ReP(C₆H₅)₂OCH₂CH₂CH₂ lässt sich bereits bei -40°C quantitativ SO₂ einschieben (Gl. 2). Das farblose, ringerweiterte,



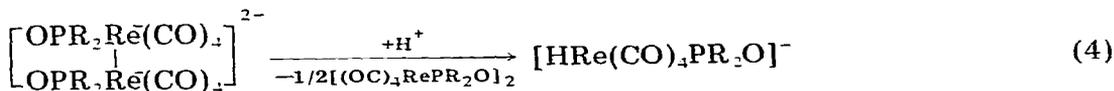
schwer flüchtige Insertionsprodukt löst sich nur in polareren organischen Solventien und zersetzt sich langsam bei Raumtemperatur.

Die in β-Stellung Wasserstoffatome enthaltenden Alkandiylbis(trifluormethansulfonate) X(CH₂Y)₂ (X = CH₂, CH₂CH₂) bieten in den offenkettigen Zwischen-

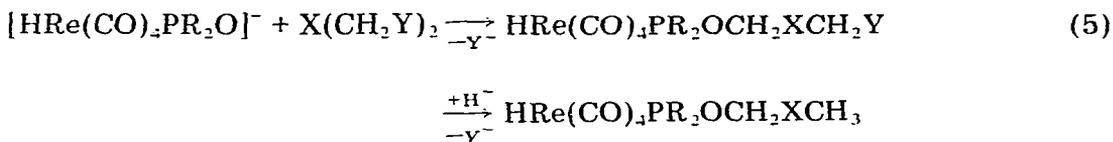
produkten als Konkurrenzreaktion zum Ringschluss die Möglichkeit einer β -H-Übertragung zum Metall an (Gl. 3). Dies bewirkt eine beträchtliche Verminder-



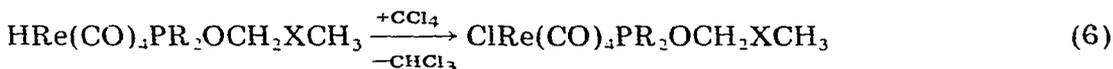
ung der Ausbeute an Rhenacycloalkanen gegenüber den analogen Heterocyclen mit $\text{X} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ [21,28]. Durch die thermische Labilität des in Gl. 3 auftretenden Allyltriflats [29] wird die Bildung der Anionen $[\text{HRe(CO)}_4\text{PR}_2\text{O}]^-$ begünstigt. Die dabei freiwerdenden Protonen greifen die Re—Re-Bindung in $\text{Na}_2\text{---}[(\text{OC})_4\text{RePR}_2\text{O}]_2$ unter Bildung von weiterem $[\text{HRe(CO)}_4\text{PR}_2\text{O}]^-$ und $[(\text{OC})_4\text{RePR}_2\text{O}]_2$ [21,30] elektrophil an (Gl. 4).



Unter anschließender intermolekularer Hydridübertragung [31] führt die Reaktion von $\text{X}(\text{CH}_2\text{Y})_2$ mit dem ionischen Hydrid $[\text{HRe(CO)}_4\text{PR}_2\text{O}]^-$ zu den farblosen, thermisch relativ stabilen, im Hochvakuum sublimierbaren Hydridokomplexen $\text{HRe(CO)}_4\text{PR}_2\text{OCH}_2\text{XCH}_3$, welche sich in allen gängigen organischen Solventien lösen (Gl. 5).



Mit CCl_4 lässt sich der Wasserstoff bekanntlich leicht durch Chlor austauschen (Gl. 6).



Bei der Spaltung der Re—Re-Bindung in $[(\text{OC})_4\text{RePR}_2\text{O}]_2^{2-}$ ist unter den für die Bildung der Rhenacycloalkane notwendigen Reaktionsbedingungen allgemein auch die thermische Zersetzung von Alkandiylobis(trifluormethansulfonaten) nicht auszuschliessen. Bewiesen werden konnte dies am Beispiel der Umsetzung von $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{ReP}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2$ mit $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Y})_2$, bei dem eine β -H-Übertragung nicht möglich ist. Neben dem in relativ guter Ausbeute anfallenden Heterocyclus $(\text{OC})_4\text{ReP}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ [21] entsteht in geringen Mengen auch der Hydridokomplex $\text{HRe(CO)}_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Ein einheitliches Fragmentierungsschema weisen die Massenspektren der sechsgliedrigen Heterocyclen $(\text{OC})_4\text{RePR}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ auf (vgl. Fig. 1). Vom Molekülpeak ausgehend beobachtet man sukzessive Eliminierung der CO-Liganden und der Kohlenstoff-Kette. Metall—Phosphor-Bindungen werden erst dann gelöst, wenn alle CO-Reste abgespalten sind [32]. Bei dem nur wenig flüchtigen Insertionsprodukt $(\text{OC})_4\text{ReP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$ erhält man den Molekülpeak nur durch ein Felddesorptionsspektrum.

Im 5μ -Bereich sind die IR-Spektren der Metallacyclen durch je vier scharfe

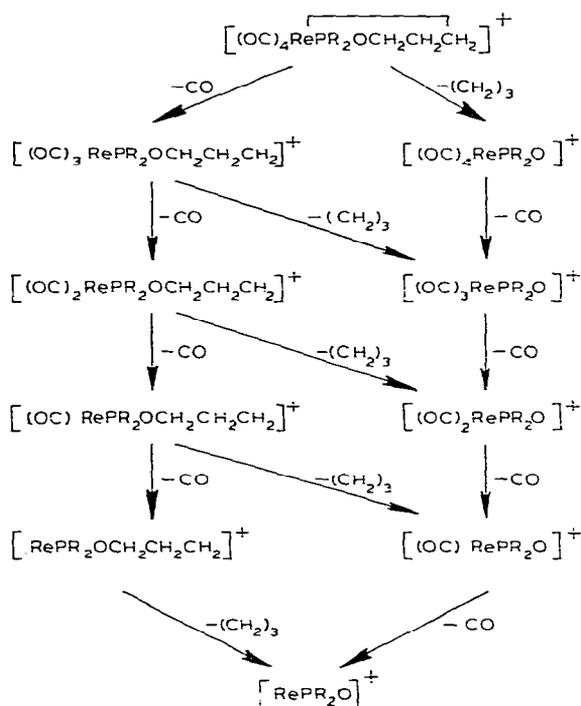


Fig. 1. Fragmentierungsschema der Rhenacyclohexane $(OC)_4RePR_2OCH_2CH_2CH_2$ ($R = CH_3, C_6H_5$). Temperatur der Ionenquelle $200^\circ C$; Elektronenenergie $70 eV$.

CO-Banden gekennzeichnet, wobei diejenigen des Insertionsprodukts erwartungsgemäss nach höheren Wellenzahlen verschoben sind. Für das Vorliegen von P—O—C-Bindungen sprechen intensive Absorptionen zwischen 1020 und 1040 cm^{-1} . Die antisymmetrische und symmetrische SO_2 -Valenzschwingung im Spektrum von $(OC)_4ReP(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_2SO_2$ liegen im für Sulfinato-S-Komplexe typischen Bereich [33].

TABELLE 1

1H -NMR-SPEKTREN (IN C_6D_6 , INT. STANDARD TMS) DER RHENACYCLOHEXANE $(OC)_4RePR_2OCH_2CH_2CH_2$ ($R = CH_3, C_6H_5$) UND DES INSERTIONSPRODUKTS $(OC)_4RePR_2OCH_2CH_2CH_2SO_2$

Verbindung	Chemische Verschiebung (ppm)		Kopplungskonstanten J (Hz)	
$(OC)_4ReP(CH_3)_2OCH_2CH_2CH_2$	3.51 (d,t)	$POCH_2CH_2$	$^3J(HP)$ 15.8	$^3J(HH)$ 4.9
	1.97 (m)	$CH_2CH_2CH_2$		
	1.29 (d)	$P(CH_3)_2$	$^2J(HP)$ 7.1	
	0.91 (t,d)	$PRECH_2CH_2$	$^3J(HH)$ 6.2	$^3J(HP)$ 4.1
$(OC)_4ReP(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_2$	3.81 (d,t)	$POCH_2CH_2$	$^3J(HP)$ 16.0	$^3J(HH)$ 4.6
	2.06 (m)	$CH_2CH_2CH_2$		
	1.10 (t,d)	$PRECH_2CH_2$	$^3J(HH)$ 6.4	$^3J(HP)$ 3.4
$(OC)_4ReP(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_2SO_2$	3.75 (d,t)	$POCH_2CH_2$	$^3J(HP)$ 15.4	$^3J(HH)$ 5.4
	3.11 (t,d)	$PRESCH_2CH_2$	$^3J(HH)$ 6.3	$^4J(HP)$ 1.3
	1.93 (m)	$CH_2CH_2CH_2$		

Durch Kopplung mit ^{31}P sind die ^1H -NMR-Signale der metall- und sauerstoffbenachbarten CH_2 -Protonen in den Rhenacyclohexanen $(\text{OC})_4\text{RePR}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ zusätzlich aufgespalten (vgl. Tab. 1). Im Insertionsprodukt ist das Signal der ursprünglich metallbenachbarten Methylenprotonen deutlich nach tiefem Feld verschoben. Hier lässt sich eine Kopplung über vier Bindungen hinweg ($\text{H}-\text{C}-\text{S}-\text{Re}-\text{P}$) beobachten [21,34].

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Metallacyclen und Isolierung der Hydridokomplexe erfolgte unter strengstem Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einer sorgfältig gereinigten Argonatmosphäre. Als hochwirksamer Absorber für die Reinigung des Schutzgases wurde eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel verwendet [35]. Alle anderen Arbeitsschritte sind in einer gereinigten N_2 -Atmosphäre durchgeführt worden. Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet (vor jedem Reaktionsschritt frisch destilliert) und N_2 -gesättigt.

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Rhenacyclohexane

$(\text{OC})_4\text{RePR}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ($R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$)

Die für die Darstellung der Heterocyclen notwendigen dimeren Anionen $\text{Na}_2\text{-}[(\text{OC})_4\text{RePR}_2\text{O}]_2$ erhält man durch Reduktion von $(\text{OC})_4\text{BrRePR}_2\text{OH}$ gemäss Lit. 22. Eine Lösung von ca. 1.1 mmol $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{RePR}_2\text{O}]_2$ in 50 ml Dimethoxyethan (DME) tropft man bei -10°C ($R = \text{CH}_3$) bzw. 20°C ($R = \text{C}_6\text{H}_5$) zu einer solchen aus ca. 1 mmol $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{Y})_2$ ($\text{Y} = \text{F}_3\text{CSO}_2\text{O}$) und 2 mmol K_2CO_3 in 20 ml DME. Anschliessend erwärmt man 7 h auf 50°C ($R = \text{CH}_3$) bzw. 70°C ($R = \text{C}_6\text{H}_5$). Nach Filtration (D4) wird das Solvens im Hochvakuum entfernt. Die Rhenacyclen (1. Fraktion) und Hydridokomplexe (2. Fraktion) werden säulenchromatographisch getrennt (L 0.3 m, ϕ 25 mm, Kieselgel, Akt. III, Elutionsmittel: n-Hexan). Abschliessende Reinigung der Metallacyclen erfolgt durch Destillation ($R = \text{CH}_3, 20^\circ\text{C}, 1.3 \times 10^{-5}$ bar) bzw. Umkristallisation aus n-Hexan ($R = \text{C}_6\text{H}_5$).

(1) 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-dimethyl-1-oxa-2-phospha-3-rhenacyclohexan.

Einwaage 862 mg (1.08 mmol) $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{ReP}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2$, 330 mg (0.97 mmol) $(\text{F}_3\text{CSO}_2\text{OCH}_2)_2\text{CH}_2$ und 276 mg (2 mmol) K_2CO_3 . Ausbeute 36 mg (8%). Schmp. 9°C (aus n-Hexan). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C}-\text{O})$ (n-Hexan): 2078m, 1999st, 1981sst, 1943st; $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{C})$ (Film): 1024m. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (THF): δ 109.9 ppm. (Gef.: C, 25.71; H, 2.76; Re, 44.39; Molmasse massenspektrometr., 418 (bez. auf ^{187}Re). $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5\text{PRe}$ ber.: C, 25.88; H, 2.88; Re, 44.63%; Molmasse, 417.2).

(2) 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-rhenacyclohexan.

Einwaage 1226 mg (1.17 mmol) $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{ReP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_2$, 360 mg (1.06 mmol) $(\text{F}_3\text{CSO}_2\text{OCH}_2)_2\text{CH}_2$ und 276 mg (2 mmol) K_2CO_3 . Ausbeute 89 mg (14%). Schmp. 110°C (aus n-Hexan). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C}-\text{O})$ (n-Hexan): 2081m, 2000st, 1983sst, 1946st; $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{C})$ (KBr): 1021m. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (THF): δ 107.8 ppm. (Gef.: C, 42.37; H, 2.97; Re, 34.67; Molmasse massenspektrometr., 542 (bez. auf ^{187}Re). $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{PRe}$ ber.: C, 42.13; H, 2.96; Re, 34.41%; Molmasse, 541.2).

Darstellung des Insertionsprodukts $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_2SO_2}$

3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-rhena-4 λ^6 -thiacycloheptan(S,S-dioxid). Man lässt bei -40°C auf 85 mg (0.16 mmol) $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_2}$ 1 h 10 ml flüssiges SO_2 einwirken. Nach dem Verdampfen von SO_2 wird das hellgelbe Rohprodukt säulenchromatographisch (L 0.1 m, ϕ 25 mm, Kieselgel, Akt. 0, Elutionsmittel: Chloroform, anschliessend Ethanol) behandelt. Die aus der Ethanolfraktion erhaltene analysenreine Verbindung $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_2SO_2}$ wird zur abschliessenden Reinigung aus $CHCl_3/n$ -Heptan (1/3) umkristallisiert. Schmp. 116°C . Ausbeute 88 mg (91%). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C—O})$ (CCl_4/n -Hexan): 2115st, 2047st, 2020sst, 1988st; $\nu_{\text{as}}(\text{P—O—C})$ (KBr): 1024m; $\nu_{\text{as}}(SO_2)$ (KBr): 1175m, $\nu_s(SO_2)$: 1044m. (Gef.: C, 37.41; H, 2.37; S, 5.67; Re, 31.03; Molmasse massenspektrometr., 606 (bez. auf ^{187}Re). $C_{19}H_{10}O_7\text{PREs}$ ber.: C, 37.67; H, 2.64; S, 5.28; Re, 30.76%; Molmasse, 605.2).

Versuche zur Darstellung der Rhenacycloheptane $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$ ($R = CH_3, C_6H_5$)

Eine Lösung von ca. 1.2 mmol $Na_2[(OC)_4\overline{RePR_2O}]_2$ in 50 ml DME tropft man bei -10°C ($R = CH_3$) bzw. 20°C ($R = C_6H_5$) zu einer solchen von ca. 1.1 mmol $(CH_2CH_2Y)_2$ ($Y = F_3CSO_2O$) und 2 mmol K_2CO_3 in 20 ml DME. Anschliessend erwärmt man 8 h auf 60° ($R = CH_3$) bzw. 80°C ($R = C_6H_5$). Nach Filtration (D4) wird das Lösungsmittel im Hochvakuum bei 0°C entfernt und der gelbe, ölige Rückstand mit n-Hexan aufgenommen. Aus der n-Hexan-Phase fällt nach Abziehen des Lösungsmittels ein gelbliches Öl an, das sich massenspektroskopisch als ein Gemisch aus $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$ und den Zersetzungsprodukten $CH_3\text{Re}(\text{CO})_4\overline{PR_2OCH_3}$, $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_2}$, $\text{HRe}(\text{CO})_4\overline{PR_2OCH_3}$ sowie $\text{HRe}(\text{CO})_4\overline{PR_2OCH_2CH_2CH_2CH_3}$ erweist. Während das ringverengte Rhenacyclohexan $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_2}$ bei langsamer Zersetzung nach einigen Tagen aus einer konzentrierten n-Hexanlösung kristallisiert, wird die Reinigung der Methyl- und Hydridokomplexe säulenchromatographisch (L 0.4 m, ϕ 25 mm, Kieselgel, Akt. II, Elutionsmittel: n-Hexan) durchgeführt.

Nachweis der Rhenacycloheptane $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$ ($R = CH_3, C_6H_5$) und ihrer Zersetzungsprodukte

(a) *3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-dimethyl-1-oxa-2-phospha-3-rhenacycloheptan*. MS (70 eV): $m/e = 404$ ($M - \text{CO}$); 376 ($M - 2 \text{CO}$); 348 ($M - 3 \text{CO}$); 320 ($M - 4 \text{CO}$); 292 ($M - 4 \text{CO} - 2 \text{CH}_2$); 278 ($M - 4 \text{CO} - 3 \text{CH}_2$); 264 ($M - 4 \text{CO} - 4 \text{CH}_2$). (Gef.: Molmasse massenspektrometr., 432 (bez. auf ^{187}Re). $C_{10}H_{12}O_5\text{PRE}$ ber.: Molmasse 431.2).

(b) *Tetracarbonyl(methyl)methoxydimethylphosphanrhenium*. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 0.04 (d, J 7.9 Hz; PRECH_3); 1.65 (d, J 8.0 Hz; $\text{P}(\text{CH}_3)_2$); 3.37 (d, J 13.1 Hz; POCH_3). Lit. [22] ($CDCl_3$): -0.48 (9.2); 1.61 (8.8); 3.51 (12.9). (Gef.: Molmasse massenspektrometr., 406 (bez. auf ^{187}Re). $C_8H_{12}O_5\text{PRE}$ ber.: Molmasse, 405.2).

(c) *Tetracarbonyl(hydrido)methoxydimethylphosphanrhenium*. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ -5.63 (d, J 25.9 Hz; PREH); 1.38 (d, J 7.3 Hz; $\text{P}(\text{CH}_3)_2$); 2.91 (d, J 13.2 Hz; POCH_3). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C—O})$ (n-Hexan): 2084m, 2000st, 1980sst, 1968st-sst. (Gef.: C, 20.95; H, 2.37; Molmasse massenspektrometr., 392 (bez. auf ^{187}Re). $C_7H_{10}O_5\text{PRE}$ ber.: C, 21.49; H, 2.57%; Molmasse, 391.2).

(d) *3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-rhenacycloheptan*. MS (70 eV): $m/e = 528$ ($M - \text{CO}$); 500 ($M - 2 \text{ CO}$); 472 ($M - 3 \text{ CO}$); 444 ($M - 4 \text{ CO}$); 416 ($M - 4 \text{ CO} - 2 \text{ CH}_2$); 402 ($M - 4 \text{ CO} - 3 \text{ CH}_2$); 388 ($M - 4 \text{ CO} - 4 \text{ CH}_2$). (Gef.: Molmasse massenspektrometr., 556 (bez. auf ^{187}Re). $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{PRe}$ ber.: Molmasse, 555.2).

(e) *Tetracarbonyl(methyl)methoxydiphenylphosphanrhenium*. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta -0.04$ (d, J 7.6 Hz; PReCH_3); 2.94 (d, J 12.9 Hz; POCH_3) Lit. [22] (CDCl_3): -0.45 (7.6); 3.37 (12.6). (Gef.: Molmasse massenspektrometr., 530 (bez. auf ^{187}Re). $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{PRe}$ ber.: Molmasse, 529.2).

(f) *3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-rhenacyclohexan*. MS (70 eV): $m/e = 514$ ($M - \text{CO}$); 500 ($M - (\text{CH}_2)_3$); 486 ($M - 2 \text{ CO}$); 472 ($M - \text{CO} - (\text{CH}_2)_3$); 458 ($M - 3 \text{ CO}$); 444 ($M - 2 \text{ CO} - (\text{CH}_2)_3$); 430 ($M - 4 \text{ CO}$); 416 ($M - 3 \text{ CO} - (\text{CH}_2)_3$); 388 ($M - 4 \text{ CO} - (\text{CH}_2)_3$). (Gef.: Molmasse massenspektrometr., 542 (bez. auf ^{187}Re). $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{PRe}$ ber.: Molmasse, 541.2).

(g) *Tetracarbonyl(hydrido)methoxydiphenylphosphanrhenium*. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta -5.01$ (d, J 23.9 Hz; PReH); 3.16 (d, J 13.7 Hz; POCH_3). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C-O})$ (n-Hexan): 2086m, 2002st, 1984sst, 1970st-sst. (Gef.: C, 39.70; H, 2.45; Molmasse massenspektrometr., 516 (bez. auf ^{187}Re). $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{PRe}$ ber.: C, 39.63; H, 2.72%; Molmasse, 515.2).

Nachweis der ionischen Nebenprodukte $\text{Na}[\text{HRe}(\text{CO})_4\text{PR}_2\text{O}]$ ($R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$)

Eine Lösung von ca. 1 mmol $\text{Na}_2\{(\text{OC})_4\text{RePR}_2\text{O}\}_2$ in 50 ml DME wird bei 0°C ($R = \text{CH}_3$) bzw. 20°C ($R = \text{C}_6\text{H}_5$) zu einer solchen von ca. 0.9 mmol $\text{X}(\text{CH}_2\text{Y})_2$ in 20 ml DME getropft. Nach 5 h Röhren wird die Lösung von unlöslichen Bestandteilen abgetrennt (D4) und das Solvens im Hochvakuum abgezogen. Den Rückstand wäscht man gründlich mit Toluol, wobei das analysenreine Salz $[\text{HRe}(\text{CO})_4\text{PR}_2\text{O}]\text{Na}$ erhalten wird.

(a) *Natrium-tetracarbonyl(hydrido)dimethylphosphinitorhenat(+I)*. $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_6): $\delta -5.79$ (d, J 22.9 Hz; PReH); 1.66 (d, J 8.3 Hz; $\text{P}(\text{CH}_3)_2$). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C-O})$ (DME): 2063m, 1957sst, 1932st. (Gef.: C, 18.17; H, 2.06. $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5\text{NaPRe}$ ber.: C, 18.03; H, 1.75%; Molmasse, 399.2).

(b) *Natrium-tetracarbonyl(hydrido)diphenylphosphinitorhenat(+I)*. $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_6): $\delta -5.69$ (d, J 23.7 Hz; PReH). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C-O})$ (DME): 2065m, 1963sst, 1932st. (Gef.: C, 36.80; H, 1.76. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NaPRe}$ ber.: C, 36.70; H, 2.10%; Molmasse, 523.2).

Nachweise der Hydridokomplexe $\text{HRe}(\text{CO})_4\text{PR}_2\text{OCH}_2\text{XCH}_3$ ($R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$); $X = \text{CH}_2, \text{CH}_2\text{CH}_2$) sowie $\text{HRe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Bei der säulenchromatographischen Reinigung der Rhenacycloalkane (vgl. Lit. [21] und entspr. Vorschriften) fallen die Hydridokomplexe $\text{HRe}(\text{CO})_4\text{PR}_2\text{OCH}_2\text{XCH}_3$ ($R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $X = \text{CH}_2, \text{CH}_2\text{CH}_2$) bzw. $\text{HRe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ als Nebenprodukte an.

(a) *Tetracarbonyl(hydrido)dimethylpropylphosphinitrhenium*. Einwaage 862 mg (1.08 mmol) $\text{Na}_2\{(\text{OC})_4\text{ReP}(\text{CH}_3)_2\text{O}\}_2$, 330 mg (0.97 mmol) $(\text{F}_3\text{CSO}_3\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ und 276 mg (2 mmol) K_2CO_3 . Ausbeute 95 mg (21%). Schmp. $\approx 0^\circ\text{C}$ (nach Sublimation). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C-O})$ (n-Hexan): 2080m, 2000st, 1980sst, 1969st-sst. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta -5.54$ (d, J 26.0 Hz; PReH); 0.72 (t,

J 6.9 Hz; CH_2CH_3); 1.36 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.38 (d, J 7.2 Hz; $\text{P}(\text{CH}_3)_2$); 3.26 (d, t, J 6.5 Hz; POCH_2 ; J 6.3 Hz; OCH_2CH_2). (Gef.: C, 25.67; H, 2.96; Re, 44.08; Molmasse massenspektrometr., 420 (bez. auf ^{187}Re). $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5\text{PRe}$ ber.: C, 25.76; H, 3.34; Re, 44.42%; Molmasse, 419.2).

(b) *Tetracarbonyl(hydrido)diphenylpropylphosphinitrhenium*. Einwaage 1226 mg (1.17 mmol) $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{ReP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_2$, 360 mg (1.06 mmol) $(\text{F}_3\text{CSO}_3\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ und 276 mg (2 mmol) K_2CO_3 . Ausbeute 102 mg (16%). Schmp. 46°C (aus n-Hexan). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C}-\text{O})$ (n-Hexan): 2086m, 2001st, 1984sst, 1969st-sst. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ -4.96 (d, J 24.2 Hz; PReH); 0.77 (t, J 7.6 Hz; CH_2CH_3); 1.49 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3.57 (d, t, J 6.4 Hz; POCH_2 ; J 6.4 Hz; OCH_2CH_2). (Gef.: C, 41.65; H, 3.13; Re, 34.21; Molmasse massenspektrometr., 544 (bez. auf ^{187}Re). $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{PRe}$ ber.: C, 41.97; H, 3.31; Re, 34.28%; Molmasse, 543.2).

(c) *Tetracarbonyl(hydrido)(n-butyl)dimethylphosphinitrhenium*. Einwaage 892 mg (1.12 mmol) $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{ReP}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2$, 354 mg (1.0 mmol) $(\text{F}_3\text{CSO}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ und 276 mg (2 mmol) K_2CO_3 . Ausbeute 131 mg (27%). Schmp. $\approx 10^\circ\text{C}$ (nach Sublimation). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C}-\text{O})$ (n-Hexan): 2083m, 2000st, 1978sst, 1968st-sst. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ -5.50 (d, J 25.8 Hz; PReH); 0.78 (t, J 6.6 Hz; CH_2CH_3); 1.22 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.34 (d, J 7.4 Hz; $\text{P}(\text{CH}_3)_2$); 3.31 (d, t, J 6.8 Hz; POCH_2 ; J 6.6 Hz; OCH_2CH_2). (Gef.: C, 27.42; H, 3.78; Molmasse massenspektrometr., 434 (bez. auf ^{187}Re). $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{PRe}$ ber.: C, 27.70; H, 3.69%; Molmasse, 433.2).

(d) *Tetracarbonyl(hydrido)(n-butyl)diphenylphosphinitrhenium*. Einwaage 1337 mg (1.28 mmol) $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{ReP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_2$, 407 mg (1.15 mmol) $(\text{F}_3\text{CSO}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ und 276 mg (2 mmol) K_2CO_3 . Ausbeute 114 mg (16%). Schmp. 30°C (aus n-Hexan). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C}-\text{O})$ (n-Hexan): 2086m, 2002st, 1984sst, 1970st-sst. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ -4.91 (d, J 22.9 Hz; PReH); 0.76 (t, J 6.5 Hz; CH_2CH_3); 1.38 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3.64 (d, t, J 6.5 Hz; POCH_2 ; J 6.5 Hz; OCH_2CH_2). (Gef. C, 42.89, H, 2.77; Re, 33.69; Molmasse massenspektrometr., 558 (bez. auf ^{187}Re). $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{PRe}$ ber.: C, 43.07; H 3.59; Re, 33.42%. Molmasse, 557.2).

(e) *Tetracarbonyl(hydrido)dimethyl-2,2'-dimethylpropylphosphinitrhenium*. Einwaage 1043 mg (1.31 mmol) $\text{Na}_2[(\text{OC})_4\text{ReP}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2$, 434 mg (1.18 mmol) $(\text{F}_3\text{CSO}_3\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ und 276 mg (2 mmol) K_2CO_3 . Ausbeute 47 mg (8%). Schmp. 0°C (nach Sublimation). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C}-\text{O})$ (n-Hexan): 2083m, 2001st, 1984sst, 1970st-sst. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ -5.51 (d, J 22.1 Hz; PReH); 0.77 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 1.40 (d, J 7.8 Hz; $\text{P}(\text{CH}_3)_2$); 3.03 (d, J 6.8 Hz; POCH_2). (Gef.: C, 30.26; H, 3.97; Molmasse massenspektrometr. 448 (bez. auf ^{187}Re). $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{PRe}$ ber.: C, 29.52; H, 4.03%; Molmasse 447.2).

Derivatisierung der Hydridokomplexe durch Austausch von H gegen Cl

Auf ca. 0.3 mmol $\text{HRe}(\text{CO})_4\text{PR}_2\text{OCH}_2\text{XCH}_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{X} = \text{CH}_2, \text{CH}_2\text{CH}_2$) bzw. $\text{HRe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ lässt man bei 20°C 1 h 10 ml CCl_4 einwirken. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum erhält man die analysenreinen Verbindungen $\text{ClRe}(\text{CO})_4\text{PR}_2\text{OCH}_2\text{XCH}_3$ bzw. $\text{ClRe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

(a) *Tetracarbonyl(chloro)dimethylpropylphosphinitrhenium*. Einwaage 176 mg (0.42 mmol) $\text{HRe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Ausbeute 185 mg (97%).

Schmp. $\approx 30^\circ\text{C}$ (nach Sublimation). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C—O})$ (n-Hexan): 2111m, 2025st, 2008sst, 1949st-sst. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 0.76 (t, J 5.3 Hz; CH_2CH_3); 1.29 (d, J 8.0 Hz; $\text{P}(\text{CH}_3)_2$); 1.44 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3.17 (d, t, J 6.7 Hz; POCH_2 ; J 6.5 Hz; OCH_2CH_2). (Gef.: C, 23.71; H, 2.81; Cl, 7.63; Re, 41.39; Molmasse massenspektrometr., 456 (bez. auf ^{187}Re und ^{37}Cl). $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_5\text{ClPRe}$ ber.: C, 23.83; H, 2.87; Cl, 7.80; Re, 41.04%; Molmasse, 453.7).

(b) *Tetracarbonyl(chloro)diphenylpropylphosphinitrhenium*. Einwaage 185 mg (0.34 mmol) $\text{HRe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Ausbeute 191 mg (97%). Schmp. 91°C (aus n-Hexan). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C—O})$ (n-Hexan): 2110m, 2028st, 2006sst, 1950st-sst. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 0.71 (t, J 7.6 Hz; CH_2CH_3); 1.46 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3.57 (d, t, J 6.4 Hz; POCH_2 ; J 6.4 Hz; OCH_2CH_2). (Gef.: C, 39.68; H, 2.76; Cl, 6.39; Re, 32.14; Molmasse massenspektrometr., 580 (bez. auf ^{187}Re und ^{37}Cl). $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{ClPRe}$ ber.: C, 39.47; H, 2.94; Cl, 6.13; Re, 32.23%; Molmasse, 577.7).

(c) *Tetracarbonyl(chloro)(n-butyl)dimethylphosphinitrhenium*. Einwaage 121 mg (0.28 mmol) $\text{HRe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Ausbeute 126 mg (96%). Schmp. $\approx 20^\circ\text{C}$ (nach Sublimation). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C—O})$ (n-Hexan): 2107m, 2024st, 2004sst, 1949st-sst. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 0.74 (t, J 6.5 Hz; CH_2CH_3); 1.24 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.38 (d, J 7.6 Hz; $\text{P}(\text{CH}_3)_2$); 3.24 (d, t, J 6.6 Hz; POCH_2 ; J 6.5 Hz; OCH_2CH_2). (Gef.: C, 25.35; H, 3.07; Cl, 7.31; Molmasse massenspektrometr., 470 (bez. auf ^{187}Re und ^{37}Cl). $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{ClPRe}$ ber.: C, 25.66; H, 3.21; Cl, 7.58%; Molmasse, 467.7).

(d) *Tetracarbonyl(chloro)(n-butyl)diphenylphosphinitrhenium*. Einwaage 201 mg (0.36 mmol) $\text{HRe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Ausbeute 205 mg (96%). Schmp. 82°C (aus n-Hexan). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C—O})$ (n-Hexan): 2110m, 2028st, 2008sst, 1950st-sst. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 0.71 (t, J 6.6 Hz; CH_2CH_3); 1.42 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3.57 (d, t, J 6.3 Hz; POCH_2 ; J 6.1 Hz; OCH_2CH_2). (Gef.: C, 40.34; H, 3.09; Cl, 5.76; Re, 31.72; Molmasse massenspektrometr., 594 (bez. auf ^{187}Re und ^{37}Cl). $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{ClPRe}$ ber.: C, 40.56; H, 3.21; Cl, 5.99; Re, 31.47%; Molmasse, 591.7).

(e) *Tetracarbonyl(chloro)dimethyl-2,2'-dimethylpropylphosphinitrhenium*. Einwaage 94 mg (0.21 mmol) $\text{HRe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$. Ausbeute 97 mg (96%). Schmp. 63°C (aus n-Hexan). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C—O})$ (n-Hexan): 2108m, 2025st, 2005sst, 1948st-sst. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 0.73 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.40 (d, J 7.6 Hz; $\text{P}(\text{CH}_3)_2$); 2.92 (d, J 6.1 Hz; POCH_2). (Gef.: C, 27.07; H, 3.51; Cl, 7.67; Molmasse massenspektrometr., 484 (bez. auf ^{187}Re und ^{37}Cl). $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{ClPRe}$ ber.: C, 27.41; H, 3.74; Cl, 7.36%; Molmasse, 481.7).

IR-, NMR-, Massenspektren und Mikroelementaranalysen

IR-Spektren: Beckman IR 12 Gitterspektrometer und FT-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 113c. ^1H (int. Standard TMS)- und ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (ext. Standard 85 proz. Phosphorsäure/ D_2O ; Messfrequenz 32.39 MHz)-NMR-Spektren: WP 80 der Fa. Bruker. Massenspektren: Varian MAT 711 A (Elektronenenergie 70 eV). Mikroelementaranalysen: Carlo Erba, Modell 1104.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Ausserdem sind wir der BASF Aktiengesellschaft und der DEGUSSA für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, P. Martinelli, M. Benetti und S. Pucci, *J. Organometal. Chem.*, **165** (1979) 253.
- 2 N. Calderon, J.R. Lawrence und E.A. Ofstead, *Advan. Organometal. Chem.*, **17** (1979) 61.
- 3 C.P. Casey und H.E. Tuinstra, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 2270.
- 4 A.R. Fraser, P.H. Bird, S.A. Bezman, J.R. Sharpley, R. White und J.A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 597.
- 5 M.J. Doyle, J. McMeeking und P. Binger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 376.
- 6 L. Cassar, P. Eaton und J. Halpern, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 3515.
- 7 R.H. Grubbs und A. Miyashita, *J. Organometal. Chem.*, **161** (1978) 371.
- 8 S.J. McLain, C.D. Wood und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101** (1979) 4558.
- 9 J.D. Fellmann, G.A. Rupprecht und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101** (1979) 5099.
- 10 R.H. Grubbs und A. Miyashita, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 7416.
- 11 B. Bogdanovic, *Advan. Organometal. Chem.*, **17** (1979) 105.
- 12 J.X. McDermott, J.F. White und G.M. Whitesides, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 4451.
- 13 P.J. Davidson, M.F. Lappert und R. Pearce, *Chem. Rev.*, **76** (1976) 219.
- 14 P.W. Hall, R.J. Puddephat, K.R. Seddon und C.F.H. Tipper, *J. Organometal. Chem.*, **81** (1974) 423.
- 15 R.H. Grubbs, A. Miyashita, M.M. Liu und P.L. Burk, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 3863.
- 16 R.H. Grubbs und A. Miyashita, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 7418.
- 17 J.X. McDermott, J.F. White und G.M. Whitesides, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 6521.
- 18 J.X. McDermott und G.M. Whitesides, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 947; J.X. McDermott, M.E. Wilson und G.M. Whitesides, *ibid.*, **98** (1976) 6529.
- 19 S.J. McLain und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 1315; S.J. McLain, J. Sancho und R.R. Schrock, *ibid.*, **101** (1979) 5451.
- 20 R.H. Grubbs, A. Miyashita, M. Liu und P. Burk, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 2418.
- 21 E. Lindner und G. von Au, *Z. Naturforsch. B*, im Erscheinen.
- 22 E. Lindner, G. von Au und H.-J. Eberle, *Z. Naturforsch. B*, **33** (1978) 1296.
- 23 E. Lindner und S. Hoehne, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 24 E. Lindner und H.-J. Eberle, *Angew. Chem.*, **92** (1980) 70; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **19** (1980) 73.
- 25 D.W.H. Rankin und A. Robertson, *J. Organometal. Chem.*, **105** (1976) 331.
- 26 E. Lindner, H.-J. Eberle und S. Hoehne, *Angew. Chem.*, im Erscheinen. *Angew. Chem. Int. Ed.*, im Erscheinen; *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 27 P. Diversi, G. Ingrosso und A. Lucherini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 52.
- 28 E. Lindner und G. von Au, *Angew. Chem.*, im Erscheinen; *Angew. Chem. Int. Ed.*, im Erscheinen.
- 29 C.D. Beard, K. Baum und V. Grakauskas, *J. Org. Chem.*, **38** (1973) 3673.
- 30 E. Lindner und B. Schilling, *Chem. Ber.*, **110** (1977) 3889.
- 31 M. Hanack, persönliche Mitteilung.
- 32 J. Müller, *Angew. Chem.*, **84** (1972) 725; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **11** (1972) 653.
- 33 G. Vitzthum und E. Lindner, *Angew. Chem.*, **83** (1971) 315; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **10** (1971) 315.
- 34 E. Lindner und H.-J. Eberle, *J. Organometal. Chem.*, **191** (1980) 143.
- 35 H.L. Krauss, *Nachr. Chem. Techn.*, **16** (1968) 260.