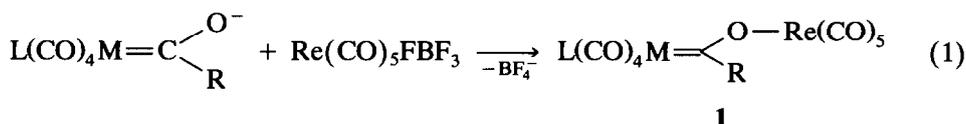


plexen mit metallorganischen Lewis-Säuren Acyl- bzw. Organyl(oxy)carben-verbrückte heterometallische Verbindungen aufbauen lassen [6].

Die ersten Komplexe mit der Brücke $M=C(R)O-M'$ wurden von Fischer und Mitarbeiter erhalten [6a]. Im folgenden berichten wir über neue Beispiele [7].

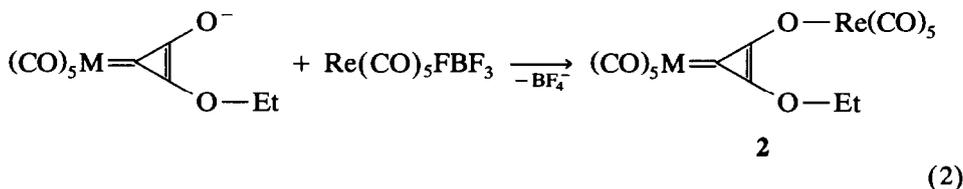
Acyl-verbrückte bzw. Metalloxy-carben-Komplexe sind auch durch Addition von Nucleophilen an CO-Liganden [8], durch Oxidation von Acylmetallaten [9], durch Insertions-Reaktionen bzw. Alkylgruppen-Wanderung [10] sowie durch Alkylierung von mehrkernigen Carbonylmetallaten [8b] zugänglich. Zahlreiche metallacyclische Metalloxy-carben-Komplexe wurden aus Olefin-Verbindungen von Titan, Zirkon und Hafnium und Metallcarbonylen synthetisiert [11]. Eine interessante Methode zur Darstellung von Acyl-verbrückten Komplexen ist die Umsetzung von Metall- β -Diketonen mit Metallkationen [12] oder mit metallorganischen Lewis-Säuren [13]. Solche Komplexe haben wir auch durch Decarbonylierung von Acylpenta-carbonylrhenium-Verbindungen $RCORE(CO)_5$ (mit sperrigen Resten R) erhalten [14], eine Reaktion, die den Mechanismus der Decarbonylierung beweist.

Durch Umsetzung von Pentacarbonyltetrafluoroboratorhenium mit den anionischen Acylcarbonylmetallaten [2,15] von Chrom und Wolfram entstehen die Komplexe **1** unter milden Bedingungen und mit z.T. guten Ausbeuten.



| | M | R | L |
|-----------|----|----|------------------|
| 1a | Cr | Ph | CO |
| 1b | W | Ph | CO |
| 1c | W | Fc | CO |
| 1d | W | Me | PPh ₃ |
| 1e | W | Ph | PPh ₃ |

Hegedus *et al.* [16] berichteten vor kurzem über neuartige Dialkoxycyclopropylen-Komplexe durch Reaktion der Hexacarbonyle von Cr, Mo und W mit dem Anion von Ethoxyacetylen und nachfolgende Alkylierung mit Meerwein-Salz. Der Einsatz von $Re(CO)_5^+$ anstelle der Trialkyloxoniumsalze führt zu den Komplexen **2**.



- (**2a**, M = Cr;
2b, M = Mo;
2c, M = W)

Die IR-Spektren von **1** und **2** zeigen im $\nu(CO)$ -Bereich zahlreiche Absorptionen. Auffällig ist die hohe Lage der A_1 -Banden der $Re(CO)_5$ -Gruppe bei 2140–2160

Tabelle 1

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\times 10^{-1}$) (pm^2) von **2a**; äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

| Atom | x | y | z | U |
|-------|-----------|----------|----------|--------|
| Re | 4466(1) | 2481(1) | 6123(1) | 39(1) |
| Cr | 8473(2) | 6927(1) | 7823(1) | 45(1) |
| C(1) | 7301(10) | 5097(8) | 7663(6) | 46(2) |
| C(2) | 6892(11) | 3748(8) | 7921(6) | 54(3) |
| C(3) | 6446(9) | 4344(7) | 7095(5) | 43(2) |
| C(4) | 7783(17) | 2714(11) | 9357(8) | 88(5) |
| C(5) | 7677(23) | 1378(14) | 9926(10) | 135(8) |
| O(1) | 6936(10) | 2606(6) | 8545(5) | 79(3) |
| O(2) | 5794(7) | 4324(5) | 6329(4) | 48(2) |
| C(6) | 2159(11) | 3605(9) | 5957(7) | 56(3) |
| O(6) | 871(9) | 4242(8) | 5876(6) | 89(3) |
| C(7) | 3354(12) | 2062(9) | 7535(7) | 63(3) |
| O(7) | 2790(11) | 1744(8) | 8334(5) | 94(3) |
| C(8) | 6849(11) | 1417(8) | 6289(6) | 54(3) |
| O(8) | 8177(9) | 869(7) | 6382(6) | 84(3) |
| C(9) | 3306(11) | 860(8) | 5883(6) | 51(3) |
| O(9) | 2606(9) | -83(6) | 5696(5) | 74(3) |
| C(10) | 5568(12) | 2902(8) | 4709(7) | 57(3) |
| O(10) | 6165(11) | 3101(7) | 3911(5) | 81(3) |
| C(11) | 6166(12) | 7871(10) | 7753(8) | 69(4) |
| O(11) | 4858(10) | 8497(8) | 7639(7) | 97(4) |
| C(12) | 9634(11) | 8575(9) | 7906(6) | 58(3) |
| O(12) | 10316(10) | 9586(7) | 7954(6) | 89(3) |
| C(13) | 9167(12) | 7284(8) | 6463(7) | 54(3) |
| O(13) | 9557(11) | 7528(8) | 5638(5) | 85(3) |
| C(14) | 7677(15) | 6565(10) | 9162(7) | 72(4) |
| O(14) | 7240(15) | 6298(10) | 9980(6) | 123(5) |
| C(15) | 10721(12) | 5922(9) | 7912(6) | 61(3) |
| O(15) | 12039(10) | 5294(9) | 7997(6) | 100(3) |

cm^{-1} . Der Vergleich der $\nu(\text{CO})$ -Banden von **1d-f** mit *cis*- $\text{Ph}_3\text{P}(\text{OC})_4\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})\text{-Me}$ [15a] legt auch hier eine *cis*-Stellung der Phosphan- und Carben-Liganden nahe.

Tabelle 2

Wichtige Bindungsabstände (pm) und -winkel (Grad) in **2a**

| | | | |
|----------------|-----------|----------------|-----------|
| Cr–C(12) | 187.3(9) | C(2)–O(1) | 133.6(10) |
| Cr–C(13) | 189.9(9) | C(3)–O(2) | 127.9(10) |
| Cr–C(1) | 207.1(8) | C(4)–O(1) | 143.3(15) |
| C(1)–C(2) | 135.1(10) | C(9)–Re | 192.5(8) |
| C(2)–C(3) | 133.6(11) | C(7)–Re | 201.3(9) |
| C(1)–C(3) | 140.9(12) | O(2)–Re | 215.6(5) |
| Cr–C(1)–C(3) | 148.4(6) | C(2)–O(1)–C(4) | 116.7(8) |
| Cr–C(1)–C(2) | 153.5(7) | C(3)–O(2)–Re | 119.4(4) |
| C(2)–C(1)–C(3) | 57.9(6) | C(1)–Cr–C(12) | 176.8(3) |
| C(1)–C(2)–C(3) | 63.2(6) | O(2)–Re–C(9) | 177.6(3) |
| C(1)–C(3)–C(2) | 58.9(6) | | |

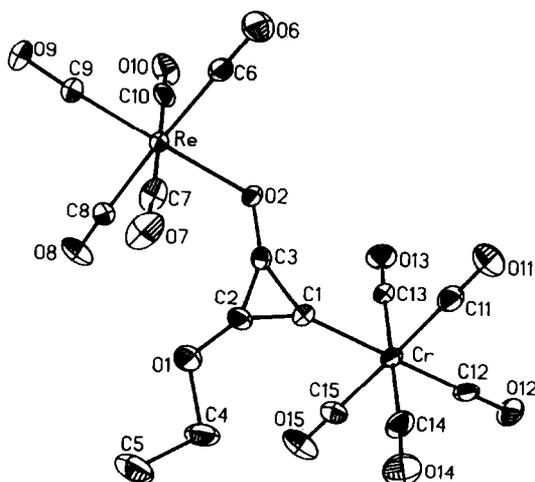


Fig. 1. Struktur von **2a** im Kristall.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **2a–c** erscheinen die Signale der Carben-C-Atome bei auffällig hohem Feld, wie auch bei den Dialkoxycyclopropyriden-Komplexen [16] festgestellt wurde.

Die Struktur von **2a** wurde durch Röntgenstrukturanalyse (Tab. 1 und 2, Fig. 1) gesichert.

Im Gegensatz zu $(\text{OC})_5\text{Cr}=\overline{\text{C}}-\overline{\text{C}}(\text{OEt})=\overline{\text{C}}(\text{OEt})$ [16] sind in **2a** die C1–C2- (135(1) pm) und C1–C3- (141(1) pm) Bindungen des Cyclopropenrings unterschiedlich lang. Die Cr–C1-Bindung ist in $(\text{OC})_5\text{Cr}=\overline{\text{C}}-\overline{\text{C}}(\text{OEt})=\overline{\text{C}}(\text{OEt})$ mit 201.0(7) pm wesentlich kürzer als in **2a** (207.1(8) pm). Man kann diesen Befund durch die Formulierung einer dipolaren, mesomeren Grenzstruktur von **2a** entsprechend $(\text{OC})_5\text{Cr}^--\text{C}=\text{C}(\text{OEt})-\text{C}=\text{ORe}^+(\text{CO})_5$ erklären. Auffällig ist die gegenüber den äquatorialen ReCO-Gruppen signifikant kürzere Re–C9-Bindung entsprechend einer starken Donorwirkung des *trans*-ständigen O-Atoms, die eine stärkere Re–C9-Rückbindung verursacht. Die übrigen Bindungsabstände in **2a** sind denen in $(\text{OC})_5\text{Cr}=\overline{\text{C}}-\overline{\text{C}}(\text{OEt})=\overline{\text{C}}(\text{OEt})$ [16] und in $(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{ORe}(\text{CO})_5$ [7] sehr ähnlich.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln und unter Argonatmosphäre durchgeführt. IR-Spektren: Nicolet 5ZDX, Perkin–Elmer 325, Perkin–Elmer 841. NMR-Spektren: JEOL FX-90 Q, GSX-270, EX-400. Die folgenden Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften (z. Teil leicht modifiziert) erhalten: $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ [17], $\text{Me}_4\text{N}[(\text{OC})_5\text{CrC}(\text{Me})\text{O}]$ [2], $\text{Me}_4\text{N}[(\text{OC})_5\text{WC}(\text{Ph})\text{O}]$ [2], $\text{Me}_4\text{N}[(\text{OC})_5\text{WC}(\text{Fc})\text{O}]$ [18], $\text{Me}_4\text{N}[(\text{OC})_4(\text{Ph}_3\text{P})\text{WC}(\text{Me})\text{O}]$ [15], $\text{Me}_4\text{N}[(\text{OC})_4(\text{Ph}_3\text{P})\text{WC}(\text{Ph})\text{O}]$ [15], $\text{Li}[(\text{OC})_5\text{M}=\overline{\text{C}}-\overline{\text{C}}(\text{OEt})=\overline{\text{C}}-\text{O}]$ [16] (M = Cr, Mo, W).

Pentacarbonyl[(pentacarbonylrheniooxy)(phenyl)carben]chrom (1a)

Zu einer Suspension von 194 mg (0.47 mmol) $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ in 5 ml Dichlormethan wird eine CH_2Cl_2 -Lösung (8 ml) von 145 mg (0.47 mmol) Me_4N -

$[(OC)_5CrC(Ph)O]$ getropft, wobei sofort eine Farbänderung nach tief orange auftritt. Die Mischung wird nach 30 min zur Entfernung von NMe_4BF_4 über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und das orangefarbene **1a** aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert. Anschließend wird mit kaltem ($-78^\circ C$) Ether gewaschen und am HV getrocknet. Ausbeute 205 mg (70%). IR (Nujol, cm^{-1}): 2145w, 2050s, 2010s, 1990s, 1978s, 1955s, 1900w, 1865s. 1H -NMR (90 MHz, Aceton- d_6): δ 7.42 (m, Ph). (Gef.: C, 32.22; H, 1.72. $C_{17}H_5CrO_{11}Re$ ber.: C, 32.75; H, 0.81%. Molmasse 623.4.)

Pentacarbonyl[(pentacarbonylrheniooxy)(phenyl)carben]wolfram (1b)

Analog wurde **1b** als zitronengelbes Pulver aus 226 mg (0.55 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ und 276 mg (0.55 mmol) $Me_4N[(OC)_5WC(Ph)O]$ erhalten. Ausbeute 166 mg (40%). IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2156w, 2091w, 2049s, 2019w, 1997m, 1976sh, 1925s. 1H -NMR (90 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.45 (m, Ph). (Gef.: C, 27.11; H, 1.32. $C_{17}H_5O_{11}ReW$ ber.: C, 27.04; H, 0.67%. Molmasse 755.3.)

Pentacarbonyl[(pentacarbonylrheniooxy)(ferrocenyl)carben]wolfram (1c)

395 mg (0.96 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 20 ml CH_2Cl_2 suspendiert, auf $-30^\circ C$ gekühlt und mit 581 mg (0.87 mmol) $Me_4N[(OC)_5WC(Fc)O]$ in kleinen Portionen versetzt. Nach langsamem Auftauen auf Raumtemp. wird weitere 20 h gerührt. Die rote Lösung wird auf 10 ml eingeeengt und über Kieselgel (Säule 70 cm lang, 2 cm Durchmesser) mit Ether chromatographiert. Zuerst wird eine orangefarbene Fraktion erhalten, die sich als Ferrocen erweist. Anschließend wird durch Eluieren mit Ether eine zweite rote Fraktion erhalten, die eingeeengt wird bis zur beginnenden Kristallisation. Durch Füllen mit Pentan wird **1c** als rot-orangefarbenes Pulver erhalten. Aus siedendem Aceton kristallisiert **1c** in feinen Nadelbuschen. Ausbeute 331 mg (40%). IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2140w, 2047w, 2019s, 1996s, 1978s. 1H -NMR (90 MHz, Aceton- d_6): δ 4.65 (t, 2H); 4.47 (t, 2H); 4.21 (s, 5H). (Gef.: C, 28.94; H, 1.32. $C_{21}H_9FeO_{11}ReW$ ber.: C, 29.22; H, 1.05%. Molmasse 863.2.)

Triphenylphosphan-tetracarbonyl[(pentacarbonylrheniooxy)(methyl)carben]wolfram (1d)

326 mg (0.79 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 5 ml CH_2Cl_2 vorgelegt. Bei Zugabe von 479 mg (0.71 mmol) $Me_4N[(OC)_4(Ph_3P)WC(Me)O]$ tritt eine Farbänderung von orange nach blutrot auf. Nach 1 h Rühren wird zentrifugiert, die überstehende Lösung abgetrennt und eingeeengt. Das rote **1d** wird durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Ether und anschließendes Waschen mit Ether erhalten. Ausbeute 526 mg (80%). IR (Nujol, cm^{-1}): 2155m, 2091w, 2047s, 1996s, 1938s, 1879s. 1H -NMR (90 MHz, CD_2Cl_2): δ 2.55 (s, Me); 7.47 (m, Ph). ^{31}P -NMR (90 MHz, CD_2Cl_2): δ 27.7 (s, $J(WP)$ 237 Hz). (Gef.: C, 37.95; H, 2.42. $C_{29}H_{18}O_{10}PReW$ ber.: C, 37.56; H, 1.96%. Molmasse 927.5.)

Triphenylphosphan-tetracarbonyl[(pentacarbonylrheniooxy)(phenyl)carben]wolfram (1e)

356 mg (0.86 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 40 ml CH_2Cl_2 suspendiert, 494 mg (0.67 mmol) $Me_4N[(OC)_4(Ph_3P)WC(Ph)O]$ zugegeben und 1 h gerührt. Die rotbraune Suspension wird zentrifugiert, vom unlöslichen Me_4NBF_4 abgetrennt

und die Lösung bis auf wenige ml eingeengt. Durch Kühlung auf -78°C fällt **1e** als oranges Pulver an. Nach Isolation und mehrmaligem Waschen mit Ether wird 3 h am HV getrocknet. Ausbeute 398 mg (60%). IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) 2158m, 2089w, 2049s, 2035m, 2003s, 1979s, 1885s, 1872m, 1861m, 1852m. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2): δ 6.54 (m, Ph), 7.41 (m, Ph). $^{31}\text{P-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2): δ 27.0 (s). (Gef.: C, 41.16; H, 2.30. $\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{O}_{10}\text{PREw}$ ber.: C, 41.27; H, 2.04%. Molmasse 989.6.)

$(\text{OC})_5\text{Cr}=\overline{\text{C}-\text{C}(\text{OEt})}=\overline{\text{C}}\text{ORe}(\text{CO})_5$ (**2a**)

Zu einer Suspension von 180 mg (0.435 mmol) $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ in 8 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -40°C die aus 110 mg (0.5 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$, 0.14 ml (0.6 mmol) EtOC_2H und 0.38 ml (0.6 mmol; 1.6 M in Hexan) BuLi synthetisierte rotbraune Lösung von $\text{Li}[(\text{OC})_5\text{Cr}=\overline{\text{C}-\text{C}(\text{OEt})}=\overline{\text{C}}-\text{O}]$ in 10 ml CH_2Cl_2 . Nach 30 min Reaktionszeit wird auf Raumtemp. erwärmt und weitere 30 min gerührt. Die rotbraune Suspension wird filtriert und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Anschließend wird mit wenig (3 ml) -78°C kaltem Ether gewaschen. Der Rückstand wird mit 20 ml Pentan gerührt, wobei **2a** als hellgelbes Pulver anfällt. Ausbeute 201 mg (75%). Kristallisation aus CH_2Cl_2 ergibt für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. IR (Nujol, cm^{-1}) 2163w, 2098w, 2072m, 2051sh, 2042s, 1989s, 1968m, 1915vs,b; 1895vs,b, 1839m. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2): δ 1.49 (t, J 7 Hz, 3H, OCH_2CH_3), 4.66 (q, J 7 Hz, 2H, OCH_2CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2): δ 15.2 (CH_3); 69.92 (CH_2); 178.91; 179.0 ($\text{C}=\text{C}$); 173.83 (ReCO_{ax}); 180.31 (ReCO_{eq}); 187.5 ($\text{Cr}=\text{C}$); 218.9 (CrCO_{eq}); 223.65 (CrCO_{ax}). (Gef.: C, 29.08; H, 0.93. $\text{C}_{15}\text{H}_5\text{CrO}_{12}\text{Re}$ ber.: C, 29.28; H, 0.82%. Molmasse 615.4.)

Analog wurden **2b** bzw. **2c** durch Umsetzung von $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ mit $\text{Li}[(\text{OC})_5\text{Mo}=\overline{\text{C}-\text{C}(\text{OEt})}=\overline{\text{C}}\text{O}]$ bzw. $\text{Li}[(\text{OC})_5\text{W}=\overline{\text{C}-\text{C}(\text{OEt})}=\overline{\text{C}}-\text{O}]$ erhalten.

$(\text{OC})_5\text{Mo}=\overline{\text{C}-\text{C}(\text{OEt})}=\overline{\text{C}}\text{ORe}(\text{CO})_5$ (**2b**)

Ausbeute 65%; IR (Nujol, cm^{-1}) 2163w, 2098w, 2088m, 2082m, 2043s, 1988s, 1975m, 1915vs,br; 1897vs,br; 1838s. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2): δ 1.48 (t, J 7 Hz, OCH_2CH_3 , 3H); 4.64 (q, J 7 Hz, OCH_2CH_3 , 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2): δ 16.1 (CH_3); 70.26 (CH_2); 173.80 (ReCO_{ax}); 181.24 (ReCO_{eq}); 181.95 ($\text{Mo}=\text{C}$); 208.26 (MoCO_{eq}); 214.15 (MoCO_{ax}). (Gef.: C, 27.30; H, 0.96. $\text{C}_{15}\text{H}_5\text{MoO}_{12}\text{Re}$ ber.: C, 27.33; H, 0.76%. Molmasse 659.3.)

$(\text{OC})_5\text{W}=\overline{\text{C}-\text{C}(\text{OEt})}=\overline{\text{C}}\text{ORe}(\text{CO})_5$ (**2c**)

Ausbeute 55%; IR (Nujol, cm^{-1}): 2163w, 2098w, 2072m, 2058m, 2042s, 1990s, 1968m, 1908vs, 1890vs, 1838m. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2): 1.49 (t, J 7H, 3H, OCH_2CH_3); 4.65 (q, J 7H, 2H, OCH_2CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2): 16.13 (CH_3), 70.33 (CH_2), 169.99 ($\text{W}=\text{C}$); 171.62 (ReCO_{ax}); 181.20 (ReCO_{eq}); 199.31 (WCO_{eq}); 204.00 (WCO_{ax}). (Gef.: C, 24.14; H, 1.14. $\text{C}_{15}\text{H}_5\text{O}_{12}\text{ReW}$ ber.: C, 24.11; H, 0.67%. Molmasse 747.3.)

Kristallographische Daten von 2a [19]*

Kristalle aus CH_2Cl_2 -Lösung durch Verdunsten des Lösungsmittels. Nicolet R3-Diffraktometer. $\text{C}_{15}\text{H}_5\text{CrO}_{12}\text{Re}$, $M = 615.4$ g/mol, Kristallgröße $0.3 \times 0.3 \times$

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

0.4 mm, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a 719.1(2), b 988.4(2), c 1435.0(5) pm, α 81.45(0), β 78.86(0), γ 88.98(1)°, V 0.9895(5) nm³, $Z = 2$, ζ (ber.) 2.07 g cm⁻³, μ 6.79 mm⁻¹, Meßtemperatur 20°C, Meßbereich 2θ 4–50°, Meßgeschwindigkeit 1.8–29.3° min⁻¹, Scanbreite/Untergrund 0.8/0.5°, reziprokes Gitter $\pm h$, $\pm k$, $\pm l$, gemessene Reflexe 7021, davon 3517 symmetrieunabhängige, 3320 beobachtete mit $I > 2\sigma(I)$. Strukturlösung und Verfeinerung; direkte Methoden, SHELXTL-PLUS, verfeinerte Parameter 262, empirische Absorptionskorrektur, min./max. Transmission 0.103/0.269, Restelektronendichte 1.85/–2.68 e 10⁻⁶ pm⁻³, $R = 0.042$, $R_w = 0.037$.

Dank

Herrn Professor J.A. Gladysz, University of Utah, danken wir für die freundliche Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung. Der Degussa AG, Wolfgang, danken wir für wertvolle Chemikalien.

Literatur und Bemerkungen

- 1 J. Breimair, Ch. Robl und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) 395.
- 2 E.O. Fischer und A. Maasböl, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445. R. Aumann und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 954.
- 3 W. Beck und K. Sünkel, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 1405; W. Beck, *Inorg. Synth.*, 26 (1989) 92; 28 (1990) 1.
- 4 R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 711.
- 5 K. Raab und W. Beck, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 3830.
- 6 (a) E.O. Fischer und S. Fontana, *J. Organomet. Chem.*, 40 (1972) 159; H.G. Raubenheimer und E.O. Fischer, *ibid.*, 91 (1975) C23; E.O. Fischer, T. Selmayr, F.R. Kreissl und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2574; (b) W. Petz, C. Krüger und R. Goddard, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 3413; (c) S.J. LaCroce und A.R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 2312; A.R. Cutler, P.K. Hanna und I.C. Vites, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 1363; T.C. Forschner und A.R. Cutler, *Inorg. Synth.*, 26 (1989) 231; (d) K. Sünkel, K. Schlöter, W. Beck, K. Ackermann und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 333; K. Sünkel und W. Beck, *ibid.*, 251 (1983) 227; (e) E.V. Anslyn, B.D. Santarsiero und R.H. Grubbs, *Organometallics*, 7 (1988) 2137; (f) D. Xu, H.D. Kaesz und S.I. Khan, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 1341.
- 7 Über einige Ergebnisse haben wir bereits kurz berichtet: P.M. Fritz, M. Steimann und W. Beck, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 253.
- 8 (a) W. Petz, *J. Organomet. Chem.*, 72 (1974) 369; (b) A. Mayr, Y.C. Lin, N.M. Boag und H.D. Kaesz, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 1704; N.M. Boag, C.E. Kampe, Y.C. Lin und H.D. Kaesz, *ibid.*, 21 (1982) 1706; A. Mayr, Y.C. Lin, N.M. Boag, C.E. Campe, C.B. Knobler und H.D. Kaesz, *ibid.*, 23 (1984) 4640; C.E. Kampe und H.D. Kaesz, 23 (1984) 4646; (c) C.M. Jensen, C.B. Knobler und H.D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 5926; (d) M. Herberhold, W. Feger und U. Thewalt, *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (1990) 447.
- 9 E.O. Fischer und V. Kiener, *J. Organomet. Chem.*, 23 (1970) 215; 42 (1972) 447; C.M. Jensen, Y.J. Chen und H.D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4046; G. Sundararajan und J.S. Filippo, Jr., *Organometallics*, 4 (1985) 606; S. Sabo-Etienne, H. des Abbayes und L. Toupet, *Organometallics*, 6 (1987) 2262; C.M. Jensen, Y. Chen, C.B. Knobler und H.D. Kaesz, *New. J. Chem.*, 2 (1988) 649.
- 10 J. Pebler und W. Petz, *Z. Naturforsch., Teil B*, 29 (1974) 658; J.R. Blickendorfer, C.B. Knobler und H.D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 2686; P. Renaut, G. Tainturier und B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 150 (1978) C9; J.M. Manriquez, D.R. McAlister, R.D. Sanner und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2716; B. Longato, J.R. Norton, J.C. Huffmann, J.A. Marsalla und K.G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 209; *ibid.*, 104 (1982) 6360; C.E. Kampe, N.M. Bong

- und H.D. Kaesz, *J. Mol. Catal.*, 21 (1983) 297; C.M. Jensen, Y.J. Chen und H.D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4046; P.T. Barger und J.E. Bercaw, *Organometallics*, 3 (1984) 278; I. Markham und A.R. Cutler, *Organometallics*, 3 (1984) 736; P.T. Barger, B.D. Santasiero, J. Armantrout und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 5178; T. Adatia, K. Henrick, A.D. Horton, M.J. Mays und M. McPartlin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1206; C-P. Casey und R.E. Palermo, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 549; T.S. Targos, G.L. Geoffrey und A.C. Rheingold, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 223; J. Breimair, C. Robl und W. Beck, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1661; D.H. Berry und J.E. Bercaw, *Polyhedron*, 7 (1988) 759; P. Berno, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Organometallics*, 9 (1990) 1995.
- 11 G. Erker, U. Dorf, R. Benn, R.D. Reinhardt und J.L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 7649. Übersicht: G. Erker, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 411; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 397 und dort zitierte Literatur; G. Erker, *Polyhedron*, 7 (1988) 2451; G. Erker, F. Sosna, R. Zwettler und C. Krüger, *Organometallics*, 8 (1989) 450; G. Erker, F. Sosna, P. Betz, St. Werner und C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 565; K. Mashima, K. Iyodoi, A. Ohyoshi und H. Takay, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1144; *Organometallics*, 6 (1987) 885; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64 (1991) 2065.
- 12 C.M. Lukehart, *Acc. Chem. Res.*, 14 (1981) 109.
- 13 E. Lippmann, H.D. Kaesz und W. Beck, unveröffentlicht.
- 14 M. Schweiger, U. Nagel und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1988) 355.
- 15 E.O. Fischer und R. Aumann, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 1495; O.S. Mills und A.D. Redhouse, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1274.
- 16 K.N. Juneau, L.S. Hegedus und F.W. Roepke, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 4762.
- 17 K. Raab und W. Beck, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 3830; W. Beck und K. Raab, *Inorg. Synth.*, 26 (1989) 108; 28 (1990) 17.
- 18 J.A. Connor und J.P. Loyd, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1470.
- 19 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55631, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.