

Metal complexes of biologically important ligands, XCVII¹. Synthesis and characterisation of cyclometallated compounds of Schiff bases from α -amino acid esters with manganese (I) and rhenium (I) carbonyls²

Andreas Böhm, Karlheinz Sünkel³, Kurt Polborn³, Wolfgang Beck^{*}

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

Received 15 July 1997

Abstract

N-Diphenylmethylen Schiff bases from α -amino acid esters react with $\text{MnMe}(\text{CO})_5$ and $\text{ReMe}(\text{CO})_5$ in refluxing octane to give the orthometallated complexes $(\text{CO})_4\text{M}[\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}=\text{NCHR}^1\text{CO}_2\text{R}^2\}-\text{C},\text{N}]$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Re}$). Reactions of the orthometallated rhenium complexes with HBF_4 afford ionic N,O-chelate complexes under cleavage of the Re–C bond. The structures of the valine derivatives of the orthomanganated and -rhenated complexes were determined by X-ray diffraction. © 1998 Elsevier Science S.A.

Keywords: Cyclometallation; Manganese; Rhenium; Schiff-bases; Carbonyl complexes

1. Einleitung

Seit Cope und Siekman, 1965 [2] und Cope und Friedrich, 1968 [3] die erste Orthopalladierung publizierten, bilden cyclometallierte Verbindungen und ihre Reaktivität ein viel beachtetes Gebiet der modernen Metallorganischen Chemie [4–11]. Eine Vielzahl orthomanganierter [12] und in geringerem Maße orthorhenierter [13,14] Komplexe wurde bereits synthetisiert. Fast ausnahmslos werden orthomanganierete Verbindungen [15–27] durch Reaktion von Alkyl-pentacarbonylmangan mit geeigneten organischen Liganden, die N [15–22], O [23–25], P [26] und S [22] als Donoratome enthalten, erhalten. Cyclomanganierete Komplexe sind nützliche Edukte in der organischen Chemie; ihre Reaktionen mit SO_2 [28], Isocyanaten [29], Alkenen und Alkinen [30–36] sind intensiv untersucht worden und führen u.a. zu Verbindungen von biologischem Interesse [32,33,35].

Orthorhenierte Komplexe [13,14] wurden vor allem von Kaesz und Bruce et al. beschrieben [37–46], wobei

Liganden mit N [37–40], O [41–43], S [44], und P [45,46] Donoren eingesetzt wurden. Die Photochemie orthometallierter Rhenium–Carbonyl-Komplexe ist von aktuellem Interesse [47].

N-Diphenylmethylen-Schiffbasen von α -Aminosäureestern (O'Donnell-Reagenz) sind wichtige Reagenzien in der organischen Chemie. Sie dienen als anionische oder kationische Synthone zur Synthese von α -Aminosäuren [48]. In Fortführung unserer Arbeiten über metallierte Aminosäurederivate [49–53] berichten wir über die Synthese und Charakterisierung neuer orthometallierter Mn (I)- und Re (I)-Komplexe von *N*-Diphenylmethylen-Schiffbasen von α -Aminosäureestern. Die Reaktion der erhaltenen Rhenium–(N,C)-Chelat-Komplexe mit HBF_4 führt unter Spaltung der Re–C-Bindung zu ionischen N,O-Chelaten.

2. Ergebnisse und Diskussion

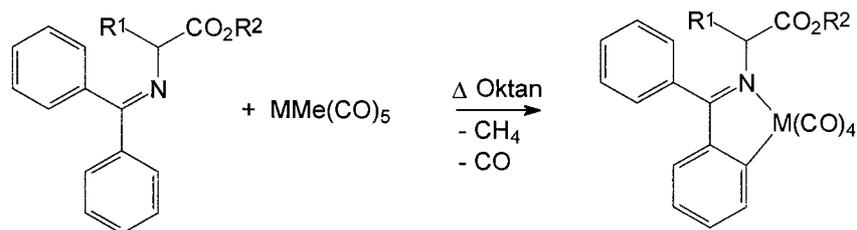
$\text{MnMe}(\text{CO})_5$ und das weniger reaktive $\text{ReMe}(\text{CO})_5$ reagieren mit *N*-Diphenylmethylen Schiffbasen von α -Aminosäureestern in siedendem Oktan unter Abspaltung von je einem Äquivalent CH_4 und CO zu den orthometallierten Komplexen **1–11** (Scheme 1). Mit dem

^{*} Corresponding author.

¹ XCVI. Mitteilung siehe Ref. [1].

² Dedicated to Professor Herbert Kaesz, as a mark of friendship and respect, on the occasion of his 65th birthday.

³ Röntgenstrukturanalyse.



M = Mn, Re

1-11

Verbindung	M	R ²	Aminosäure
1	Mn	CH ₃	Glycin
2	Mn	C ₂ H ₅	Glycin
3	Mn	CH ₃	L-Alanin
4	Mn	CH ₃	L-Valin
5	Mn	CH ₃	D-Phenylglycin
6	Re	CH ₃	Glycin
7	Re	C ₂ H ₅	Glycin
8	Re	CH ₃	L-Alanin
9	Re	CH ₃	L-Valin
10	Re	C ₂ H ₅	L-Leucin
11	Re	CH ₃	D-Phenylglycin

Schema 1.

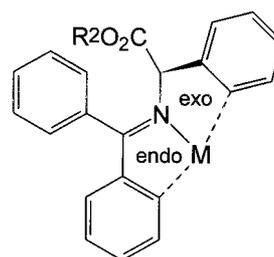
Leucin-derivat konnte zwar die erfolgte Orthomanganierung durch IR- und ¹H NMR-Spektren nachgewiesen werden, es gelang jedoch nicht, die Nebenprodukte vollständig abzutrennen und den Komplex analysenrein zu erhalten. Der analoge orthorheniierte Komplex konnte in geringer Ausbeute durch Umkristallisation aus Pentan gewonnen werden.

Bei den Komplexen **5** und **11** gibt es zwei Möglichkeiten der Orthometallierung, welche zu endo- oder exo-metallierten Verbindungen führen kann. In beiden Fällen würde ein stabiler 5-Ring resultieren. Es wird jedoch nur die endo-Verbindung isoliert. Dies ergibt sich aus dem Vergleich der IR- und ¹³C NMR-Spektren von **1–5** bzw. **6–11**. Die ν CO-Absorptionen aller orthomanganiierten bzw. orthorheniierten Komplexe, sowie die ¹³C NMR-Resonanzen für CO, C=N, und ein Großteil der aromatischen Signale, insbesondere das des metallierten Kohlenstoffatoms, sind jeweils nahezu identisch. Bei einem Vorliegen der exo-metallierten Verbindung sollte man für **5** und **11** veränderte Signalmuster erwarten. Dieser sog. 'Endo-Effekt', bei der die Bildung des Metallacyclus mit der Iminkomponente stark bevorzugt ist, ist allgemein bekannt [54,55] (Schema 2).

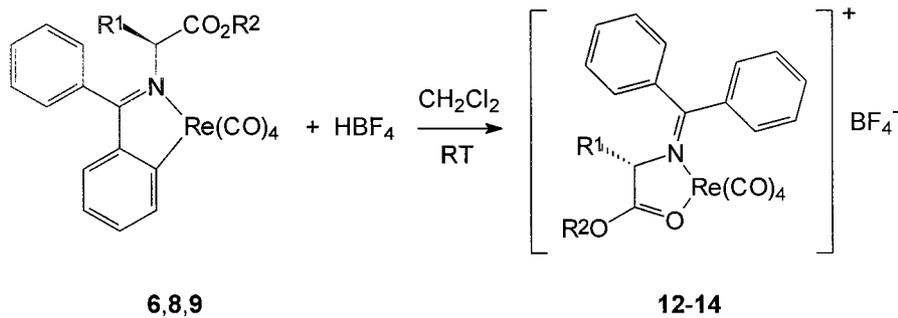
Die Umsetzung der orthometallierten Rheniumkomplexe **6**, **8** und **9** mit HBF₄ liefert fast quantitativ die ionischen N,O-Chelate **12–14** (Schema 3). Dabei wird vermutlich zunächst das metallierte Kohlenstoffatom protoniert und die Re–C-Bindung gespalten. Die freiwerdende Koordinationsstelle am Rheniumatom wird

durch das Carbonylsauerstoffatom der Estergruppe unter Ausbildung eines fünfgliedrigen Chelatings abgesättigt. Versuche, die Mn–C-Bindung zu protonieren und analoge Mangan-N,O-Chelate zu erhalten, waren erfolglos.

Die IR-Spektren von **1–11** zeigen vier bzw. drei (bei **4,9** und **10** durch Überlagerung von zwei Banden) ν CO-Absorptionen, was für Komplexe des Typs cis-ML₁L₂(CO)₄ erwartet wird. Sie liegen im Bereich von 2080–1930 cm⁻¹ (Mn) und 2100–1920 cm⁻¹ (Re), wie auch für andere orthometallierte Mangan- und Rhenium-Tetracarbonyle gefunden wurde [15–25] [26,27,37–46]. Die intensive Bande bei ca. 1740–1750 cm⁻¹ bestätigt das Vorliegen des freien Esters. Durch die Koordination des Stickstoffatoms an das Metallzentrum resultiert eine Verschiebung der ν C=N-Absorption nach kleineren Wellenzahlen im Vergleich zur freien Schiffbase [56], die nun im Bereich der C=C-



Schema 2.



Verbindung	R ²	Aminosäure
12	CH ₃	Glycin
13	CH ₃	L-Alanin
14	CH ₃	L-Valin

Schema 3.

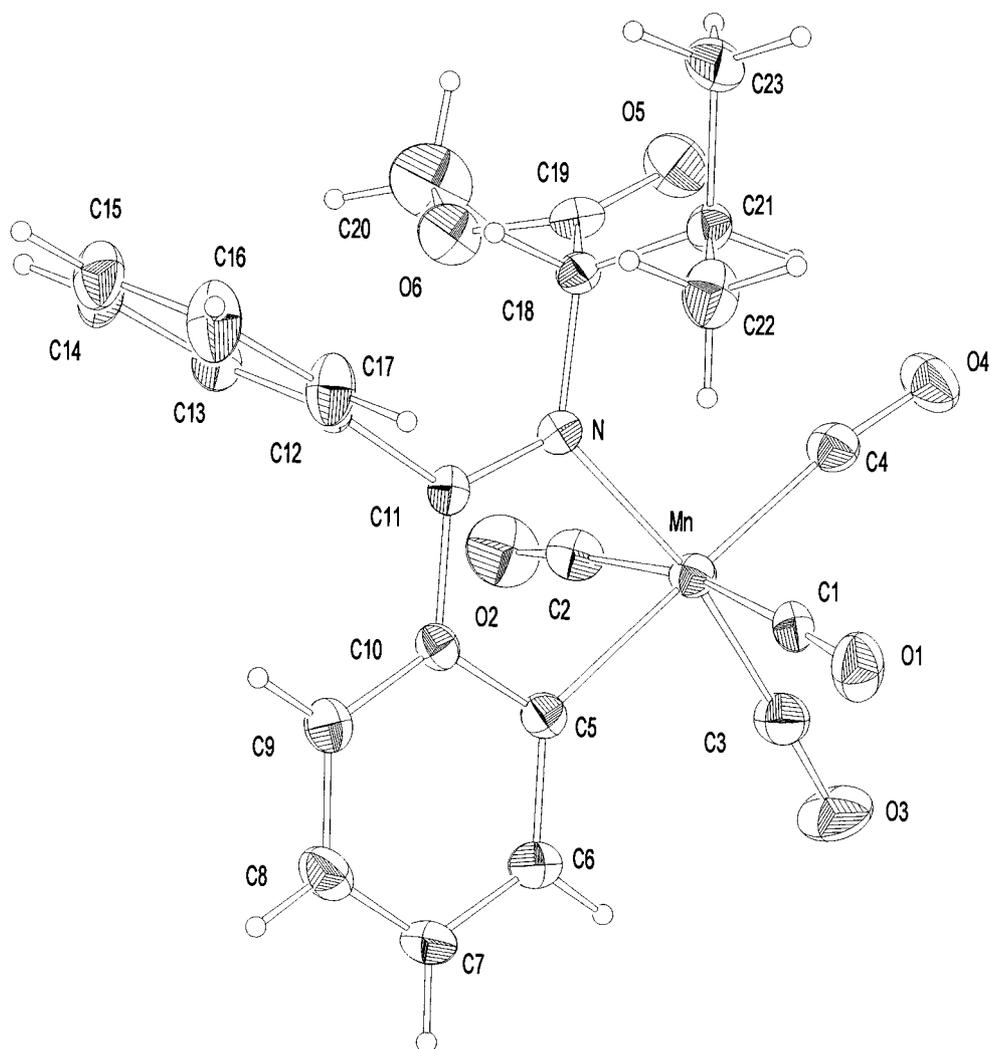


Fig. 1. Struktur von 4 im Kristall.

Schwingungen liegt und nicht mehr eindeutig zugeordnet werden kann.

Die ^1H NMR-Spektren von **1–11** zeigen den erwarteten Signalsatz. Besonders charakteristisch ist das stark tieffeldverschobene Dublett bzw. Multipllett im Bereich von δ 8–8.3, welches dem zum metallierten Kohlenstoffatom orthoständigen H-Atom zugeordnet werden kann [18].

In den ^{13}C NMR-Spektren von **1–11** beobachtet man das Mn–C- bzw. Re–C-Signal im Bereich von δ 185–183 bzw. δ 174–172 sehr stark tieffeldverschoben, was die Metall–C-Bindung eindeutig belegt. Die CO-Resonanzen von **1–5** sind nur bei **4** vollständig aufgelöst, was bei ähnlichen Komplexen ebenfalls beobachtet wurde [18,21].

Für **6** und **7** werden drei ^{13}C NMR-Signale, für **8** bis **11** vier Signale für die CO-Liganden beobachtet. Dies läßt sich dadurch erklären, daß bei den achiralen Glycinderivaten im Gegensatz zu den chiralen

Aminosäure-Derivaten um das Metallzentrum eine Symmetrieebene existiert, wodurch die beiden axialen CO-Liganden chemisch äquivalent werden. Aus dem gleichen Grund werden bei den Verbindungen **1**, **2**, **6** und **7** zehn Signale, für die Verbindungen **3**, **4** und **8–10** zwölf Signale für die aromatischen Kohlenstoffatome beobachtet.

Die IR-Spektren von **12–14** zeigen im Vergleich mit denen von **6–11** für die νCO -Schwingungen einen Shift von durchschnittlich 40 cm^{-1} . Wegen der verminderten Elektronendichte im kationischen Komplex resultiert eine schwächere π -Rückbindung in die π^* -Molekülorbitale des CO und somit eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen. Durch die Koordination des Esters erscheint die νCO_2 -Absorption um etwa 100 cm^{-1} bei tieferen Wellenzahlen [57,58].

In den ^1H - und ^{13}C NMR-Spektren ist das Signal der Methoxy-Gruppe erwartungsgemäß zu tiefem Feld hin verschoben. In den ^{13}C NMR-Spektren tritt das Signal

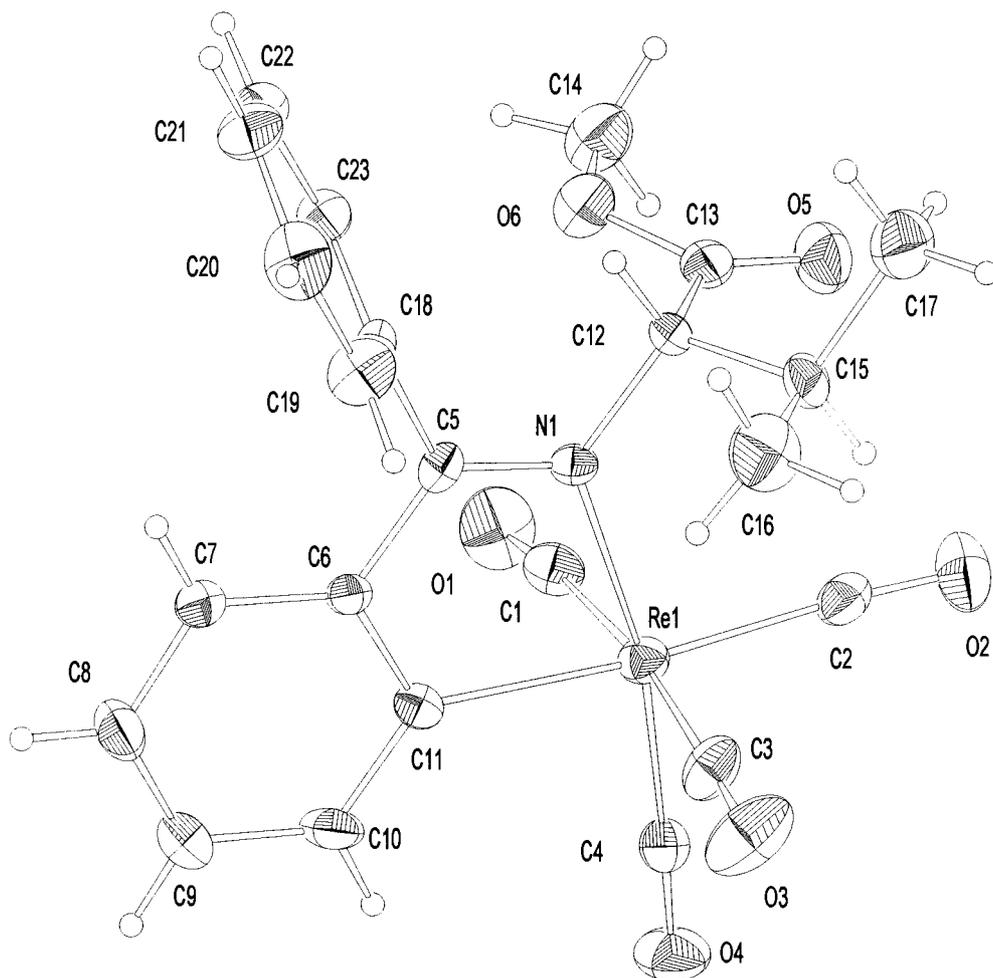


Fig. 2. Struktur von **9** im Kristall.

für das metallierte Kohlenstoffatom nicht auf. Die ^1H NMR-Spektren zeigen nicht mehr das charakteristische Signal im Bereich δ 8–8.3.

2.1. Strukturen von **4** und **9** im Kristall (Fig. 1 und 2)

Kristalle von **4** wurden durch Abkühlen einer heißen, gesättigten Oktan-Lösung auf Raumtemp. erhalten (Tabel 1). Die Koordination um das Manganatom ist oktaedrisch verzerrt. Der Winkel C(5)–Mn–N weicht mit $79.21(13)^\circ$ deutlich von der Oktaedersymmetrie ab und ist genauso groß, wie in vergleichbaren orthomanganiierten Komplexen [59,60]. Die Mn–C-Bindung (205.1(3) pm) ist genauso lang, die Mn–N-Bindung mit 209.7(3) pm geringfügig länger als in anderen Komplexen [59,60]. Die Imin-Bindung ist mit 129.3(4) pm genauso lang wie in dem Schiffbase-Komplex $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NPh})(\text{CO})_4]$ [59]. Die durchschnittliche Mn–C-Bindungslänge zu den Carbonyl-C-Atomen ist genauso groß, wie in dem Komplex $\text{Mn}[2-(^n\text{Bu}-\text{N}=\text{CH})5-(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3](\text{CO})_4$ [60]. Aufgrund des gerin-

Tabel 1
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ($^\circ$) von **4**

Mn–C(3)	179.3(4)
Mn–C(1)	183.8(4)
Mn–C(4)	185.4(4)
Mn–C(2)	185.4(4)
Mn–C(5)	205.1(3)
Mn–N	209.7(3)
N–C(11)	129.3(4)
N–C(18)	148.4(4)
O(1)–C(1)	113.1(4)
O(2)–C(2)	112.8(5)
O(3)–C(3)	114.5(4)
O(4)–C(4)	114.0(4)
C(3)–Mn–C(1)	87.7(2)
C(3)–Mn–C(4)	90.1(2)
C(1)–Mn–C(4)	92.8(2)
C(3)–Mn–C(2)	88.2(2)
C(1)–Mn–C(2)	169.6(2)
C(4)–Mn–C(2)	96.7(2)
C(3)–Mn–C(5)	91.2(2)
C(1)–Mn–C(5)	83.3(2)
C(4)–Mn–C(5)	175.9(2)
C(2)–Mn–C(5)	87.2(2)
C(3)–Mn–N	170.1(2)
C(1)–Mn–N	93.5(2)
C(4)–Mn–N	99.74(13)
C(2)–Mn–N	88.8(2)
C(5)–Mn–N	79.21(13)
O(1)–C(1)–Mn	175.3(4)
O(2)–C(2)–Mn	176.0(4)
O(3)–C(3)–Mn	178.1(4)
O(4)–C(4)–Mn	171.7(3)
C(11)–N–Mn	115.5(2)
C(10)–C(5)–Mn	113.2(3)
C(5)–C(10)–C(11)	115.4(3)
N–C(11)–C(10)	116.4(3)
C(11)–N–C(18)	119.3(3)

Tabel 2
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ($^\circ$) von **9**

Re(1)–C(4)	192.3(8)
Re(1)–C(3)	196.1(7)
Re(1)–C(2)	197.1(8)
Re(1)–C(1)	200.7(7)
Re(1)–C(11)	215.3(6)
Re(1)–N(1)	221.9(5)
N(1)–C(5)	129.9(7)
N(1)–C(12)	149.1(7)
O(1)–C(1)	111.7(7)
O(2)–C(2)	115.0(8)
O(3)–C(3)	113.9(7)
O(4)–C(4)	114.6(8)
C(4)–Re(1)–C(3)	87.8(3)
C(4)–Re(1)–C(2)	90.4(3)
C(3)–Re(1)–C(2)	93.1(3)
C(4)–Re(1)–C(1)	88.1(3)
C(3)–Re(1)–C(1)	172.8(3)
C(2)–Re(1)–C(1)	92.9(3)
C(4)–Re(1)–C(11)	93.7(2)
C(3)–Re(1)–C(11)	89.3(3)
C(2)–Re(1)–C(11)	175.3(3)
C(1)–Re(1)–C(11)	85.0(2)
C(4)–Re(1)–N(1)	168.9(2)
C(3)–Re(1)–N(1)	91.3(2)
C(2)–Re(1)–N(1)	100.6(2)
C(1)–Re(1)–N(1)	91.6(2)
C(11)–Re(1)–N(1)	75.3(2)
O(1)–C(1)–Re(1)	174.7(6)
O(2)–C(2)–Re(1)	176.2(6)
O(3)–C(3)–Re(1)	177.3(7)
O(4)–C(4)–Re(1)	176.9(6)
C(6)–C(11)–Re(1)	115.3(4)
C(5)–N(1)–Re(1)	116.6(4)
N(1)–C(5)–C(6)	117.4(5)
C(11)–C(6)–C(5)	115.4(5)
C(5)–N(1)–C(12)	119.5(5)

geren trans-Effekts des N-Atoms im Gegensatz zum C-Atom, ist die zum Stickstoff trans ständige Mn–C(CO)-Bindung die kürzeste. Das chirale C-Atom besitzt wie erwartet die S-Konfiguration.

Kristalle von **9** wurden durch Abkühlen einer heißen, gesättigten Oktan-Lösung auf Raumtemp. erhalten (Tabel 2). Die Koordination um das Rhenium-Atom ist wie bei dem analogen Mangan-Komplex verzerrt oktaedrisch, wobei der Winkel C(11)–Re–N mit $75.3(2)^\circ$ noch etwas kleiner ist als bei **4**. Die Re–N-Bindungslänge ist mit 221.9(5) pm vergleichbar mit anderen Re–N(sp²)-Einfachbindungen [61–64]. Die Re–C-Bindungslänge ist mit 215.3(6) pm geringfügig kürzer als in dem Komplex $(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-NC}_5\text{H}_4)$ [65]. Der berechnete Wert für eine Re–C(sp²)-Einfachbindung ist mit 222 pm etwas länger [66]. Die durchschnittliche Re–C-Bindungslänge zu den Carbonyl-C-Atomen ist mit 196.6 pm vergleichbar mit anderen Rheniumcarbonylen [61–65]. Aufgrund des geringeren trans-Effekts des N-Atoms im Gegensatz zum C-Atom, ist die zum Stickstoff trans ständige Re–C(CO)-Bin-

Tabel 3
Kristallographische Daten von **4** und **9**

Verbindung	4	9
Summenformel	C ₂₃ H ₂₀ Mn N O ₆	C ₂₃ H ₂₀ N O ₆ Re
Molmasse	461.34	592.60
Meßtemperatur	293(2) K	293(2) K
Gerät		
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2(1)2(1)2(1)	<i>P</i> 2(1)2(1)2(1)
Zellparameter [Å] <i>a</i> =	9.3040(10)	9.4703(13)
<i>b</i> =	9.8150(10)	14.772(2)
<i>c</i> =	24.341(2)	15.892(3)
Volumen [Å ³]	2222.8(4)	2223.2(6)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{ber} [g/n ³]	1.379	1.770
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	0.632	5.504
<i>F</i> (000)	952	1152
Kristallabmessungen [mm]	0.58 × 0.30 × 0.23	0.53 × 0.30 × 0.10
Diffraktometer	Siemens <i>P</i> 4	Enraf Nonius CAD 4
Meßbereich 2 θ [°]	4.5–50	5.8–46.0
Indexbereich	$\pm h, +k, +l$	$\pm h, +k, +l$
Gemessene Reflexe	4971	3419
Davon symmetrieunabhängig	3904 [<i>R</i> (int) = 0.0195]	3078 [<i>R</i> (int) = 0.0145]
Max. und min	0.9999 und 0.5373	
Verfeinerte Parameter	280	283
GOF	1.048	1.056
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0432	0.0225
<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0894	0.0471
Flack-Parameter	–0.03(3)	–0.015(11)
Extreme der letzten Differenz-fouriersynthese [e/Å ³]	0.191–0.223	0.485–0.261

dung die kürzeste. Die Imin-bindung ist mit 129.9(7) pm genauso lang, wie in **4**. Das chirale C-Atom weist die S-Konfiguration auf (Tabel 3).⁴

3. Experimenteller teil

Alle Reaktionen wurden in Schlenkrohren und unter N₂ durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet, gereinigt und unter N₂ aufbewahrt. Die Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt [MnMe(CO)₅ [67,68], ReMe(CO)₅ [67,68], Schiffbasen [56]]. IR: Nicolet 520 FT, Perkin-Elmer 841. NMR: Jeol GSX 270, Jeol EX 400 mit TMS oder Lösungsmittel als Standards. Elementaranalyse: Heraeus VT.

3.1. Synthese von **1–5**

1. Zu einer Lösung von MeMn(CO)₅ (148 mg, 0.7 mmol) in Oktan (30 ml) wird Ph₂C=NCH₂CO₂CH₃

(178 mg, 0.7 mmol) gegeben und 90 min unter Rückfluß erhitzt. Die heiße, gelb-braune Suspension wird filtriert und die erhaltene gelbe Lösung bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird dreimal mit ca. 15 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Lösungen werden konzentriert und über Nacht bei –30°C aufbewahrt. Der gelbe Niederschlag wird abzentrifugiert und im Ölpumpenvak. getrocknet.

Gelbes Pulver; Ausb. 147 mg (48%); Smp.: 91°C (Zers.). IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 2077 s, 1995 vs, 1977 vs, 1934 vs (CO). IR (KBr, cm⁻¹): 1748 vs (CO₂R), 1605 w, 1586 m, 1571 s, 1546 m (C=N, C=C). ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 8.23 (d, 1H, Ph, ³*J* = 7.2 Hz), 7.16–7.10 (m, 1H, Ph), 7.00–6.95 (m, 3H, Ph), 6.85–6.77 (m, 4H, Ph), 4.01 (s, 2H, α CH₂), 3.25 (s, 3H, OCH₃). ¹³C NMR (100.4 MHz, C₆D₆): δ = 221.00, 214.59 (CO), 188.73 (C=N), 183.63 (Mn–C), 169.33 (CO₂), 150.14, 141.89, 134.43, 132.91, 132.20, 130.02, 129.23, 127.90, 124.25 (Ph), 60.84 (α CH₂), 52.24 (OCH₃). Anal. Gef.: C, 58.23; H, 4.04; N, 3.21. C₂₀H₁₄MnNO₆ · 0.25 C₃H₁₂ (437.34). Ber.: C, 58.36; H, 3.93; N, 3.20%.

2. Zu einer Lösung von MeMn(CO)₅ (126 mg, 0.6 mmol) in Oktan (25 ml) gibt man Ph₂C=NCH₂CO₂CH₂CH₃ (160 mg, 0.6 mmol) und erhitzt 90 min unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird der hellbraune Niederschlag abzen-

⁴ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 100779 (**4**) und 407839 (**9**), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

trifugiert und die Lösung eingeeengt, bis ein gelbes Öl zurückbleibt. Dieses wird zweimal mit ca. 5 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Lösungen werden konzentriert und über Nacht bei -30°C aufbewahrt. Die gelb-orangefarbenen Kristalle werden isoliert und im Ölpumpenvak. getrocknet.

Gelb-orangefarbene Kristalle; Ausb. 111 mg (41%); Smp.: $44\text{--}46^{\circ}\text{C}$. IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2077 m, 1995 vs, 1977 vs, 1934 s (CO). IR (KBr, cm^{-1}): 1743 vs (CO_2R), 1606 w, 1585 m, 1572 s, 1545 m (C=N, C=C). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.05$ (d, 1H, Ph, $^3J = 6.7$ Hz), 7.54 (m, 3H, Ph), 7.32–7.23 (m, 3H, Ph), 7.06–6.96 (m, 2H, Ph), 4.40 (s, 2H, αCH_2), 4.28 (q, 2H, OCH_2CH_3 , $^3J = 7.0$ Hz), 1.31 (t, 3H, OCH_2CH_3 , $^3J = 6.4$ Hz). ^{13}C NMR (100.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 220.92$, 214.23 (CO), 188.65 (C=N), 183.79 (Mn–C), 169.25 (CO_2), 150.32, 141.58, 134.40, 132.68, 131.74, 130.49, 129.54, 128.18, 124.09 (Ph), 62.37, 61.69 (αCH_2 , OCH_2CH_3), 14.43 (OCH_2CH_3). Anal. Gef.: C, 59.39; H, 4.11; N, 3.17. $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{MnNO}_6 \cdot 0.25\text{C}_5\text{H}_{12}$ (451.37). Ber.: C, 59.21; H, 4.25; N, 3.10%.

3. Eine Lösung von $\text{MeMn}(\text{CO})_5$ (260 mg, 1.24 mmol) in Oktan (40 ml) wird mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NCHCH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ (330 mg, 1.24 mmol) versetzt und 5 h unter Rückfluß erhitzt. Die heiße, braune Suspension wird filtriert und die gelbe Lösung bis zur Trockne eingeeengt. Der gelbe Rückstand wird dreimal mit jeweils 10 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Lösungen werden bis zur Trockne eingeeengt und das Produkt wird zweimal mit wenig Pentan gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet.

Gelbes Pulver; Ausb. 204 mg (38%); Smp.: $120\text{--}122^{\circ}\text{C}$ (Zers.). IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2076 m, 1993 vs, 1976 vs, 1934 s (CO). IR (KBr, cm^{-1}): 1739 vs (CO_2R), 1605 w, 1572 s, 1541 s (C=N, C=C). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.27$ (d, 1H, Ph, $^3J = 7.3$ Hz), 7.17–6.93 (m, 5H, Ph), 6.83–6.78 (m, 2H, Ph), 6.51 (dd, 1H, Ph), 4.44 (q, 1H, αCH , $^3J = 6.9$ Hz), 3.36 (s, 3H, OCH_3), 1.36 (d, 3H, CH_3 , $^3J = 6.8$ Hz). ^{13}C NMR (100.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 220.75$, 215.19, 213.65 (CO), 187.14 (C=N), 182.80 (Mn–C), 170.68 (CO_2), 150.17, 141.66, 135.39, 132.96, 132.08, 129.81, 129.49, 129.24, 127.84, 127.36, 124.23 (Ph), 64.34 (αCH), 52.26 (OCH_3), 18.17 (CH_3). Anal. Gef.: C, 58.50; H, 3.97; N, 3.27. $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{MnNO}_6$ (433.33). Ber.: C, 58.21; H, 3.73; N, 3.23%.

4. Zu einer Lösung von $\text{MeMn}(\text{CO})_5$ (163 mg, 0.78 mmol) in Oktan (30 ml) gibt man $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NCH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{CO}_2\text{CH}_3$ (251 mg, 0.85 mmol) und erhitzt 5 h unter Rückfluß. Die heiße, braune Suspension wird filtriert und über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Die gelben Kristalle werden isoliert, zweimal mit wenig Pentan gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet.

Gelbe Kristalle; Ausb. 173 mg (48%); Smp. 126°C (Zers.). IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2075 m, 1988 vs, br, 1938

s (CO). IR (KBr, cm^{-1}): 1754 vs (CO_2R), 1605 w, 1570 s, 1540 m (C=N, C=C). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.04$ (d, 1H, Ph, $^3J = 5.8$ Hz), 7.63–6.86 (m, 8H, Ph), 4.17 (d, 1H, αCH , $^3J = 10.8$ Hz), 3.78 (s, 3H, OCH_3), 2.64 (m, 1H, βCH), 0.90 (d, 3H, CH_3 , $^3J = 4.4$ Hz), 0.79 (d, 3H, CH_3 , $^3J = 4.6$ Hz). ^{13}C NMR (100.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 221.01$, 214.77, 214.27, 213.41 (CO), 188.43 (C=N), 182.76 (Mn–C), 170.09 (CO_2), 150.76, 141.28, 135.70, 133.09, 131.66, 130.06, 129.37, 129.05, 128.80, 128.76, 124.11 (Ph), 74.88 (αCH), 52.52 (OCH_3), 30.21 (βCH), 20.26 (CH_3), 20.10 (CH_3). Anal. Gef.: C, 59.07; H, 4.57; N, 3.01. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{MnNO}_6$ (461.39). Ber.: C, 59.87; H, 4.38; N, 3.03%.

5. $\text{MeMn}(\text{CO})_5$ (160 mg, 0.76 mmol) wird in Oktan (30 ml) gelöst, mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{CH}_3$ (276 mg, 0.84 mmol) versetzt, und 5 h unter Rückfluß erhitzt. Die heiße, braune Suspension wird filtriert und die gelbe Lösung bis zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird zweimal mit jeweils 30 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Lösungen werden bis zur Trockne eingeeengt und das Produkt wird dreimal mit wenig Pentan gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet. Blaßgelbes Pulver; Ausb. 98 mg (26%); Smp. 154°C (Zers.). IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2076 m, 1993 vs, 1979 vs, 1932 s (CO). IR (KBr, cm^{-1}): 1744 vs (CO_2R), 1604 w, 1572 m, 1565 s, 1533 m (C=N, C=C). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.02$ (d, 1H, Ph, $^3J = 6.8$ Hz), 7.59–7.26 (m, 11H, Ph), 7.01 (m, 2H, Ph), 5.95 (s, 1H, αCH), 3.93 (s, 3H, OCH_3). ^{13}C NMR (100.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 221.40$, 214.21, 213.75 (CO), 187.84 (C=N), 185.18 (Mn–C), 169.98 (CO_2), 150.19, 141.41, 135.95, 135.44, 133.38, 131.53, 130.57, 130.01, 129.97, 129.72, 129.19, 129.08, 128.66, 128.06, 124.02 (Ph), 71.53 (αCH), 52.99 (OCH_3). Anal. Gef.: C, 62.57; H, 3.79; N, 2.78. $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{MnNO}_6$ (495.41). Ber.: C, 63.04; H, 3.67; N, 2.83%.

3.2. Synthese von 6–11

6. Zu einer Lösung von $\text{MeRe}(\text{CO})_5$ (541 mg, 1.59 mmol) in Oktan (60 ml) wird $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ (442 mg, 1.74 mmol) gegeben und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird der orangefarbene Niederschlag abfiltriert und die gelbe Lösung bis zur Trockne eingeeengt. Das Produkt wird dreimal mit wenig Pentan gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet.

Gelbes Pulver; Ausb. 472 mg (54%); Smp.: 104°C (Zers.). IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2092 m, 1991 vs, 1971 s, 1926 s (CO). IR (KBr, cm^{-1}): 1747 vs (CO_2R), 1604 w, 1572 s, 1540 m (C=N, C=C). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.24$ (m, 1H, Ph), 7.10–6.77 (m, 8H, Ph), 4.17 (s, 2H, αCH_2), 3.24 (s, 3H, OCH_3). ^{13}C NMR (100.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 193.98$, 192.46, 192.43, 188.92 (CO, C=N), 172.36 (Re–C), 169.30 (CO_2), 151.22,

143.11, 134.43, 133.99, 133.06, 130.05, 129.23, 127.94, 124.15 (Ph), 62.42 (αCH_2), 52.34 (OCH_3). Anal. Gef.: C, 44.84; H, 3.11; N, 2.47. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{NO}_6\text{Re} \cdot 0.25 \text{C}_5\text{H}_{12}$ (568.61). Ber.: C, 44.89; H, 3.02; N, 2.46%.

7. Eine Lösung von $\text{MeRe}(\text{CO})_5$ (195 mg, 0.57 mmol) in Oktan (30 ml) wird mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (168 mg, 0.63 mmol) versetzt und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird der orangefarbene Niederschlag abfiltriert und die Lösung eingeeengt, bis ein gelbes Öl zurückbleibt. Es wird dreimal mit wenig Pentan extrahiert. Die vereinigten Lösungen werden auf ca. 2 ml konzentriert und auf -78°C gekühlt. Der gelbe Niederschlag wird abzentrifugiert, einmal mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet.

Gelbes Pulver; Ausb. 87 mg (27%); Smp.: $71\text{--}74^\circ\text{C}$ (Zers.). IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2092 w, 1992 vs, 1971 s, 1927 s (CO). IR (KBr, cm^{-1}): 1740 vs (CO_2R), 1604 w, 1581 m, 1573 s, 1542 m (C=N, C=C). ^1H NMR (270 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.00$ (d, 1H, Ph, $^3J = 6.7$ Hz), 7.56–7.52 (m, 3H, Ph), 7.28–7.20 (m, 3H, Ph), 7.01–6.89 (m, 2H, Ph), 4.58 (s, 2H, αCH_2), 4.25 (q, 2H, OCH_2CH_3 , $^3J = 7.2$ Hz), 1.28 (t, 3H, OCH_2CH_3 , $^3J = 7.1$ Hz). ^{13}C NMR (67.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 194.15$, 192.48, 192.36, 188.88 (CO, C=N), 172.55 (Re–C), 169.25 (CO_2), 151.44, 142.78, 134.42, 133.76, 132.56, 130.60, 129.61, 128.27, 123.99 (Ph), 63.25, 62.46 (αCH_2 , OCH_2CH_3), 14.37 (OCH_2CH_3). Anal. Gef.: C, 45.80; H, 3.46; N, 2.18. $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{NO}_6\text{Re} \cdot 0.25 \text{C}_5\text{H}_{12}$ (582.64). Ber.: C, 45.87; H, 3.29; N, 2.40%.

8. Zu einer Lösung von $\text{MeRe}(\text{CO})_5$ (208 mg, 0.61 mmol) in Oktan (30 ml) gibt man $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NCHCH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ (180 mg, 0.67 mmol) und erhitzt 40 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird der braune Niederschlag abfiltriert und die gelbe Lösung bis zur Trockne eingeeengt. Das Produkt wird zweimal mit wenig Pentan gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet.

Gelbes Pulver; Ausb. 182 mg (53%); Smp.: 142°C (Zers.). IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2091 w, 1990 vs, 1972 s, 1927 m (CO). IR (KBr, cm^{-1}): 1748 vs (CO_2R), 1605 m, 1575 m, 1569 s, 1538 m (C=N, C=C). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.27$ (d, 1H, Ph, $^3J = 7.4$ Hz), 7.08–6.95 (m, 5H, Ph), 6.79 (m, 2H, Ph), 6.52 (dd, 1H, Ph), 4.41 (q, 1H, αCH , $^3J = 7.0$ Hz), 3.34 (s, 3H, OCH_3), 1.32 (d, 3H, CH_3 , $^3J = 6.8$ Hz). ^{13}C NMR (100.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 193.47$, 191.49, 191.23, 189.89, 188.51 (CO, C=N), 171.52 (Re–C), 170.60 (CO_2), 151.32, 142.95, 135.49, 133.91, 132.89, 129.85, 129.49, 129.23, 127.91, 127.42, 124.12 (Ph), 65.31 (αCH), 52.42 (OCH_3), 18.70 (CH_3). Anal. Gef.: C, 44.48; H, 3.15; N, 2.49. $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{NO}_6\text{Re}$ (564.60). Ber.: C, 44.67; H, 2.86; N, 2.48%.

9. $\text{MeRe}(\text{CO})_5$ (212 mg, 0.62 mmol) wird in Oktan (25 ml) gelöst, mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NCH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{CO}_2\text{CH}_3$ (204 mg, 0.69 mmol) versetzt, und 46 h unter Rückfluß

erhitzt. Die heiße, grau-grüne Suspension wird filtriert und über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Die gelben Kristalle werden isoliert und im Ölpumpenvak. getrocknet.

Gelbe Kristalle; Ausb. 220 mg (60%); Smp.: $158\text{--}160^\circ\text{C}$ (Zers.). IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2090 m, 1985 vs, br, 1931 s (CO). IR (KBr, cm^{-1}): 1755 vs (CO_2R), 1601 w, 1575 m, 1565 s, 1533 m (C=N, C=C). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.27$ (d, 1H, Ph, $^3J = 6.9$ Hz), 7.19–6.98 (m, 5H, Ph), 6.80–6.77 (m, 2H, Ph), 6.65 (d, 1H, Ph), 4.07 (d, 1H, αCH , $^3J = 10.7$ Hz), 3.34 (s, 3H, OCH_3), 2.70 (m, 1H, βCH), 0.76 (d, 3H, CH_3 , $^3J = 6.4$ Hz), 0.59 (d, 3H, CH_3 , $^3J = 6.7$ Hz). ^{13}C NMR (100.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 193.09$, 192.45, 190.97, 189.55, 188.92 (CO, C=N), 171.83 (Re–C), 169.65 (CO_2), 151.70, 142.88, 136.03, 134.25, 132.89, 129.74, 129.13, 128.79, 124.14 (Ph, 2 Sig. u. LM), 75.53 (αCH), 52.10 (OCH_3), 30.72 (βCH), 20.19 (CH_3), 19.82 (CH_3). Anal. Gef.: C, 45.77; H, 3.37; N, 2.26. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{NO}_6\text{Re}$ (592.66). Ber.: C, 46.61; H, 3.41; N, 2.36%.

10. Eine Lösung von $\text{MeRe}(\text{CO})_5$ (212 mg, 0.62 mmol) in Oktan (30 ml) wird mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NCHCH}_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (220 mg, 0.68 mmol) versetzt und 33 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird der braune Niederschlag abfiltriert. Die Lösung wird bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand wird zweimal mit wenig Pentan gewaschen. Es wird zweimal mit jeweils 40 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Lösungen werden eingeeengt, bis ein gelbes Öl zurückbleibt. Das Produkt kristallisiert aus wenig Pentan bei -30°C und wird im Ölpumpenvak. getrocknet.

Gelbes Pulver; Ausb. 70 mg (18%); Smp.: 113°C (Zers.). IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2090 m, 1989 vs, sh, 1928 s (CO), 1738 m (CO_2R). IR (KBr, cm^{-1}): 1744 vs, 1730 s (CO_2R), 1576 m, 1566 s, 1534 s (C=C). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.28$ (d, 1H, Ph, $^3J = 7.5$ Hz), 7.27–6.97 (m, 5H, Ph), 6.86–6.81 (m, 2H, Ph), 6.56 (m, 1H, Ph), 4.55 (dd, 1H, αCH , $^3J_1 = 8.9$ Hz, $^3J_2 = 4.4$ Hz), 4.12 (qd, 1H, OCH_2CH_3 , $J_1 = 10.9$ Hz, $J_2 = 7.1$ Hz), 3.85 (qd, 1H, OCH_2CH_3 , $J_1 = 10.9$ Hz, $J_2 = 7.0$ Hz), 2.25–2.18 (m, 1H, βCH_2), 2.14–2.07 (m, 1H, βCH_2), 1.30 (m, 1H, γCH), 0.95 (t, 3H, OCH_2CH_3 , $^3J = 7.3$ Hz), 0.80 (d, 3H, CH_3 , $^3J = 6.5$ Hz), 0.40 (d, 3H, CH_3 , $^3J = 6.9$ Hz). ^{13}C NMR (100.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 193.38$, 191.86, 191.79, 190.09, 188.51 (CO, C=N), 171.65 (Re–C), 170.42 (CO_2), 151.48, 142.93, 135.54, 134.12, 132.81, 129.94, 129.20, 128.95, 128.83, 128.22, 124.11 (Ph), 67.97 (αCH), 62.31 (OCH_2CH_3), 42.02 (βCH_2), 24.54 (γCH), 23.38 (CH_3), 22.10 (CH_3), 14.10 (OCH_2CH_3). Anal. Gef.: C, 48.22; H, 4.06; N, 2.07. $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{NO}_6\text{Re}$ (620.72). Ber.: C, 48.38; H, 3.91; N, 2.26%.

11. Zu einer Lösung von $\text{MeRe}(\text{CO})_5$ (222 mg, 0.65 mmol) in Oktan (30 ml) wird

$\text{Ph}_2\text{C}=\text{NCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{CH}_3$ (237 mg, 0.72 mmol) gegeben und 32 h unter Rückfluß erhitzt. Die heiße Suspension wird filtriert und über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Der Niederschlag wird isoliert und zweimal mit wenig Pentan gewaschen. Das Produkt wird aus Oktan umkristallisiert und im Ölpumpenvak. getrocknet.

Gelbes Pulver; Ausb. 151 mg (37%); Smp.: 151°C (Zers.). IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2091 w, 1990 vs, 1972 s, 1924 m (CO). IR (KBr, cm^{-1}): 1741 vs (CO_2R), 1603 w, 1576 m, 1561 m, 1527 m (C=N, C=C). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.29$ (d, 1H, Ph, $^3J = 6.7$ Hz), 7.41–7.39 (m, 2H, Ph), 7.16–6.72 (m, 11H, Ph), 5.91 (s, 1H, αCH), 3.36 (s, 3H, OCH_3). ^{13}C NMR (100.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 193.75$, 192.37, 191.72, 188.66, 188.55 (CO, C=N), 173.92 (Re–C), 169.84 (CO_2), 151.26, 142.60, 136.06, 135.54, 134.27, 132.34, 130.65, 130.02, 129.97, 129.79, 129.39, 129.19, 128.78, 128.03, 123.91 (Ph), 72.34 (αCH), 53.12 (OCH_3). Anal. Gef.: C, 49.71; H, 2.90; N, 2.21. $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{NO}_6\text{Re}$ (626.67). Ber.: C, 49.83; H, 2.90; N, 2.23%.

3.3. Synthese von 12–14

3.3.1. Allgemeine Versuchsvorschrift

Zu einer Lösung von **6**, **8** oder **9** (0.2 mmol) in Methylenchlorid (10 ml) werden bei 0°C 28 μl HBF_4 (54% in Ether) zuge tropft. Nach 15 min wird die klare Lösung 2 h bei Raumtemp. gerührt, auf ca. 1 ml eingeeengt und das Produkt mit viel Pentan ausgefällt. Es wird zweimal mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet.

12. Gelbes Pulver; Ausb. 121 mg (95%). IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2128 m, 2034 vs, 2001 s, 1969 s (CO), 1657 m (CO_2R) IR (Nujol, cm^{-1}): 1598 m, sh (C=N, C=C), 1063 vs, br (BF_4) ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.56$ – 7.51 (m, 8H, Ph), 7.39–7.38 (m, 2H, Ph), 4.87 (s, 2H, αCH_2), 4.11 (s, 3H, OCH_3). ^{13}C NMR (100.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 190.33$, 187.42, 187.38, 185.37, 184.52 (CO, C=N, CO_2), 142.89, 136.62, 132.16, 132.02, 130.10, 130.03, 127.57, 127.27 (Ph), 61.00 (αCH_2), 57.87 (OCH_3). Anal. Gef.: C, 37.43; H, 2.57; N, 2.10. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{NO}_6\text{Re}$ (638.39). Ber.: C, 37.63; H, 2.37; N, 2.19%.

13. Blaßgelbes Pulver; Ausb. 121 mg (93%). IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2129 m, 2034 vs, 1996 vs, 1971 vs (CO), 1650 m (CO_2R) IR (Nujol, cm^{-1}): 1614 m, 1597 m (C=N, C=C), 1060 s, br (BF_4) ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.58$ – 7.47 (m, 8H, Ph), 7.44–7.42 (m, 2H, Ph), 5.37 (q, 1H, αCH , $^3J = 7.5$ Hz), 4.15 (s, 3H, OCH_3), 1.48 (d, 3H, CH_3 , $^3J = 7.6$ Hz). ^{13}C NMR (100.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 191.28$, 189.62, 187.17, 184.35, 183.74 (CO, C=N, CO_2), 143.60, 136.46, 131.73, 131.55, 130.53, 130.34, 126.41, 125.95 (Ph), 64.73 (αCH), 58.26 (OCH_3), 18.97 (CH_3). Anal. Gef.: C, 38.49; H, 2.94; N, 2.05. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{BF}_4\text{NO}_6\text{Re}$ (652.42). Ber.: C, 38.66; H, 2.63; N, 2.15%.

14. Blaßgelbes Pulver; Ausb. 131 mg (96%). IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2127 m, 2033 vs, 2001 vs, 1968 s (CO), 1646 m (CO_2R). IR (Nujol, cm^{-1}): 1611 m, 1595 m (C=N, C=C), 1065 s, br (BF_4). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.58$ – 7.48 (m, 10H, Ph), 5.36 (d, 1H, αCH , $^3J = 5.6$ Hz), 4.23 (s, 3H, OCH_3), 2.19 (m, 1H, βCH), 1.01 (d, 3H, CH_3 , $^3J = 6.9$ Hz), 0.87 (d, 3H, CH_3 , $^3J = 7.3$ Hz). ^{13}C NMR (100.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 192.60$, 188.38, 187.95, 186.65, 184.56, 183.09 (CO, C=N, CO_2), 144.06, 137.01, 132.54, 132.33, 130.61, 130.55, 130.37, 128.26 (Ph), 73.90 (αCH), 58.25 (OCH_3), 36.12 (βCH), 20.90 (CH_3), 18.88 (CH_3). Anal. Gef.: C, 39.94; H, 3.47; N, 1.95. $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{BF}_4\text{NO}_6\text{Re}$ (680.48). Ber.: C, 40.60; H, 3.12; N, 2.06%.

4. Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für großzügige Förderung.

References

- [1] B. Schreiner, M. Prem, W. Bauer, K. Polborn, W. Beck, Z. Naturforsch. Im Druck.
- [2] A.C. Cope, R.W. Siekman, J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 3272.
- [3] A.C. Cope, E.C. Friedrich, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 909.
- [4] A.D. Ryabov, Chem. Rev. 90 (1990) 403.
- [5] I. Omae, Chem. Rev. 79 (1979) 287.
- [6] M.I. Bruce, Angew. Chem. 89 (1977) 75.
- [7] A.D. Ryabov, Synthesis, (1985) 233.
- [8] M. Pfeffer, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 109 (1990) 567.
- [9] G.R. Newkome, W.E. Puckett, V.K. Gupta, G.E. Kiefer, Chem. Rev. 86 (1986) 451.
- [10] E.C. Constable, Polyhedron 3 (1984) 1037.
- [11] S. Lotz, P.H. van Rooyen, R. Meyer, Adv. Organomet. Chem. 37 (1995) 219.
- [12] T.C. Flood, Comprehensive Organometallic Chemistry, Pergamon, Oxford (1995) Vol. 6, 21.
- [13] Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Springer, Berlin, 1989, Organorhenium Compounds Part 1, 406.
- [14] N.M. Boag, H.D. Kaesz, Comprehensive Organometallic Chemistry, Pergamon, Oxford (1982) Vol. 4, 219.
- [15] M.I. Bruce, B.L. Goodall, I. Matsuda, Aust. J. Chem. 28 (1975) 1259.
- [16] R.L. Bennett, M.I. Bruce, I. Matsuda, Aust. J. Chem. 28 (1975) 1265.
- [17] R.L. Bennett, M.I. Bruce, B.L. Goodall, F.G.A. Stone, Aust. J. Chem. 27 (1974) 2131.
- [18] R.M. Ceder, J. Sales, X. Solans, M. Font-Altaba, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1986) 1351.
- [19] J.M. Vila, M. Gayoso, M.T. Pereira, M. Lopez, G. Alonso, J.J. Fernandez, J. Organomet. Chem. 445 (1993) 287.
- [20] J.M. Vila, M. Gayoso, M.T. Pereira, M.L. Torres, J.J. Fernandez, A. Fernandez, J.M. Ortigueira, J. Organomet. Chem. 506 (1996) 165.
- [21] M. Pfeffer, E.P. Urriolabeitia, Inorg. Chem. 34 (1995) 643.

- [22] J.P. Dukic, A. Maise, M. Pfeffer, *Organometallics* 16 (1997) 657.
- [23] N.P. Robinson, L. Main, B.K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.* 349 (1988) 209.
- [24] J.M. Cooney, L.H.P. Gommans, L. Main, B.K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.* 349 (1988) 197.
- [25] R.C. Cambie, M.R. Metzler, C.E.F. Rickard, P.S. Rutledge, P.D. Woodgate, *J. Organomet. Chem.* 425 (1992) 59.
- [26] W.J. Grigsby, L. Main, B.K. Nicholson, *Organometallics* 12 (1993) 397.
- [27] G.J. Depree, N.D. Childerhouse, B.K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.* 533 (1997) 143.
- [28] J.M. Cooney, C.V. Depree, L. Main, B.K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.* 515 (1996) 109.
- [29] L.S. Liebeskind, S.A. Johnson, J.S. Mc Callum, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 4397.
- [30] N.P. Robinson, L. Main, B.K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.* 364 (1989) C37.
- [31] L.H.P. Gommans, L. Main, B.K. Nicholson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1987) 761.
- [32] R.C. Cambie, M.R. Metzler, P.S. Rutledge, P.D. Woodgate, *J. Organomet. Chem.* 429 (1992) 41.
- [33] R.C. Cambie, M.R. Metzler, P.S. Rutledge, P.D. Woodgate, *J. Organomet. Chem.* 429 (1992) 59.
- [34] L.S. Liebeskind, J.R. Gasdaska, J.S. McCallum, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 669.
- [35] R.C. Cambie, M.R. Metzler, C.E.F. Rickard, P.S. Rutledge, P.D. Woodgate, *J. Organomet. Chem.* 426 (1992) 213.
- [36] W. Tully, L. Main, B.K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.* 507 (1996) 103.
- [37] M.I. Bruce, B.L. Goodall, F.G.A. Stone, *J. Organomet. Chem.* 60 (1973) 343.
- [38] R.L. Bennett, M.I. Bruce, B.L. Goodall, M.Z. Iqbal, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1972) 1787.
- [39] M.I. Bruce, M.Z. Iqbal, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 3204.
- [40] M.I. Bruce, B.L. Goodall, G.L. Sheppard, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1975) 591.
- [41] R. McKinney, G. Firestein, H.D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7910.
- [42] R.J. McKinney, G. Firestein, H.D. Kaesz, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 2057.
- [43] S. Schreiber Crawford, H.D. Kaesz, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 3193.
- [44] H. Alper, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 962.
- [45] R.J. McKinney, H.D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3066.
- [46] B.T. Huie, C.B. Knobler, G. Firestein, R.J. McKinney, H.D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7852.
- [47] P. Spellane, R.J. Watts, A. Vogler, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 5633.
- [48] M.J. O'Donnell, W.D. Bennett, *Tetrahedron* 44 (1988) 5389, und dort zitierte Literatur.
- [49] D. Freiesleben, K. Polborn, C. Robl, K. Sünkel, W. Beck, *Can. J. Chem.* 73 (1995) 1164.
- [50] N. Steiner, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1759.
- [51] B. Kayser, H. Nöth, M. Schmidt, W. Steglich, W. Beck, *Chem. Ber.* 129 (1996) 1617.
- [52] I. Zahn, K. Polborn, B. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.* 124 (1991) 1065.
- [53] I. Zahn, B. Wagner, K. Polborn, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 394 (1990) 601.
- [54] J. Albert, R.M. Ceder, M. Gomez, J. Granell, J. Sales, *Organometallics* 11 (1992) 1536.
- [55] R. Bosque, C. Lopez, J. Sales, *J. Organomet. Chem.* 498 (1995) 147.
- [56] M.J. O'Donnell, R.L. Polt, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 2663.
- [57] R.W. Hay, L.J. Porter, *Aust. J. Chem.* 20 (1967) 675.
- [58] R. Bergs, R. Krämer, M. Maurus, B. Schreiner, R. Urban, C. Missling, K. Polborn, K. Sünkel, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B* 51 (1996) 187.
- [59] R.G. Little, R.J. Doedens, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 840.
- [60] C. Morton, D.J. Duncalf, J.P. Rourke, *J. Organomet. Chem.* 530 (1997) 19.
- [61] R. Lin, Y. Fu, C.P. Brock, T.F. Guarr, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 4346.
- [62] V.W. Yam, K.M. Wong, V.W. Lee, K.K. Lo, K. Cheung, *Organometallics* 14 (1995) 4034.
- [63] R.J. Shaver, M.W. Perkovic, D.P. Rillema, C. Woods, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 5446.
- [64] V.W. Yam, V.C. Lau, K. Cheung, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 259.
- [65] P.O. Nubel, S.R. Wilson, T.L. Brown, *Organometallics* 2 (1983) 515.
- [66] W.E. Carroll, R. Bau, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 825.
- [67] W. Beck, K. Raab, *Inorg. Synth.* 26 (1989) 107.
- [68] M.J. McKinney, S.S. Crawford, *Inorg. Synth.* 26 (1989) 155.