

Metallorganische Lewis–Säuren, LVI¹ Vom Bis(alkin)-Komplex $[(OC)_4Re(\eta^2-MeC\equiv CMe)_2]^+ BF_4^-$ zu $[(OC)_4Re(\eta^4-C_4Me_4)]^+ BF_4^-$ mit rechteckigem Cyclobutadien–Liganden. Die erste beobachtbare *cis*-Bis(alkin)/Cyclobutadien–Umlagerung

Elisabeth Lippmann^a, Thomas Kerscher^a, Bernd Aechter^a, Christian Robl^{2,b},
Wolfgang Beck^{a,*}, David W. Price^c, Markus Metz^d, Peter Hofmann^d

^a Institut für Anorganische Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität, Meiserstr. 1, D-80333, München, Germany

^b Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, August-Bebel-Str. 2, D-07743, Jena, Germany

^c Department of Chemistry, University of Reading, Whiteknights, Reading, RG6 6AD, UK

^d Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120, Heidelberg, Germany

Received 23 October 1997

Abstract

Reaction of the 14-electron cation $[Re(CO)_4]^+$ $[as (OC)_4Re(OEt_2)FBF_3]$ with 2-butyne yields the bis(alkyne) complex $[(OC)_4Re(\eta^2-MeC\equiv CMe)_2]^+ BF_4^-$ (**1**), the first isolated *cis*-bis(alkyne) transition metal complex with a d^6 electron count. At ambient temperature and in the presence of O- or N-donors **1** isomerizes to the stable tetramethylcyclobutadiene complex $[(OC)_4Re(\eta^4-C_4Me_4)]^+ BF_4^-$ (**2**), which forms a distorted trigonal bipyramid with a rectangular, cyclobutadiene ring in the equatorial position, and with remarkably different axial and equatorial Re–C–O bonds. Bonding, electronic structures and molecular geometries of **1** and **2** have been studied by means of Extended Hückel MO calculations. The isomerization reaction **1** \rightarrow **2** is commented upon with respect to its mechanistic implications. A rhenacyclopentatriene intermediate is proposed, its electronic structure is described and its transformation to **2** is analyzed. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Rhenium carbonyl complexes; Alkyne complexes; Alkyne coupling; Tetramethylcyclobutadiene; Electronic structure calculations

Die Koordination von Alkinen an Metallzentren wird seit den Anfängen der Organometallchemie intensiv untersucht und hat in der Vergangenheit wesentlich zum generellen Verständnis von Metall–Ligand–Wechselwirkungen beigetragen. Besonders die Reaktionen von Alkinen mit Metallcarbonylen wurden schon sehr früh studiert und liefern eine große Vielfalt organischer

und metallorganischer Produkte [2]. Das unverändert hohe Interesse an Alkinen ist heute aber in erster Linie durch ihr Potential bedingt, eine Vielfalt von teils hochselektiven intra- und intermolekularen Verknüpfungsreaktionen acetylenischer Liganden untereinander oder mit anderen organischen Bausteinen in der Koordinationssphäre mono- oder polynuclearer Übergangsmetallkomplexe zu induzieren. Eine große Anzahl wichtiger organischer Substanzklassen läßt sich durch metallvermittelte Alkinreaktionen wie z.B. die Dötz- [3] oder die Pauson–Khand-Reaktion [4] synthetisieren, und die Rolle solcher Transformationen im

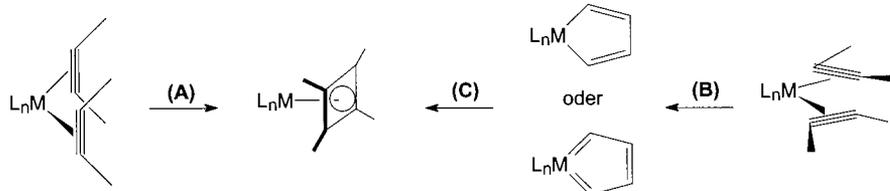
* Corresponding author. Tel.: +49 89 5902219.

¹ 55. Mitteilung siehe Ref. [1]. Herrn Professor Peter Maitlis zum 65. Geburtstag in Verbundenheit gewidmet.

² Röntgenstrukturanalyse

Rahmen stöchiometrischer oder sogar katalytischer Synthesen gewinnt zunehmende Bedeutung in der präparativen organischen Chemie [5].

Eine besonders wichtige und faszinierende Klasse metallorganischer Alkinreaktionen stellen neben der Alkinpolymerisation [6] und der Alkinmetathese [7] zweifelsohne die Cyclooligomerisierungen von Alkinen am Metall dar, vertreten in erster Linie etwa durch Aromaten- oder Heteroaromatensynthesen [8], oder die Cyclotetramerisierung von Alkinen zu Cyclooctatetraenen [9]. Interessanterweise sind nur in den wenigsten Fällen die mechanistischen Abläufe metallvermittelter Alkin-Verknüpfungsreaktionen im Detail untersucht und verstanden. In den meisten Fällen bilden Analogie- und Plausibilitätsbetrachtungen die Grundlage der üblichen mechanistischen Szenarien.



Zu den einfachsten Verknüpfungsreaktionen von Alkinen an Metallzentren gehört die Kopplung zweier Acetylenbausteine, die zu Cyclobutadien-Komplexen [10] oder zu Metallacyclopentadienen (Metallolen) führt [2,11,12]. Auch einige Beispiele für die Bildung von Metallacyclopentatrienen [13] sind bekannt. Der Mechanismus der Bildung von Cyclobutadien-Liganden an Metallen wurde zwar bereits recht häufig diskutiert [14], ist aber in seinen Einzelheiten (eventuelle Zwischenstufen, Übergangszustände, Energetik) nach wie vor nicht eindeutig charakterisiert, obwohl die Synthese des ersten Übergangsmetall-Cyclobutadienkomplexes (η^4 -C₄Ph₄)Fe(CO)₃ durch Hübel et al. bereits aus dem Jahre 1959 stammt [15]. Nach einfachen theoretischen Modellvorstellungen [16] und nach MO-Rechnungen [17] ist lediglich klar, daß eine konzertierte (2 + 2)-Cycloaddition von zwei coparallelen Alkinliganden, die entsprechend (A) am Metallatom direkt zu einem η^4 -metallkoordinierten Cyclobutadienring führen würde, energetisch ungünstig, weil symmetrieverboten ist. Favorisiert wird üblicherweise die Bildung des Cyclobutadien-Liganden über eine Metallacyclopentadien-Zwischenstufe (oder ein Metallacyclopentatrien-Intermediat), das durch oxidative Kupplung von zwei coplanar orientierten Alkinen entsteht (B). Bei geeigneter elektronischer Konfiguration und abhängig von den Coliganden am Metall ist eine derartige Kopplung von zwei Alkinen unter Ausbildung von zwei M–C- und einer C–C-Bindung ein Prozess, der ohne durch Orbitalsymmetrie-Restriktionen erzwungene Barrieren

und thermochemisch begünstigt verlaufen kann [12]a. So ist etwa die Umwandlung des Bis(alkin)-Komplexes (η^5 -C₅H₅)(Cl)Mo(ArC≡CAr)₂ in ein Metallacyclopentatrien experimentell bekannt [13]b, die Bildung von anderen Metallacyclopentatrienen wurde beschrieben [13], und an vielen Übergangsmetallfragmenten ließ sich die Bildung von Metallacyclopentadienen durch Alkin-kopplung (B) verwirklichen [2,11,12]. Metallacyclopentadiene sind nach heutigen Erkenntnissen auch bei metallinduzierten Benzol- und Aromatensynthesen aus Alkinen die entscheidenden Intermediate, die entweder durch Insertion eines weiteren Alkinmoleküls in die Metall–Kohlenstoff-Bindung oder durch direkte Cycloaddition des Alkins an die beiden α -C-Atome des Metallacyclopentadiens und jeweils nachfolgende reduktive Eliminierung des Metallfragments die Bildung des aromatischen Sechsrings bedingen.

Unklar bleibt bei der Synthese von Cyclobutadienkomplexen aber auch unter Annahme von Metallacyclopentadien- oder Metallacyclopentatrien-Zwischenstufen der eigentliche Ablauf der Cyclobutadienbildung (C) am Metall, obwohl die Umwandlung von Metallacyclopentadienen in Cyclobutadien-Komplexe beschrieben worden ist [10,12,14]. Nur wenige Beispiele für die Umwandlung eines Übergangsmetallkomplexes mit zwei Alkinliganden in einen Cyclobutadienkomplex bei gleichzeitiger eindeutiger Charakterisierung von Edukt und Produkt sind überhaupt bekannt [18], und bisher konnten noch keine Intermediate nachgewiesen oder beobachtet werden.

Übergangsmetallkomplexe mit zwei Alkinliganden sind in einer ganzen Reihe von Fällen bekannt [19]. Unserer Kenntnis nach gibt es jedoch keinen einzigen Fall eines stabilen Bisalkinkomplexes L_nM(RC≡CR)₂ mit *cis*-Koordination zweier Alkine, in dem das Metallzentrum eine Elektronenkonfiguration aufweist, die zur Bildung eines Cyclobutadienkomplexes L_nM(C₄R₄) geeignet wäre, und für den diese Transformation tatsächlich gefunden wurde. Prototypen solcher Metallfragmente L_nM [20] wären etwa d⁸-ML₃ wie Fe(CO)₃ oder CpCo, d⁶-ML₄ wie Cr(CO)₄, Mo(CO)₄ und W(CO)₄, d⁸-ML₂ wie PdCl₂ oder d¹⁰-ML₂ wie (PR₃)₂Ni bzw. isolobale Analoga dieser Baugruppen, deren Elektronenstruktur die Bildung stabiler, isomerer Cyclobutadienkomplexe mit 18- oder 16-Elektronenkonfiguration erlaubt, die allesamt bekannt sind. In all diesen Fällen hätten isomere Bisalkinkomplexe—sofern Alkinliganden mindestens als 2e-Donoren fungieren—

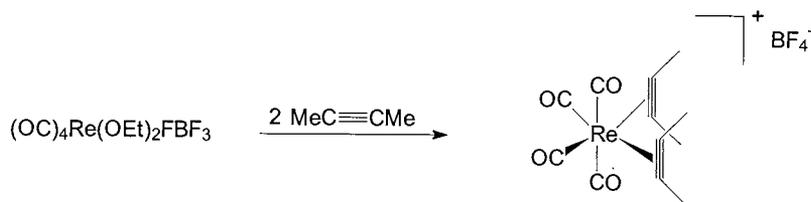
die gleiche Elektronenzahl am Metall, konnten aber bisher in keinem Fall isoliert oder wenigstens als Zwischenstufen bei der Cyclobutadien-Bildung am Metall beobachtet werden. In allen stabilen und charakterisierten *cis*-Bisalkin-Komplexen $L_nM(RC\equiv CR)_2$ hingegen ist entweder die *d*-Konfiguration am Metall ungeeignet, die elektronischen Bedürfnisse der isomeren Cyclobutadienkomplexe $L_nM(C_4R_4)$ zu befriedigen ($ML_n = d^4-ML_4$ [19]a–d, d^6-ML_2 [19]e, d^4-ML_2 [19]f–j), oder die beiden Alkine besetzen wie in $W(CO)_2(L_2)(RC\equiv CR)_2$ [19]k,l,d oder $W(OAr)_2(RC\equiv CR)_2$ [13]d,f *trans*-Positionen am Metall.

Im folgenden berichten wir über den ersten Fall, in dem für ein Metalltemplat des Typs d^6-ML_4 beide Strukturen, der *cis*-Bisalkin-Komplex $[(CO)_4Re(\eta^2-MeC-CMe)_2]BF_4$ (**1**) und der Cyclobutadienkomplex $[(CO)_4Re(\eta^4-C_4Me_4)]BF_4$ (**2**) synthetisiert werden konnten. Durch Umsetzungen von 2-Butin mit dem elektronisch (14-Elektronen-System) und koordinativ zweifach ungesättigten $[(OC)_4Re]^+$ -Kation, das wir durch Protonierung des Allylkomplexes $(\eta^3-C_3H_5)Re(CO)_4$ erhielten [21,22] und das sich als günstige Ausgangsverbindung für zahlreiche Reaktionen erwies, konnte dieses Ziel realisiert werden.

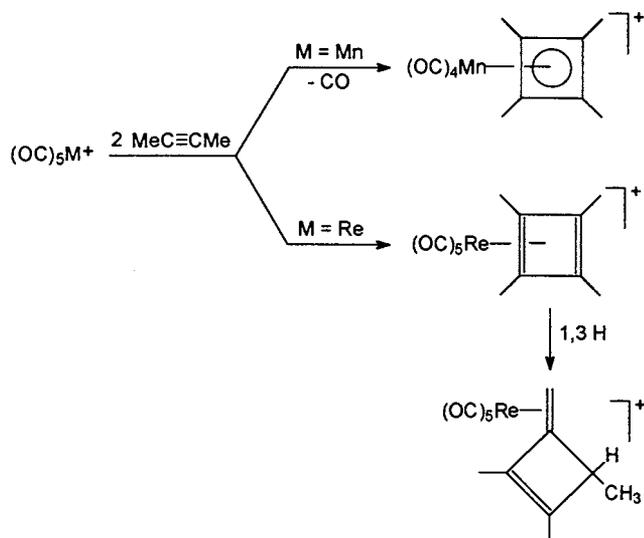
clobuten-Komplex, der über eine Cyclobutadien-Verbindung und anschließende [1,3]-H-Wanderung entstehen kann [23]. Bei der analogen Reaktion mit $(OC)_5MnFBF_3$ entsteht der kationische Tetramethylcyclobutadien-Komplex $[(OC)_4Mn(\eta^4-C_4Me_4)]^+ BF_4^-$, da sich in der Mangan-Verbindung ein CO-Ligand leichter substituieren läßt [24]. Er ist isoelektronisch zum ersten Cyclobutadien-Komplex eines Übergangsmetalls der VII. Nebengruppe, $(OC)_2(ON)Mn(\eta^4-C_4Ph_4)$ [25], der schon 1982 dargestellt wurde. Bis(alkin)-Komplexe konnten hier nicht als Zwischenstufe nachgewiesen werden.

1. Reaktion von 2-Butin mit dem $[(OC)_4Re]^+$ -Kation, Synthese von **1**

Die Umsetzungen des in situ durch Protonierung des Allyl-Komplexes $(OC)_4Re(\eta^3-C_3H_5)$ mit $HBF_4 \cdot$ Etherat erhaltenen $[(OC)_4Re]^+$ -Kations mit 2-Butin führt in Dichlormethan zu dem Bis(alkin)-Komplex **1**, der als rotes Öl anfällt. Aus dem Carbonylbereich seines IR-Spektrums läßt sich eine insgesamt oktaedrische Struktur mit *cis*-Anordnung der beiden Alkinliganden und C_{2v} -Gesamtsymmetrie ableiten.



Bereits früher untersuchten wir die Reaktion der 16-Elektronen-Kationen $[(OC)_5M]^+$ ($M = Mn, Re$) mit 2-Butin [23,24]. Sie führt mit $(OC)_5ReF_3$ unter Erhalt der $(OC)_5Re$ -Gruppe zu einem Methylency-



In den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **1** ist jeweils nur ein Signal für die Methylgruppen und ein ^{13}C -NMR-Signal für die $C\equiv C$ -Gruppen zu beobachten.

Die Resonanz von Alkin-C-Atomen hängt stark vom Metall und den übrigen Liganden ab. So wurden ^{13}C -NMR-spektroskopisch für den Butin-Liganden im kationischen Bis(alkin)-molybdänkomplex $[Cp(CO)(MeCCMe)_2Mo][BF_4]$ zwei Signale bei δ 146.2 und 165.1 ppm, und im analogen Acetonitrilkomplex $[Cp(CH_3CN)(MeCCMe)_2Mo][BF_4]$ Signale bei δ 161.9 und 181.7 ppm beobachtet [26]. Im Monoalkin-Komplex $[Cp(PPh_3)(CO)(MeCCMe)Mo][BF_4]$ liegt das entsprechende ^{13}C -NMR-Signal bei δ 234 ppm [26]. Die chemische Verschiebung der Signale der Alkin-C-Atome von **1** beträgt 132.0 ppm.

Die NMR-Äquivalenz der Methylgruppen und der Alkin-C-Atome von **1**, die in CD_2Cl_2 bis $-90^\circ C$ ohne Linienverbreiterung bestehen bleibt, schließt eine coplanare 'in-plane' *cis*-Orientierung der beiden Butinliganden aus und ist nur konsistent mit einer parallelen Stellung 'upright' oder schnellen Alkinrotation am C_{2v} - $Re(CO)_4$ -Fragment. Die Bindung der Liganden $MeC\equiv CMe$ am Rhenium ist so fest, daß auch nach 48

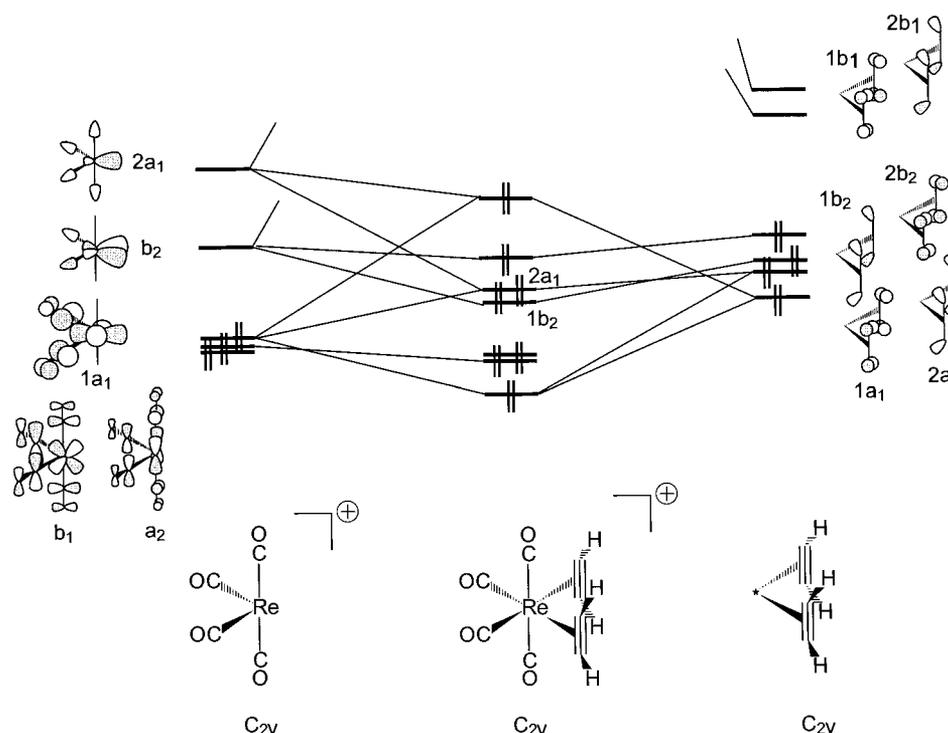


Abb. 1. Wechselwirkungsdiagramm zwischen $[(OC)_4Re]^+$ und $[(C_2H_2)_2]$. Nur die wichtigen Beiträge zu den Molekülorbitalen sind schematisch wiedergegeben.

Stunden mit einem Überschuß von 1-Hexin kein Austausch erfolgt. Vorläufige Versuche zeigen jedoch, daß offenbar Alkoxy-substituierte Acetylene 1-Butin zu ersetzen vermögen.

1.1. Zur Elektronenstruktur und Molekülgeometrie von **1**

Um die energetisch günstigste rotamere Einstellung bzw. die Energieanforderungen der Alkinrotation in **1** zu untersuchen, haben wir MO-Rechnungen vom Extended Hückel Typ [17] am Modellsystem *cis*- $[(OC)_4Re(HC\equiv CH)_2]^+$ durchgeführt, die für Fragestellungen dieser Art sichere Aussagen liefern.

Die unabhängige Rotation der Alkinliganden im oktaedrischen Modell *cis*- $[(OC)_4Re(HC\equiv CH)_2]^+$ unter gleichzeitiger Optimierung des equatorialen CO–Re–CO-Winkels α und des Winkels β zwischen den beiden C=C-Mittelpunkten und Re ergibt ein Minimum (**1a**), in dem die Alkinliganden parallel zur axialen OC–Re–CO-Bindung stehen ($\alpha = 82^\circ$, $\beta = 90^\circ$). Die Struktur mit zwei coplanaren Acetylenen (**1b**, $\alpha = 85^\circ$, $\beta = 107.5^\circ$) stellt die energetisch ungünstigste Geometrie dar, die allerdings für C_2H_2 als Liganden nur um ca. 10 kcal höher liegt. Der Rotation beider Alkine und damit einer für die Alkin-Alkin-Verknüpfung notwendigen Einstellung **1b** steht damit kein elektronisches Hindernis entgegen. Die Gründe für den Energieunterschied beider Konformere lassen sich auf eine insgesamt effek-

tivere Metall-Ligand-Wechselwirkung in **1a** zurückführen. Ein Wechselwirkungsdiagramm zwischen $[(OC)_4Re]^+$ als typisches C_{2v} - ML_4 -Fragment [27] und den zwei Alkinliganden für die Minimumsgeometrie ist in Abb. 1 wiedergegeben. Während die antibindende Wechselwirkung zwischen den $1a_1$ -Orbitalen von Bis-Alkin- und Metallfragment im HOMO des Modellsystems durch das bindende Einmischen des Metall-MO's $2a_1$ abgeschwächt wird, führen die $1b_2$ - und $2a_1$ -MO's des $[(OC)_4Re(HC\equiv CH)_2]^+$ -Komplexes zu bindenden Wechselwirkungen. Die Rückbindung kommt in der Stabilisierung der Metallorbitale b_1 und a_2 zum Ausdruck.

Die größere Stabilität von **1a** im Vergleich zum energetischen Maximum **1b** oder auch Geometrien mit anderer Alkinorientierung fußt sowohl auf einer etwas stärkeren Alkin-zu-Metall Donor-Wechselwirkung als auch auf besserer Rückbindung vom Rhenium zu den organischen Liganden. Dies zeigt sich in der elektronischen Population der Fragmentorbitale beider Strukturen.

Für den realen Komplex **1** ist der Stabilitätsunterschied zwischen den beiden C_{2v} -Einstellungsvarianten der Alkinliganden noch größer, da aufgrund der Methylgruppen die freie Drehbarkeit der Alkinliganden erheblich eingeschränkt wird. Ein gleichzeitige coplanare Einstellung **1b** von zwei in normaler η^2 -Manier gebundenen 1-Butinen ist aus sterischen Gründen an $Re(CO_4)^+$ nicht mehr möglich, und eine dynamische

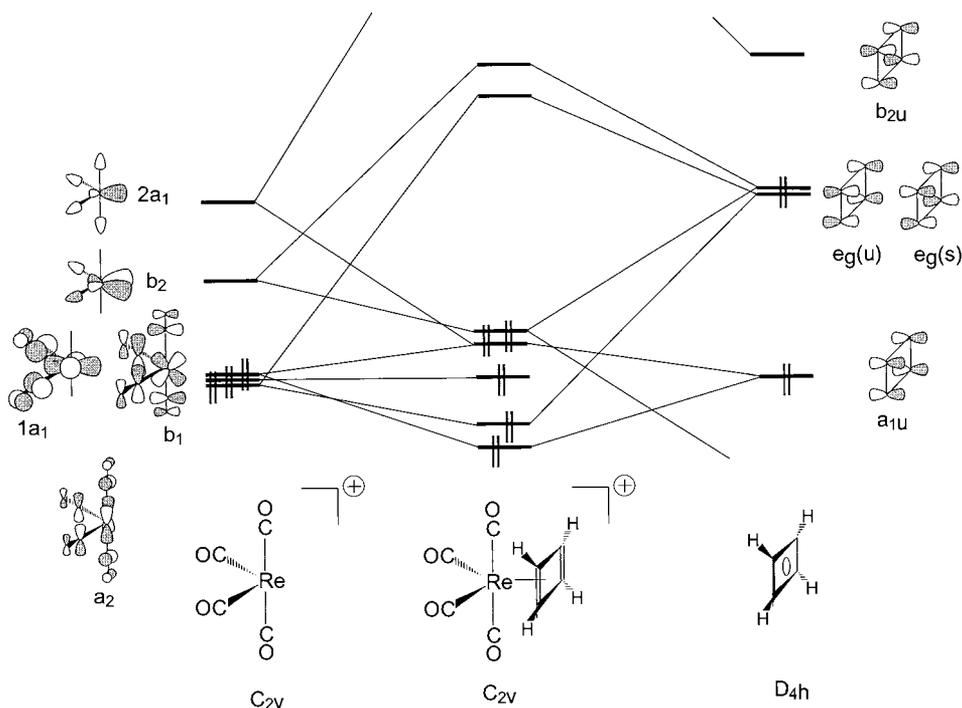


Abb. 2. Beschreibung der Rhenium-Cyclobutadien-Bindungsverhältnisse; obwohl der Cyclobutadienligand im Modellsystem $[(OC)_4Re(C_4H_4)]^+$ lokale D_{4h} -Symmetrie besitzt, wurden die Doppelbindungen entsprechend den resultierenden Überlappungspopulationen eingezeichnet. Nur die wichtigsten Beiträge zu den MOs sind schematisch wiedergegeben.

Ligandbewegung von **1** dürfte in erster Linie in einer Auslenkung aus der Parallelstellung beider Alkine um die Achse C≡C-Mittelpunkt-Re bestehen. EH-Rechnungen für $[(OC)_4Re(MeC≡CMe)_2]^+$ zeigen dies ([17]a). Die beobachteten spektroskopischen Daten für **1** sind mit den theoretischen Aussagen zur Vorzugsgeometrie konsistent.

Insgesamt zeigen die Rechnungen für $[(OC)_4Re(HC≡CH)_2]^+$ und $[(OC)_4Re(MeC≡CMe)_2]^+$ das zu erwartende Bild oktaedrischer d^6 -Komplexe mit 18-Elektronenkonfiguration.

2. Umlagerung des *cis*-Bisalkinkomplexes $[(CO)_4Re(\eta^2-MeC≡CMe)_2]BF_4$ (**1**) zum isomeren Cyclobutadienkomplex $[(CO)_4Re(\eta^4-C_4Me_4)]BF_4$ (**2**)

Beim Überschichten der roten CH_2Cl_2 -Lösung von **1** mit Diethylether entfärbt sich diese und es werden feine, gelbe Nadeln des Cyclobutadien-Komplexes **2** erhalten, der röntgenographisch charakterisiert wurde (siehe unten). Komplex **2** zeigt erwartungsgemäß in den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren nur jeweils ein Signal für die vier Methylgruppen und die Ring-C-Atome, deren chemische ^{13}C -Verschiebung (δ 95.4) weitgehend der anderer kationischer Tetramethylcyclobutadien-Komplexe entspricht [24,28,29]. Im IR-Spektrum von **2** sind die Absorptionen bei 1282 und 1212 cm^{-1} charakteristisch für den Cyclobutadien-Liganden [28,30]. Die zu **2**

analogen neutralen Komplexe $(OC)_4M(\eta^4-C_4R_4)$ ($M = Cr, Mo, W$) wurden beschrieben [31].

2.1. Bindungsverhältnisse und Röntgenstrukturanalyse von **2**

Verbindungen der Zusammensetzung $(\eta^4-C_4R_4)ML_4$ sind unseres Wissens bisher noch nicht röntgenographisch charakterisiert worden. Für Cyclobutadienkomplexe mit C_{4v} -Symmetrie der ML_4 -Gruppe wird sowohl für die ekliptische als auch für die gestaffelte Konformation ein quadratischer Cyclobutadienring vorhergesagt [32]. Im Falle einer Verzerrung des ML_4 -Fragments (C_{2v} -Symmetrie) werden bei Vorliegen einer gestaffelten Konformation für den Cyclobutadien-Liganden alternierende Bindungslängen erwartet [32], deren Ursache aus der Abb. 2 ersichtlich ist, in der die berechneten Wechselwirkungen der Grenzorbitale von $Re(CO)_4^+$ und eines quadratischen Cyclobutadienliganden C_4H_4 für die gezeigte Struktur wiedergegeben sind (Berechnungen für $[(OC)_4Re(C_4Me_4)]^+$ ergeben analoge Resultate) ([17]a).

Die beiden entarteten Komponenten $e_g(s)$ und $e_g(u)$ des halbbesetzten π -Grenzorbitals e_g des C_4H_4 finden an einem ideal 'oktaedrischen' $Re(CO)_4^+$ -Fragment ($CO-Re-CO = 90^\circ$ für *cis* ständige Carbonylliganden) mit C_{2v} -Symmetrie in dessen MOs b_1 und b_2 energetisch stark aufgespaltene Partner, weil b_1 durch die Rückbindung zu den vier CO-Liganden energetisch

stark abgesenkt und weniger zur Rückbindung mit dem Cyclobutadienliganden befähigt ist. Die nach den Regeln der Störungstheorie wesentlich stärkere Wechselwirkung von b_2 mit $e_g(u)$ populierte letzteres im zusammengesetzten Komplex mehr (0.65 vs. 0.34 e) als $e_g(s)$. Bindungsalternanz im metallkoordinierten Cyclobutadien entsprechend den nodalen Eigenschaften von $e_g(u)$ ist die Folge, was sich bei festgehaltener quadratischer Geometrie des Cyclobutadiens in unterschiedlichen Überlappungspopulationen (0.917 vs. 0.880) und bei Geometrieoptimierungen in Rechteckstruktur und kürzeren C–C-Bindungen parallel zur axialen CO–Re–CO-Einheit (*trans*-ständig zu den äquatorialen COs) manifestiert. In der aus Geometrieoptimierungen erhaltenen Minimumsgeometrie ist der äquatoriale CO–Re–CO-Winkel auf 110° aufgeweitet und die experimentelle, trigonal-bipyramidale Struktur wird richtig reproduziert. Nach unseren Rechnungen liegen allerdings Geometrien mit C_{4v} -symmetrischem Metallfragment und quadratischem Cyclobutadienliganden energetisch so nahe an der Minimumsgeometrie, daß fluktuierender Charakter im Sinne einer Berry-Pseudorotation mit Äquilibration aller vier CO-Liganden in Lösung auch bei tiefen Temperaturen zu erwarten ist.

Die Molekülstruktur von Komplex **2** im Kristall (Abb. 3) läßt sich als verzerrte trigonale Bipyramide

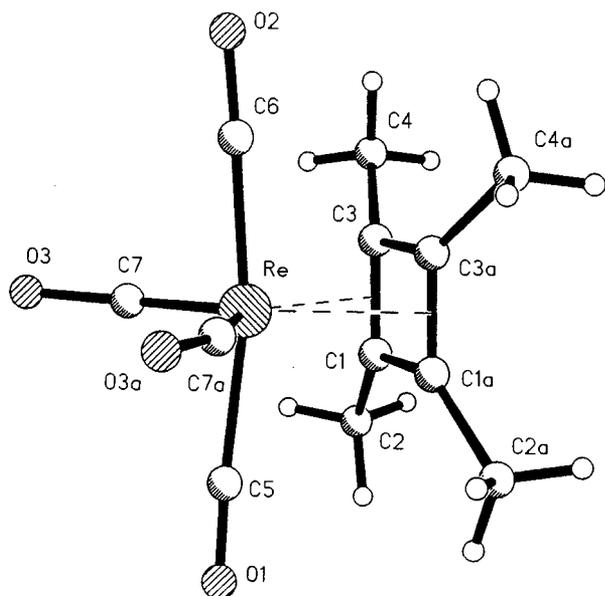


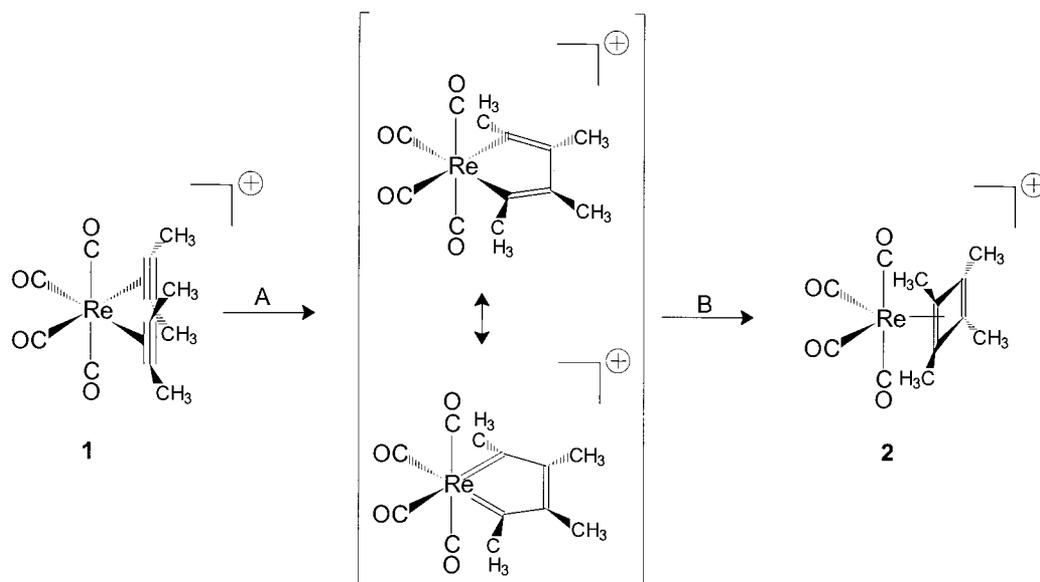
Abb. 3. Molekülstruktur von Komplex **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Re–C1 227.6(11), Re–C3 223.3(11), Re–C5 197.8(22), Re–C6 197.4(19), Re–C7 171.4(20), Re–C1a 227.6(11), Re–C3a 223.3(11), Re–C7a 171.4(20), O1–C5 114.6(27), O2–C6 117.6(23), O3–C7 133.0(25), C1–C2 151.9(17), C1–C3 139.4(15), C1–C1a 150.0(26), C3–C4 148.7(18), C3–C3a 148.4(26); C1–Re–C3 36.0(4), C5–Re–C6 169.6(8), C1–Re–C1a 38.5(6), C3–Re–C1a 53.8(4), C1–Re–C3a 53.8(4), C3–Re–C3a 38.8(7), C1a–Re–C3a 36.0(4), C7–Re–C7a 115.6(8), C2–C1–C3 133.2(12), C3–C1–C1a 89.7(8), C1–C3–C4 129.8(11), C1–C3–C3a 90.3(8).

(der Cyclobutadienligand besetzt eine äquatoriale Koordinationstelle, die Winkel C1–Re–C1a bzw. C3–Re–C3a betragen $38.5(6)^\circ$ bzw. $38.8(7)^\circ$), oder als verzerrtes Oktaeder mit Cyclobutadien als zweizäh-nigem Liganden auffassen und ist vergleichbar mit der von $(OC)_4Re(\eta^3\text{-methallyl})$ [21].

Der Winkel zwischen den äquatorialen Carbonylgruppen in **2** weicht mit 115.6° nur um etwa 4.4° vom Idealwinkel 120° ab. Die axialen Carbonylgruppen sind deutlich vom Cyclobutadienliganden weggeneigt und weisen einen Winkel von $169.6(8)^\circ$ zueinander auf. Die Bindungsabstände im Cyclobutadienring zeigen in Übereinstimmung mit der Theorie, daß es sich um ein Rechteck handelt. Die Differenz der Seitenlängen beträgt ca. 10 pm und erscheint signifikant. Die Winkel im Cyclobutadienring liegen erwartungsgemäß bei ca. 90° . Die Form des C_4 -Rings wird letztlich durch die CO-Liganden bestimmt. Da die Metall(π)- C_4R_4 -Rückbindung einen Einfluß auf die Stärke der C–C-Bindung im Cyclobutadienliganden hat, kann die Verkürzung zweier Bindungen (C1–C3, C1a–C3a) im C_4 -Ring durch die *trans*-ständigen CO-Liganden erklärt werden. Diese schwächen in der Konkurrenz um die d-Elektronen des Rheniums (vgl. FMO b_1 in Abb. 2) als starke π -Akzeptoren die Metall(π)-Rückbindung zum C_4R_4 -Ring. Damit im Einklang stehen auch die im Vergleich zu den axialen C–O-Bindungen (C5–O1 114.6(27); C6–O2 117.6(23) pm) ungewöhnlich langen äquatorialen C–O-Bindungen (133.0(25) pm). Entsprechend sind die äquatorialen Re–C-Bindungen (ca. 171 pm) gegenüber den axialen Re–C-Bindungen (ca. 197 pm) signifikant verkürzt.

Der Bindungsabstand vom Rhenium-Atom zu den vier Ring-C-Atomen ist unterschiedlich. Eine der langen Seiten des Cyclobutadien-Rechteckes (C3–C3a) ist um 4.3 pm näher am Rhenium-Atom als die andere. Der Abstand der Methyl-C-Atome C4 und C4a zu den Ring-C-Atomen C3 und C3a ist ca. 3 pm kürzer als die entsprechenden Bindungslängen C1–C2 und C1a–C2a. Die Methylgruppen liegen außerhalb der Cyclobutadienring-Ebene auf der der $Re(CO)_4$ -Einheit abgewandten Seite. Die Abweichung aus dieser Ebene ist bei den näher am Ring liegenden Methylgruppen C4 und C4a mit 44.7 pm größer als bei den Methylgruppen C2 und C2a (25.4 pm).

Der Cyclobutadienring der meisten bisher röntgenographisch untersuchten Komplexe ist innerhalb der Standardabweichungen quadratisch planar mit einer C–C-Bindungslänge von etwa 146 pm [10]. Hier sind zu nennen $(C_4H_4)Mo(CO)(Cl)Cp$ [29], $(C_4H_4)Mo(CO)_3(PPh_3)$ [31]a, $(C_4H_4)Fe(CO)_3$ [33], $(C_4Ph_4)Fe(CO)_3$ [34], $(C_4H_4)Fe(CO)(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)$ [35], $(C_4H_4)Co(Cp)$ [36], $(C_4Ph_4)RhCp$ [37], $[(C_4Me_4)NiBr_2]_2$ [38] und $[(C_4Et_4)NiBr_2]_2$ [39]. Bei den $(\eta^4-C_4Me_4)$ -Komplexen werden häufig außerhalb der Ringebene liegende Methylgruppen gefunden. In den meisten Fällen ist das

Abb. 4. Hypothetischer Reaktionsweg der Umlagerung **1** → **2**.

Metallatom äquidistant zu allen vier C-Atomen des Ringsystems. Eine große Abweichung wurde z.B. im Komplex $[(C_4Me_4)Pt(CF_3)(PMe_2Ph)]SbF_6$ festgestellt, in dem wie im Komplex **2** zwei benachbarte C-Atome des Cyclobutadienrings deutlich näher am Metall-Atom sitzen [40]. Als Erklärung wurden hier Kristalleffekte oder eine schwache Wechselwirkung der Fluor-Atome mit den H-Atomen der Methylgruppen in Betracht gezogen [40]. Verzerrungen des Cyclobutadienrings sind bei Tetramethylcyclobutadien-Komplexen von Cobalt und Nickel beobachtet worden. So treten in $(C_4Me_4)Ni(S_2WS_2)(PPh_3)$ [41] und abgeschwächt in $[(C_4Me_4)NiCl_2]_2$ [41], $(C_4Me_4)NiCl_2 \cdot C_6H_6$ [42] und $(C_4Me_4)Co(CO)_2Co(CO_4)$ [43] je zwei benachbarte lange und kurze Bindungen auf ('Drachenform'). Die Verkürzung zweier benachbarter Bindungen wird als allylischer Charakter der einen Ringhälfte gedeutet [41]. Nach Hartree-Fock MO-Berechnungen [32] tritt diese 'Drachenform' in $(\eta^4-C_4R_4)ML_3$ -Komplexen mit ekliptischer Konformation auf. Drei lange und eine kurze Bindung zeigen die bimetallichen Tetramethylcyclobutadien-Cobalt-Rhodium [44] bzw. und Eisen-Nickel-Komplexe [45].

2.2. Zum Mechanismus der Umlagerung **1** → **2**

Die Isomerisierung von **1** → **2** erfolgt in Gegenwart katalytischer Mengen eines N- oder O-Donors vermutlich über eine Rhenacyclopentadien oder Rhenacyclopentatrien-Zwischenstufe. Qualitativ wurde festgestellt, daß die Geschwindigkeit der Umwandlung von **1** in **2** mit steigender Basenstärke zunimmt ($Bu_2O < Et_2O < THF < py, NEt_3$). Mit $(OC)_4Re(OEt_2)FBF_3$ setzen sich in CH_2Cl_2 auch die Alkine $MeC \equiv CEt$, $EtC \equiv CEt$, $HC \equiv COEt$ zu wenig stabilen,

roten Ölen um, die wie **1** in Diethylether isomerisieren (vermutlich zu den entsprechenden Cyclobutadien-Komplexen).

Obwohl es bisher nicht gelungen ist, Intermediate der Umlagerung **1** → **2** eindeutig zu sichern, macht die bekannte Bildung von Metallacyclopentadien- oder Metallacyclopentatrienkomplexen aus Alkinen einen Verlauf über derartige Systeme auch im vorliegenden Fall zu einer attraktiven Hypothese. Die Kopplung zweier Acetylene am Metall (Schritt A in Abb. 4) unter Bildung eines Fünfrings wurde bereits theoretisch untersucht [12]a. Für den hier vorliegenden Fall soll über diesen Reaktionsschritt (A in Abb. 4) nichts ausgesagt werden; der offensichtliche Einfluß von Basen (s.o.) läßt die Aussagekraft von Rechnungen zum Reaktionsweg am 'nackten' Komplex fraglich erscheinen. Auf die plausible Annahme der Bildung des Cyclobutadienkomplexes aus einem primär durch oxidative Kopplung gebildeten Cyclohexatrien (Schritt B in Abb. 4) und dessen Elektronenstruktur soll jedoch kurz eingegangen werden.

Interessanterweise zeigen Rechnungen, daß von den in Abb. 4 dargestellten beiden Resonanzstrukturen für ein hypothetisches, metallacyclisches C–C-Kopplungsprodukt $[(CO)_4(cyclo-ReC_4H_4)]^+$ der beiden Alkine die Metallacyclopentatrienstruktur die tatsächliche Elektronenstruktur wesentlich korrekter beschreibt.

Die Rhenacyclopentadien-Schreibweise würde einen Komplex mit nur 16 Valenzelektronen am Metall implizieren, für den—in Analogie zu anderen elektronearmen Systemen dieses Typs mit nur vier Elektronen in den t_{2g} -Orbitalen und kleinem HOMO–LUMO-Abstand—eine Verzerrung, etwa eine Ringfaltung wie bei Chromacyclobutenen [46], zu erwarten wäre. Interessanterweise ergeben aber unsere Rechnungen am

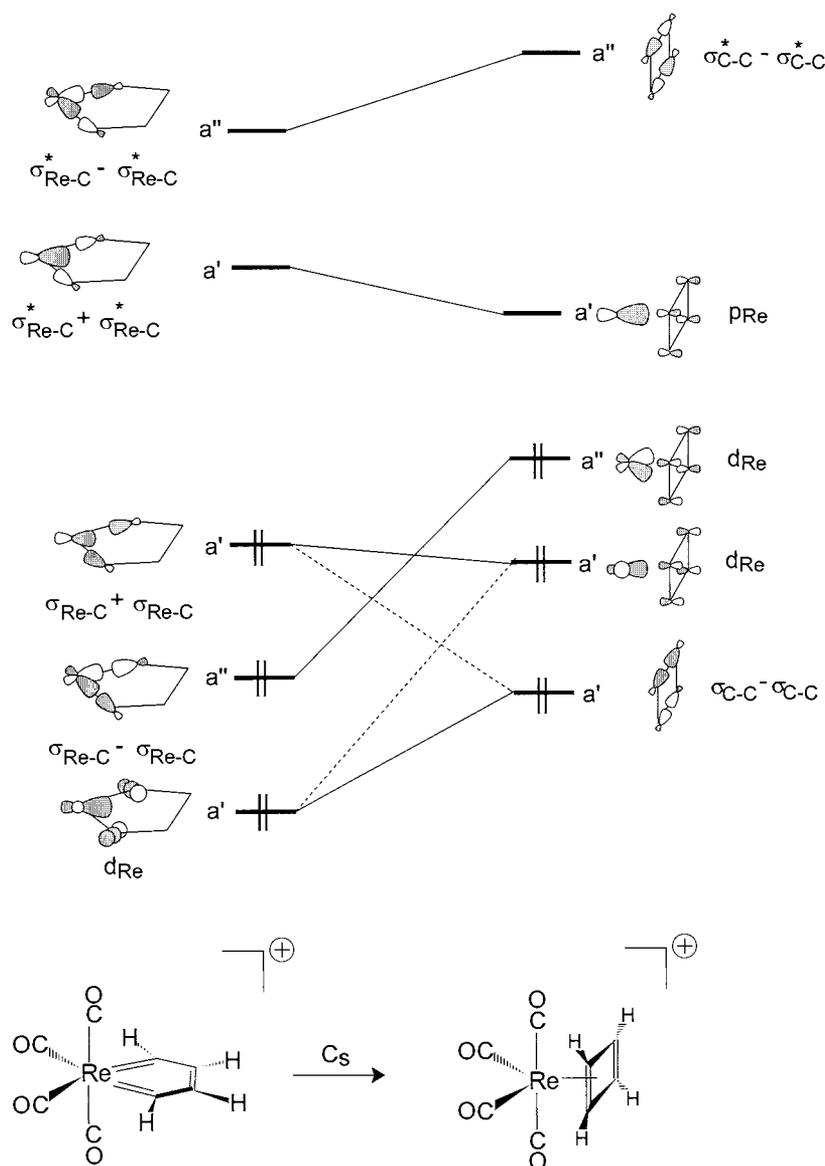


Abb. 5. Vereinfachtes Orbital-Korrelationsdiagramm für die 'least-motion'-Bildung eines Cyclobutadienkomplexes aus einem hypothetischen Rhenacyclopentatrien unter Erhalt von C_s -Symmetrie.

Modell $[(\text{CO})_4(\text{cyclo-ReC}_4\text{H}_4)]^+$ der Abb. 5, daß die Minimumsgeometrie einen planaren ReC_4 -Ring bevorzugt, einen recht großen HOMO–LUMO-Abstand von 1.64 eV aufweist und Bindungslängenalternanz mit Rhenacyclopentatriencharakter, d.h. schwächerer C1–C2- als C2–C3-Bindung besitzt. Rechnungen am isoelektronischen Neutralkomplex $[(\text{CO})_4(\text{cyclo-WC}_4\text{H}_4)]$ ergeben dasselbe Bild [17]a. Eine genauere Analyse zeigt, daß diese Systeme in der Tat Komplexe mit 18-Elektronenkonfiguration am Metall sind, in denen die π -Elektronen des σ -gebundenen C4-Fragments den Elektronenbedarf des Metallzentrums absättigen. Diese π -Bindung vom Liganden zum Metall mit entsprechendem M=C-Doppelbindungscharakter sollte umso ausgeprägter

sein, je elektrophiler das Metallzentrum ist, also in kationischen Komplexen besonders zum Tragen kommen.

Berechnungen eines angenommenen 'least-motion'-Umlagerungsprozesses von $[(\text{CO})_4(\text{cyclo-ReC}_4\text{H}_4)]^+$ zu $[(\text{OC})_4\text{Re}(\text{C}_4\text{H}_4)]^+$ unter Erhalt von C_s -Symmetrie ergeben, daß dieser Reaktionsweg entsprechend dem Korrelationsdiagramm der Abb. 5 (anders als etwa am d^8 -Metallfragment $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{RhCl}]$ [11] symmetrieelaubt ist. Die EH-Methode erlaubt keine genauen Aussagen zur Thermochemie dieser Isomerisierung, die Netto-Bildung einer neuen, starken C–C-Bindung mit Doppelbindungscharakter (unter gleichzeitigem Lösen und Knüpfen von zwei Re–C-Bindungen) legt jedoch Exothermizität nahe.

3. Schlußbemerkung

In dieser Arbeit konnte unseres Wissens mit **1** erstmals ein stabiler *cis*-Bis(alkin)-Komplex eines d^6 -konfigurierten Übergangsmetalls isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden, der nachgeschaltet (in einem oder mehr Schritten) zum isomeren Cyclobutadien-Komplex umlagert. In **2** wurde für den Cyclobutadien-Liganden die durch den Einfluß der beiden *trans*-ständigen CO-Gruppen des C_{2v} -symmetrischen $Re(CO)_4^+$ -Metallfragments bedingte Rechteck-Struktur nachgewiesen. Ein durch Alkinkopplung am Metallzentrum gebildetes Metallacyclopentatrien mit planarem ReC_4 -Fünfring, dessen Umlagerung zum Cyclobutadienkomplex **2** nach MO-Berechnungen ohne Symmetriebarriere intramolekular und synchron verlaufen kann, wird als plausibles Intermediat vorgeschlagen, dessen Nachweis, Bildungsmechanismus und Sicherung als Vorstufe von Komplexen **2** weitere experimentelle Untersuchungen nötig und interessant macht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Wacker-Chemie, München, gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung. Herrn Dr. Burkhard Niemer danken wir für wertvolle Mitarbeit.

4. Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Argon mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. -IR: Nicolet 5 ZDX, Perkin-Elmer 810. -NMR: Jeol FX Q, Jeol GSX 270.

5. $[(OC)_4Re(\eta^2-MeC-C\equiv C-Me)_2][BF_4]$ (**1**)

0.5 mmol $Re(CO)_4^+$ -Komplex [21,22] werden in CH_2Cl_2 hergestellt und mit 80 mg (1.5 mmol) $CH_3-C\equiv C-CH_3$ versetzt. Nach ca. 15 h Rühren ist eine rote Lösung entstanden. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. bleibt ein rotes Öl zurück, das mit Et_2O oder Pentan gewaschen wird. Ausb. 212 mg (86%). -IR (pur): $\nu(CO) = 2125$ m, 2055 sh, 2025 s, 2012 sh, 1980 s, 1910 cm^{-1} s, br; $\nu(BF_4) = 1075$ s, 1030 s, cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$, 270 MHz): $\delta = 2.21$ (s, Me). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 67.9 MHz): $\delta = 16.8$ (Me), 132.0 ($C\equiv C$). $-C_{12}H_{12}BF_4O_4Re$ (493.3): ber. C 29.22, H 2.46; gef. C 29.51, H 3.11.

6. $[(OC)_4Re(\eta^4-C_4Me_4)][BF_4]$ (**2**)

Löst man **1** in wenig CH_2Cl_2 und überschichtet mit Et_2O , so entfärbt sich die rote Lösung innerhalb einiger

Tabelle 1

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($pm^2 \times 10^{-1}$) von **2**

	x	y	z	U_{eq}
Re	6605	2500	-65(1)	37(1)
O(1)	8471(13)	2500	-1954(13)	104(9)
O(2)	4433(11)	2500	1492(12)	72(7)
O(3)	5595(10)	4596(12)	-1308(11)	87(5)
C(1)	8163(9)	3166(12)	877(9)	36(4)
C(2)	8981(10)	4128(12)	498(11)	51(5)
C(3)	7240(9)	3158(12)	1619(9)	37(4)
C(4)	6841(10)	4086(13)	2428(11)	52(5)
C(5)	7757(22)	2500	-1290(16)	65(10)
C(6)	5255(16)	2500	927(15)	49(7)
C(7)	6138(19)	3787(17)	-687(22)	134(11)
F(1)	1440(12)	2500	318(11)	118(8)
F(2)	1596(14)	2500	-1595(12)	198(15)
F(3)	2792(10)	3460(10)	-540(9)	122(6)
B	2030(32)	2500	-622(32)	81(14)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Tage und es entstehen feine, gelbe Nadeln. Ausb. 80%. -IR (Nujol): $\nu(CO) = 2127$ m, 2065 s, 2057 s, 2001 cm^{-1} , s; $\nu(BF_4) = 1055$ cm^{-1} , s. 1H -NMR ($CDCl_3$, 270 MHz): $\delta = 2.47$ (s, Me). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 67.9 MHz): $\delta = 9.0$ (Me), 95.4 (C_4 -Ring). $-C_{12}H_{12}BF_4O_4Re$ (493.3): ber. C 29.22, H 2.46; gef. C 28.13, H 2.33.

7. Röntgenstrukturbestimmung von **2** [47]

Beugungsintensitäten wurden mit Graphitmonochromatisierter $MoK\alpha$ -Strahlung an einem Siemens R3m/V-Vierkreisdiffraktometer gemessen. Die Strukturlösung erfolgte durch direkte Methoden (SHELXTL-Plus). Absorptionseffekte wurden numerisch, Extinktionseffekte empirisch korrigiert. H-Atome wurden mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor geometrisch positioniert.

$C_{12}H_{12}BO_4F_4Re$ (493.3), Kristallgröße $0,08 \times 0,42 \times 0,08$ mm, orthorhombisch. Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62), $a = 1183.9(2)$, $b = 1126.6(2)$, $c = 1168.4(2)$ pm, $V =$

Tabelle 2

Bindungsabstände (pm) von **2**

Re-C(1)	227.6(11)	Re-C(3)	223.3(11)
Re-C(5)	197.8(22)	Re-C(6)	197.4(19)
Re-C(7)	171.4(20)	Re-C(1A)	227.6(11)
Re-C(3A)	223.3(11)	Re-C(7A)	171.4(20)
O(1)-C(5)	114.6(27)	O(2)-C(6)	117.6(23)
O(3)-C(7)	133.0(25)	C(1)-C(2)	151.9(17)
C(1)-C(3)	139.4(15)	C(1)-C(1A)	150.0(26)
C(3)-C(4)	148.7(18)	C(3)-C(3A)	148.4(26)
F(1)-B	130.1(40)	F(2)-B	124.8(40)
F(3)-B	141.3(27)	B-F(3A)	141.3(27)

Tablelle 3
Bindungswinkel (°) von 2

C(1)–Re–C(3)	36.0(4)	C(1)–Re–C(5)	77.9(7)
C(3)–Re–C(5)	113.9(7)	C(1)–Re–C(6)	111.9(6)
C(3)–Re–C(6)	75.9(6)	C(5)–Re–C(6)	169.6(8)
C(1)–Re–C(7)	100.8(8)	C(3)–Re–C(7)	101.6(8)
C(5)–Re–C(7)	85.2(9)	C(6)–Re–C(7)	89.3(8)
C(1)–Re–C(1A)	38.5(6)	C(3)–Re–C(1A)	53.8(4)
C(5)–Re–C(1A)	77.9(7)	C(6)–Re–C(1A)	111.9(6)
C(7)–Re–C(1A)	138.2(8)	C(1)–Re–C(3A)	53.8(4)
C(3)–Re–C(3A)	38.8(7)	C(5)–Re–C(3A)	113.9(7)
C(6)–Re–C(3A)	75.9(6)	C(7)–Re–C(3A)	139.8(9)
C(1A)–Re–C(3A)	36.0(4)	C(1)–Re–C(7A)	138.2(8)
C(3)–Re–C(7A)	139.8(9)	C(5)–Re–C(7A)	85.2(9)
C(6)–Re–C(7A)	89.3(8)	C(7)–Re–C(7A)	115.6(15)
C(1A)–Re–C(7A)	100.8(8)	C(3A)–Re–C(7A)	101.6(8)
Re–C(1)–C(2)	127.6(8)	Re–C(1)–C(3)	70.3(6)
C(2)–C(1)–C(3)	133.2(12)	Re–C(1)–C(1A)	70.8(3)
C(1)–C(1)–C(1A)	135.5(7)	C(3)–C(1)–C(1A)	89.7(8)
Re–C(3)–C(1)	73.7(6)	Re–C(3)–C(4)	133.3(8)
C(1)–C(3)–C(4)	129.8(11)	Re–C(3)–C(3A)	70.6(3)
C(1)–C(3)–C(3A)	90.3(8)	C(4)–C(3)–C(3A)	134.7(7)
Re–C(5)–O(1)	176.1(19)	Re–C(6)–O(2)	178.2(16)
Re–C(7)–O(3)	165.2(17)	F(1)–B–F(2)	123.3(32)
F(1)–B–F(3)	106.6(20)	F(2)–B–F(3)	108.9(20)
F(1)–B–F(3A)	106.6(20)	F(2)–B–F(3A)	108.9(20)
F(3)–B–F(3A)	100.0(25)		

$1558.4 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 2.10 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 79,6 \text{ cm}^{-1} (\text{Mo-K}_\alpha)$, min/max. Transmission 0.536/0.643, $F(000) = 928$. 2Θ -Bereich $5\text{--}50^\circ$, ω - 2Θ -Abtastung, Meßtemperatur 295 K, 3710 Reflexe gemessen, davon 1452 symmetrieunabhängig, $R_{\text{int}} = 0.0371$. 1177 Reflexe mit $|F| > 3\sigma_{|F|}$ als beobachtet eingestuft. 114 Parameter verfeinert, $R = 0.0594$, $R_w = 0.0433$, $R_g = 0.0382$, Gewichtung mit $w = \sigma^{-2}$, Extrema der letzten Differenzfouriersynthese $+1.69 / -1.83 e \times 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$.

In den Tabellen 1–3 sind die Atomkoordinaten und weitere geometrische Parameter angegeben.

Bibliographie

- [1] 55. Mitteilung: P. Rosendorfer, S. Mihan, W. Beck, Z. Naturforsch. 50b (1995) 1759.
- [2] J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton, R.G. Finke, Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987.
- [3] (a) K.H. Dötz, Angew. Chem. 87 (1975) 672; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14 (1975) 644. (b) K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, Transition Metal Carbene Complexes, Verlag Chemie, Deerfield Beach, FL, 1984, S. 191.
- [4] (a) P.L. Pauson, Tetrahedron 41 (1985) 5855. (b) N.E. Schore, Chem. Rev. 88 (1988) 1081. (c) P.L. Pauson, in: A. de Meijere, H. tom Dieck (Eds.), Organometallics in Organic Synthesis, Springer, New York, 1987, S. 233. (d) V. Rautenstrauch, P. Regard, J. Conesa, W. Küster, Angew. Chem. 102 (1990) 1441; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 29 (1990) 1413.
- [5] L.S. Hegedus, Organische Synthese mit Übergangsmetallen, VCH, Weinheim (1995).
- [6] (a) T.J. Katz, S.J. Lee, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 422. (b) T.J. Katz, T.H. Ho, N.Y. Shih, V.I.W. Stuart, J. Am. Chem.

- Soc. 106 (1984) 2659. (c) H. Chien-Chung, T.J. Katz, Organometallics 4 (1985) 2186. (d) T.J. Katz, S.M. Haber, R.D. Kendrick, C.S. Yunoni, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 2182. (e) R. Schlund, R.R. Schrock, W.E. Crowe, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 8004. (f) G.W. Parshall, S.D. Ittel, Homogenous Catalysis, Wiley, New York, 1992, S. 212.
- [7] (a) D.J. Liaw, C. Lucas, A. Soum, M. Fontanille, A. Parlier, H. Rudler, in: R.P. Quirk (Ed.), Transition Metal Catalyzed Polymerizations, Cambridge Press, Cambridge, 1988, S. 671. (b) B. Cornils, W.A. Herrmann, Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds, VCH, Weinheim, 1996, S. 322.
- [8] (a) C. Hoogzand, W. Hübel, Cyclic Polymerization of Acetylenes by Metal Carbonyl Compounds in: I. Wender, P. Pino (Eds.), Organic Synthesis via Metal Carbonyls, vol. 1, Wiley, New York, 1968, S. 334. (b) P. Vollhardt, Acc. Chem. Res. 10 (1977) 1. (c) H. Bönemann, Angew. Chem. 97 (1985) 264; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24 (1985) 248. (d) R. Gleiter, D. Kratz, Angew. Chem. 102 (1990) 304; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 29 (1990) 276. (e) S.L. Buchwald, M.W. Wannamaker, B.F. Watson, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 776.
- [9] (a) G. Wilke, Pure Appl. Chem. 50 (1978) 677 und darin zitierte Literatur. (b) G.W. Parshall, S.D. Ittel, Homogenous Catalysis, Wiley, New York, 1992, S. 207. (c) R.E. Coborn, K.P.C. Vollhardt, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 6259.
- [10] (a) A. Efraty, Chem. Rev. 77 (1977) 691. (b) P.M. Maitlis, Adv. Organomet. Chem. 4 (1966) 95.
- [11] D.L. Thorn, R. Hoffmann, Nouv. J. Chim. 3 (1979) 39.
- [12] (a) Y. Wakatsuki, O. Nomura, K. Kitaura, M. Morokuma, H. Yamazaki, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 1907. (b) R.G. Gasting, M.D. Rausch, D.A. Sullivan, G.J. Palenik, J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 719. (c) H. Yamazaki, N. Hagihara, J. Organomet. Chem. 21 (1970) 431. (d) L.P. McDonnell-Bushnell, E.R. Evtitt, R.G. Bergman, J. Organomet. Chem. 157 (1978) 445.
- [13] (a) M.O. Albers, D.J.A. de Waal, D.C. Liles, D.J. Robinson, E. Singleton, M.B. Wiege, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1986) 1680. (b) W. Hirpo, M.D. Curtis, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 5218. (c) W. Hirpo, M.D. Curtis, J.W. Kampf, Organometallics 13 (1994) 3360. (d) J.L. Kerschner, P.E. Fanwick, I.P. Rothwell, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 8235. (e) L. Pu, T. Hasegawa, S. Parkin, H. Taube, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 7609. (f) C.E. Kriley, J.L. Kerschner, P.E. Fanwick, I.P. Rothwell, Organometallics 12 (1993) 2051.
- [14] G.A. Ville, K.P.C. Vollhardt, M.J. Winter, Organometallics 3 (1984) 1177 und dort zitierte Literatur.
- [15] W. Hübel, E.H. Braye, J. Inorg. Nucl. Chem. 10 (1959) 250.
- [16] (a) F.D. Mango, J.H. Schachtschneider, J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 1030. (b) F.D. Mango, Coord. Chem. Rev. 15 (1975) 109. (c) K. Tatsumi, K. Yamaguchi, T. Fueno, Tetrahedron 31 (1975) 2899.
- [17] (a) D.W. Price, P. Hofmann, unveröffentlichte Ergebnisse. (b) R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39 (1963) 1367. (c) R. Hoffmann, W.N. Lipscomb, J. Chem. Phys. 36 (1962) 3179. (d) verwendete Parameter für Re, O, C, H: P. Hofmann, N. Rösch, H.R. Schmidt, Inorg. Chem. 25 (1986) 4470.
- [18] W.-Y. Yeh, S.-M. Peng, L.-K. Liu, Inorg. Chem. 32 (1993) 2965.
- [19] (a) P.K. Baker, S.D. Ridyard, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 24 (1994) 345. (b) G.R. Clark, A.J. Nielson, A.D. Rae, C.E.F. Rickard, J. Chem. Soc. Dalton Trans (1994) 1783. (c) P.K. Baker, S.D. Ridyard, Polyhedron 12 (1993) 915. (d) P.K. Baker, M.E. Harman, M.B. Hursthouse, A.J. Lavery, K.M. Abdul Malik, D.J. Muldoon, A. Shawcross, J. Organomet. Chem. 484 (1984) 169. (e) P.K. Baker, K.R. Flower, M.G.B. Drew, Organometallics 12 (1993) 276. (f) C. Felten, D. Rehder, G. Pampaloni, F. Calderazzo, Inorg. Chim. Acta 202 (1992) 121. (g) J.E. Salt, G.S. Girolami, G. Wilkinson, M. Motevalli, M. Thornton-Pett, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1985) 685. (h) T.R. Cundari, R.R. Conry, E. Spaltenstein, S.C. Critchlow, K.A.

- Hall, S.K. Tahmassebi, J.A. Mayer, *Organometallics* 13 (1994) 322. (i) S.K. Tahmassebi, J.M. Mayer, *Organometallics* 14 (1995) 1034. (j) T.K.G. Erikson, J.C. Bryan, J.M. Mayer, *Organometallics* 7 (1989) 1930. (k) J.M. Mayer, D.L. Thorn, T.H. Tulip, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7454. (l) E. Spaltenstein, T.K.G. Erikson, S.C. Critchlow, J.M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 617. (m) K.R. Bird-Whistell, T.L. Touker, J.L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1401. (n) T.-Y. Hsiao, P.-L. Kuo, C.-H. Lai, C.-H. Cheng, C.-Y. Cheng, S.-L. Wang, *Organometallics*, 12 (1993) 1094.
- [20] T.A. Albright, J.K. Burdett, M.H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, 1985.
- [21] R. Krämer, E. Lippmann, K. Noisternig, M. Steimann, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* 126 (1993) 927.
- [22] (a) E. Lippmann, R. Krämer, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 466 (1994) 167. (b) E. Lippmann, C. Robl, H. Berke, H.D. Kaesz, W. Beck, *Chem. Ber.* 126 (1993) 933.
- [23] K. Raab, W. Beck, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3169.
- [24] K. Raab, M. Appel, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 291 (1985) C28.
- [25] M.D. Rausch, B.H. Edwards, J.L. Atwood, R.D. Rogers, *Organometallics* 1 (1982) 1567.
- [26] S.R. Allen, P.K. Baker, S.G. Barnes, M. Green, L. Trollope, L. Manojlovic-Muir, K.W. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1981) 873.
- [27] T.A. Albright, J.K. Burdett, M.H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, 1985, S. 360.
- [28] H. Hoberg, H.R. Riegel, K. Seevogel, *J. Organomet. Chem.* 229 (1982) 281.
- [29] R.P. Hughes, J.W. Reisch, A.L. Rheingold, *Organometallics* 3 (1984) 1761.
- [30] H.P. Fritz, *Adv. Organomet. Chem.* 1 (1964) 239.
- [31] (a) R.G. Amiet, P.C. Reeves, R. Pettit, *Chem. Commun.* (1967) 1208. (b) H.D. Scharf, K.R. Stahlke, *Angew. Chem.* 82 (1970) 835 (c) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 810. (d) W. Henslee, R.E. Davis, *J. Organomet. Chem.* 81 (1974) 389.
- [32] J.W. Chinn Jr., M.B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4930.
- [33] P.D. Harvey, W.P. Schaefer, H.B. Gray, D.F.R. Gilson, I.S. Butler, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 57.
- [34] R.P. Dodge, V. Schomaker, *Acta Crystallogr.* 18 (1965) 614.
- [35] R.E. Davis, P.E. Riley, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 674.
- [36] P.E. Riley, R.E. Davis, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) 157.
- [37] G.G. Cash, J.F. Helling, M. Mathew, G.J. Palenik, *J. Organomet. Chem.* 50 (1973) 277.
- [38] U. Thewalt, R. Hemmer, H.-A. Brune, *Z. Naturforsch.* 34b (1979) 859.
- [39] P.G. Guersch, P. Mauret, J. Jaud, J. Galy, *Acta Crystallogr.* B33 (1977) 3747.
- [40] D.B. Crump, N.C. Payne, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1663.
- [41] K.E. Howard, J.R. Lockemeyer, M.A. Massa, T.B. Rauchfuss, S.R. Wilson, X. Yang, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 4385.
- [42] J.D. Dunitz, H.C. Mez, O.S. Mills, H.M.M. Shearer, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 647.
- [43] P.E. Riley, R.E. Davis, *J. Organomet. Chem.* 137 (1977) 91.
- [44] J.R. Fernandez, G.F. Helm, J.A.K. Howard, M.U. Pilotti, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1990) 1747.
- [45] E.F. Epstein, L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 502.
- [46] P. Hofmann, M. Hämmerle, G. Unfried, *New. J. Chem.* 15 (1991) 769.
- [47] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer 57339, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.