



ELSEVIER

www.elsevier.nl/locate/jorganchem

Journal of Organometallic Chemistry 586 (1999) 111–118

Journal  
of Organometallic  
Chemistry

# Derivatisierung der Brückenfunktion in homo- und heterodinuclearen $\mu$ -Bis(cyclopentadiendiyl)keton-Komplexen: Stereogenes Kohlenstoffatom und Vinyliden als Brücken zwischen zwei Cp-Liganden<sup>☆</sup>

Jan Körnich, Jürgen Heck \*

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

Eingegangen am 12 März 1999; eingegangen in revidierter Form am 1 April 1999

## Abstract

Homo- and heterodinuclear bis(cyclopentadiendiyl)ketone complexes can be derivatized in the keto-bridge. The complexes  $[(\eta^5(M)-(C_5H_4)C(O)(\eta^5(M')-(C_5Me_4))]ML_nM'L'_m$  ( $ML_n = W(CO)_3Me$ ,  $M'L'_m = Co(CO)_2$ : **2a**;  $ML_n = Mn(CO)_3$ ,  $M'L'_m = Co(CO)_2$ : **2b**;  $ML_n = W(CO)_3$ ,  $M'L'_m = Ru(CO)_2$ , ( $W-Ru$ ): **2c**;  $ML_n = M'L'_m = Fe(CO)_2$ , ( $Fe-Fe$ ): **2d**) undergo reaction with  $Ph_3PCH_2$  to form the dinuclear bis(cyclopentadiendiyl)vinylidene complexes  $[(\eta^5(M)-(C_5H_4)C(CH_2)(\eta^5(M')-(C_5Me_4))]ML_nM'L'_m$  ( $ML_n = W(CO)_3Me$ ,  $M'L'_m = Co(CO)_2$ : **3a**;  $ML_n = Mn(CO)_3$ ,  $M'L'_m = Co(CO)_2$ : **3b**;  $ML_n = W(CO)_3$ ,  $M'L'_m = Ru(CO)_2$ , ( $W-Ru$ ): **3c**;  $ML_n = M'L'_m = Fe(CO)_2$ , ( $Fe-Fe$ ): **3d**). The molecular structure of the bis(cyclopentadiendiyl)vinylidene complex **3c** has been determined: triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 821.9(2)$  pm,  $b = 874.4(2)$  pm,  $c = 1587.2(10)$  pm,  $\alpha = 83.70(4)^\circ$ ,  $\beta = 75.06(4)^\circ$ ,  $\gamma = 64.79(2)^\circ$ ,  $V = 997.1$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R_1 = 0.0519$ . The keto-bridge can even be reduced to a secondary alcohol: **2b** and  $[(\eta^5(W)-(C_5H_4)C(O)(\eta^5(Fe)-C_5Me_4)]WFe(CO)_5$  ( $W-Fe$ ) (**4**) react with  $NaBH_4$  revealing the corresponding carbinol complexes  $[(\eta^5(M)-(C_5H_4)CH(OH)(\eta^5(M')-C_5Me_4))]ML_nM'L'_m$  ( $ML_n = W(CO)_3Me$ ,  $M'L'_m = Co(CO)_2$ : **5a**;  $ML_n = W(CO)_3$ ,  $M'L'_m = Fe(CO)$ , ( $W-Fe$ ): **5b**). The extent of the formation of **5b** depends on the pH value: the hydrolytic workup procedure in ethanol at  $pH \approx 2$  yields the alcohol **5b** as well as the corresponding ethylether  $[(\eta^5(W)-(C_5H_4)CH(OEt)(\eta^5(Fe)-C_5Me_4)]WFe(CO)_5$  ( $W-Fe$ ) (**6**) in equal amounts, whereas at  $pH \geq 5$  **5b** is formed exclusively in a yield of more than 80%.

## Zusammenfassung

Homo- und heterodinucleare Bis(cyclopentadiendiyl)keton-Komplexe lassen sich in der Ketobrücke zwischen den Cyclopentadiendiyl-Liganden derivatisieren. Die Komplexe  $[(\eta^5(M)-(C_5H_4)C(O)(\eta^5(M')-(C_5Me_4))]ML_nM'L'_m$  ( $ML_n = W(CO)_3Me$ ,  $M'L'_m = Co(CO)_2$ : **2a**;  $ML_n = Mn(CO)_3$ ,  $M'L'_m = Co(CO)_2$ : **2b**;  $ML_n = W(CO)_3$ ,  $M'L'_m = Ru(CO)_2$ , ( $W-Ru$ ): **2c**;  $ML_n = M'L'_m = Fe(CO)_2$ , ( $Fe-Fe$ ): **2d**) reagieren mit  $Ph_3PCH_2$  zu den Bis(cyclopentadiendiyl)vinyliden-Zweikernkomplexen  $[(\eta^5(M)-(C_5H_4)C(CH_2)(\eta^5(M')-(C_5Me_4))]ML_nM'L'_m$  ( $ML_n = W(CO)_3Me$ ,  $M'L'_m = Co(CO)_2$ : **3a**;  $ML_n = Mn(CO)_3$ ,  $M'L'_m = Co(CO)_2$ : **3b**;  $ML_n = W(CO)_3$ ,  $M'L'_m = Ru(CO)_2$ , ( $W-Ru$ ): **3c**;  $ML_n = M'L'_m = Fe(CO)_2$ , ( $Fe-Fe$ ): **3d**). Die Molekülstruktur des Bis(cyclopentadiendiyl)vinyliden-Komplexes **3c** wurde bestimmt: Triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 821.9(2)$  pm,  $b = 874.4(2)$  pm,  $c = 1587.2(10)$  pm,  $\alpha = 83.70(4)^\circ$ ,  $\beta = 75.06(4)^\circ$ ,  $\gamma = 64.79(2)^\circ$ ,  $V = 997.1$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R_1 = 0.0519$ . Die Ketobrücke läßt sich auch zum sekundären Alkohol reduzieren: **2b** und  $[(\eta^5(W)-(C_5H_4)C(O)(\eta^5(Fe)-C_5Me_4)]WFe(CO)_5$  ( $W-Fe$ ) (**4**) reagieren mit  $NaBH_4$  zu den entsprechenden carbinolverbundenen Komplexen  $[(\eta^5(M)-(C_5H_4)CH(OH)(\eta^5(M')-C_5Me_4))]ML_nM'L'_m$  ( $ML_n = W(CO)_3Me$ ,  $M'L'_m = Co(CO)_2$ : **5a**;  $ML_n = W(CO)_3$ ,  $M'L'_m = Fe(CO)_2$ , ( $W-Fe$ ): **5b**). Das Ausmaß der Bildung von **5b** ist pH-abhängig, denn die hydrolytische

<sup>☆</sup> Kooperative Wirkung in  $\pi$ -Ligand-verbundenen Zweikernkomplexen; 23. Mitteilung. 22. Mitteilung: J. Körnich, S. Hauboldt, J. He, O. Reimelt, J. Heck, J. Organomet. Chem. 584 (1999) 331. 21. Mitteilung: J. Heck, G. Lange, M. Malessa, R. Boese, D. Bläser, Chem. Eur. J. 5 (1999) 659.

\* Corresponding author. Tel.: +49-40-42838-6375; fax: +49-40-42838-6348.

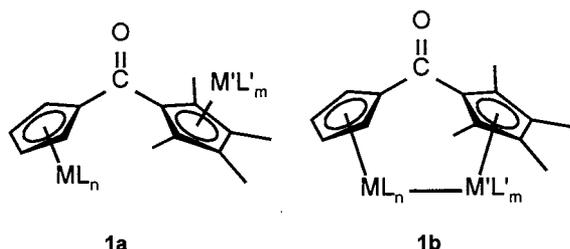
E-mail address: heck@chemie.uni-hamburg.de (J. Heck)

Aufarbeitung in Ethanol bei  $\text{pH} \approx 2$  liefert sowohl den Alkohol **5b** als auch den entsprechenden Ethylether  $[(\eta^5(W)-(C_5H_4)CH(OEt)(\eta^5(Fe)-C_5Me_4)]WFe(CO)_5$  ( $W-Fe$ ) (**6**) zu gleichen Teilen, während bei  $\text{pH} \geq 5$  zu über 80% ausschließlich **5b** gebildet wird. © 1999 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

**Keywords:** Homodinuclear complexes; Heterodinuclear complexes; Bis(cyclopentadienyl) bridged complexes; Metal–metal bond; Tungsten; Cobalt; Iron; Ruthenium

## 1. Einleitung

Die Synthese ligandverbrückter Zweikernkomplexe besonders mit unterschiedlichen Metallzentren [1] hat ihren Reiz unter anderem darin, daß durch kooperative Effekte, die durch die enge Nachbarschaft der Metallzentren hervorgerufen wird, neue Reaktivitätsmuster [2] oder neue katalytische Eigenschaften [3] erzeugt werden können. Einen präparativ sehr einfachen Zugang zu heterodinuclearen Bis(cyclopentadienyl)-verbrückten Komplexen ohne und mit Metall–Metallbindung (**1a, 1b**) konnten wir kürzlich mitteilen [4,5]. Besondere Merkmale der Komplexe **1a** und **1b** sind zum einen der unterschiedliche Methylierungsgrad der zwei Cyclopentadienyl(Cp)-Liganden, denen sich nahezu beliebig die Metallzentren zuordnen lassen, und zum anderen die Ketofunktion als Brücke zwischen den zwei Cp-Liganden.



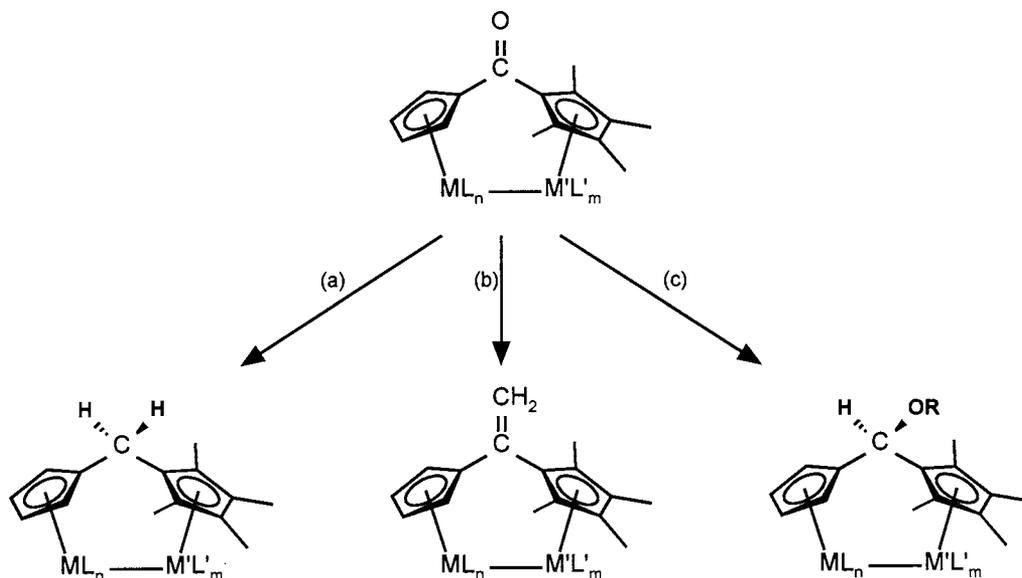
Die Besonderheit der Keto-Brücke in **1a, b** besteht nun darin, sie in andere Funktionen zu überführen [6,7], um damit die Komplexe elektronisch oder sterisch zu beeinflussen oder gar ganz neue komplexchemische Eigenschaften zu entwickeln.

In dieser Arbeit werden erste Ergebnisse vorgestellt, die durch Wittig-Reaktion von **1** mit  $\text{Ph}_3\text{PCH}_2$  (s. Schema 1, b) und durch Umsetzung von **1** mit  $\text{NaBH}_4$  (s. Schema 1, c) erzielt wurden. Die Möglichkeit der vollständigen Reduktion (s. Schema 1, a) wurde als Nebenreaktion in der Darstellung des gemischten WFe-Komplexes ( $\text{ML}_n = \text{W}(\text{CO})_3$ ,  $\text{M}'\text{L}'_m = \text{Fe}(\text{CO})_2$ ) bereits früher beschrieben [4]. Vergleichbare Derivatisierungen der Brückenfunktion wurden bisher nur an inerten Metallocenen durchgeführt [6–8] oder durch Reaktion metallierter Cyclopentadienyl-Komplexe mit Formylcyclopentadienyl-Komplexen [9] erhalten.

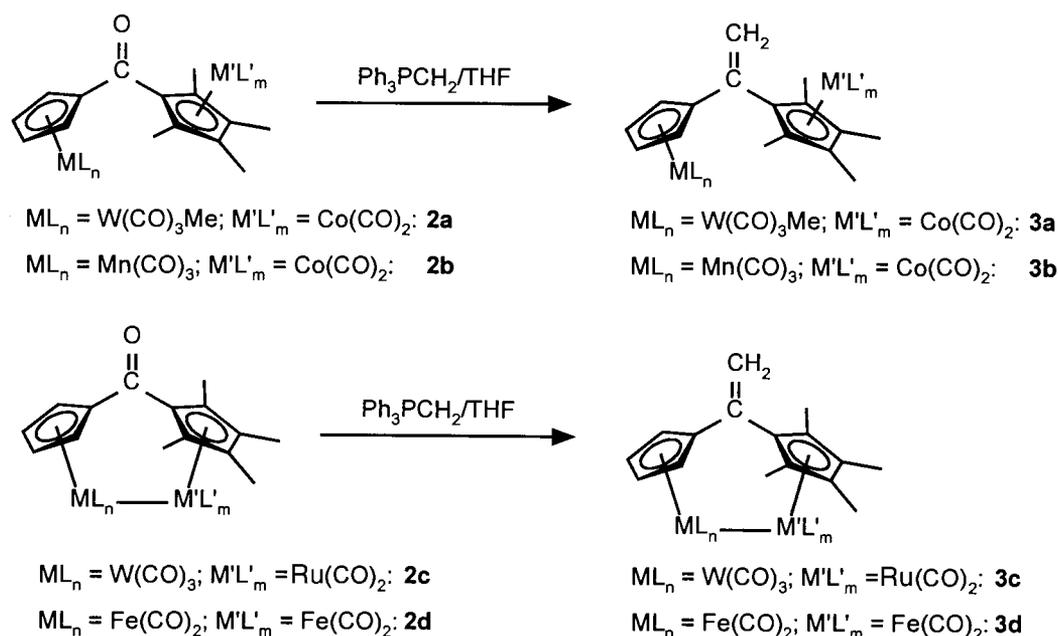
## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Bildung einer Vinyliden-Brücke (Wittig-Reaktion)

Die zweikernigen  $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^5\text{-tetramethylcyclopentadienyl})$ keton-Komplexe **2a–d** wurden in THF bei Raumtemperatur mit  $\text{Ph}_3\text{PCH}_2$  umgesetzt (Schema 2) und die entsprechenden vinyli-



Schema 1.



Schema 2.

denverbrückten Bis(cyclopentadienyl)-Komplexe **3a–b** in 50–73%iger Ausbeute gewonnen. Produkte, die durch den nucleophilen Angriff des Wittig-Reagenz auf die Carbonylliganden entstünden [10], wurden nach der chromatographischen Aufarbeitung der Reaktionsprodukte nicht isoliert.

Der Einsatz des zum Co-Komplex **2a** analogen Rh-Komplexes führte in dieser Reaktion nicht zum gewünschten Produkt. Der Austausch des Sauerstoffatoms in der Cp-Brücke durch eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe äußert sich erwartungsgemäß in einer um etwa  $10 \text{ cm}^{-1}$  energieärmeren  $\nu_{\text{CO}}$ -Streckschwingung der Carbonylliganden (s. Tabelle 1).

NMR-spektroskopisch ist der Austausch der CO-Liganden in **2c, 2d** und **3c, 3d** bemerkenswert. Allerdings ist der elektronische Einfluß der Brücke hier gegenläufig: Der homodinucleare Ketonkomplex **2d** zeigt in Raumtemperatur- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren für die CO-Liganden ein Signal bei 240.6 ppm, während in den Spektren des entsprechenden vinylidenverbrückten Komplexes **3d** an dieser Stelle kein Signal gefunden wird, offensichtlich aufgrund eines langsameren CO-Austausches. Im Fall der heterodinuclearen Komplexe beobachtet man bei Raumtemperatur für die CO-Liganden der ketonverbrückten Verbindung **2c** kein Signal, wohl aber für **3c** bei 213.3 ppm; erst bei höheren Temperaturen tritt für **2c** als ein breites Singulett auf (Abb. 1). Bei  $T = -30^\circ\text{C}$  erkennt man dagegen vier Signale im Carbonylbereich, entsprechend einem langsamen CO-Austausch bei schneller Librationsschwingung [11] um die Metall–Metallbindung; erniedrigt man die Temperatur weiter auf  $T = -90^\circ\text{C}$ , so deutet sich durch die Verbreiterung des Signals bei 212

ppm sogar das Einfrieren der Librationsschwingung an.

Der unterschiedliche Einfluß der elektronischen Natur der Brücke zwischen den Cp-Liganden auf den CO-Austausch an den Metallzentren läßt sich mit der Erhöhung der Elektronendichte an den Metallzentren beim Wechsel von der Keto- zur Vinylidenbrücke zwischen den Cp-Liganden erklären: Für einen innermolekularen CO-Austausch ist intermediär die Bildung von Carbonylbrücken zwischen den Metallzentren erforderlich [12] (Schema 3). Im Fall von **3c** wird im Vergleich zu **2c** der CO-Austausch erleichtert, weil im vinylidenverbrückten Komplex **3c** die erhöhte Elektronendichte an den Metallzentren eine CO-Brücke zwischen diesen zwar begünstigt, aber für die Bildung eines stabilen CO-verbrückten Zwischenproduktes nicht ausreichend ist. Im Gegensatz dazu sind CO-Brücken zwischen den Metallzentren in **2d** sowohl spektroskopisch als auch strukturanalytisch nachgewiesen worden [4]; eine weitere Stabilisierung der CO-Brücke würde daher den Austausch mit den terminalen CO-Liganden erschweren.

Die Molekülstruktur von **3c** im Kristall ähnelt erwartungsgemäß der des Ketons **2c** in vielen Aspekten: So entsprechen sich die Bindungslängen und –winkel im  $[\text{WRu}(\text{CO})_5]$ -Fragment in **3c** und **2c** weitestgehend. Der W–Ru-Abstand in **3c** beträgt 297.8 (2) pm (**2c**: W–Ru = 297.9 (2) pm); wie in **2c** deuten der Winkel W–C1–O1 von  $173.9^\circ$  sowie der nichtbindende Abstand Ru–C1 von 302.4 pm eine Wechselwirkung zwischen dem Ruthenium-Atom und der an das Wolframzentrum koordinierten Carbonylgruppe C1–O1 an [4]. Unterschiedlich zu **2c** ist die Konformation des Bis(cyclopentadienyl)-Liganden in **3c**. Die  $\text{CH}_2$ -Einheit der verbrückenden Vinylidenfunktion in **3c** ist

Tabelle 1

Vergleich der  $\nu_{\text{CO}}$ -Streckschwingungen der Carbonylliganden (THF-Lösung) in den keton- und vinylidenverbrückten Komplexen **2a–d** und **3a–d**

$ML_n$	$ML'_m$	Edukt	$\nu_{\text{CO}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Produkt	$\nu_{\text{CO}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$W(\text{CO})_3\text{Me}$	$\text{Co}(\text{CO})_2$	<b>2a</b>	2022, 2015, 1958, 1925	<b>3a</b>	2011, 2005, 1945, 1917
$\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Me}$	$\text{Co}(\text{CO})_2$	<b>2b</b>	2029, 2014, 1954	<b>3b</b>	2019, 2005, 1943
$W(\text{CO})_3$	$\text{Ru}(\text{CO})_2$	<b>2c</b>	2016, 1956, 1898, 1877	<b>3c</b>	2010, 1946, 1885, 1865
$\text{Fe}(\text{CO})_2$	$\text{Fe}(\text{CO})_2$	<b>2d</b>	1991, 1956, 1787	<b>3d</b>	1983, 1947, 1780

sterisch anspruchsvoller als das Sauerstoffatom der Ketobrücke in **2c**. Daraus resultieren größere Diederwinkeln zwischen den beiden Cyclopentadienyl-Ringen in **3c** einerseits und der Ebene C11–C–C10–C21 [B] andererseits. Sie betragen 46.1 und 74.3° und sind damit etwa um 10° größer als die entsprechenden Winkel in **2c**. Diese Geometrie führt außerdem dazu, daß in **3c** die sterische Wechselwirkung zwischen der Methylgruppe C251 und dem Wasserstoff H12 keine Rolle mehr spielt: Während **2c** deshalb eine deutliche Aufweitung der Bindungswinkel C–C11–C12 bzw. C–C21–C25 erfährt, ist diese in **3c** nicht zu beobachten (s. Abb. 2).

## 2.2. Reduktion der Keto-Brücke zwischen den Cp-Liganden

Die Reduktion der Ketobrücke, die die zwei Cp-Liganden miteinander verbindet, wurde erstmals mit  $\text{NaBH}_4$  an den zweikernigen Komplexen  $(\text{CO})_3\text{Mn}[(\eta^5(\text{Mn})-\text{C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{O})(\eta^5(\text{Co})-\text{C}_5\text{Me}_4)]\text{Co}(\text{CO})_2$  (**2b**) und  $[(\eta^5(\text{W})-\text{C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{O})(\eta^5(\text{Fe})-\text{C}_5\text{Me}_4)]\text{FeW}(\text{CO})_5$  (*W–Fe*) (**4**) versucht (Schema 4).

Überraschenderweise konnte aus der Reaktion des Metall–Metall-gebundenen Komplexes **4** nicht nur der erwartete sekundäre Alkohol **5b**, sondern auch der entsprechende Ethylether **6** isoliert werden. Es zeigte sich, daß die Bildung des Ethers **6** pH-abhängig ist, denn die Hydrolyse der Reaktionslösung aus (s. Schema 4b) bei  $\text{pH} \geq 5$  lieferte den sekundären Alkohol **5b** zu 83%, während bei  $\text{pH} \approx 2$  zu 40% **5b** und 44% **6** entstehen. Offensichtlich wird der Alkohol **5b** im sauren Medium zunächst protoniert und zum Carbokation **7** dehydratisiert, das anschließend mit dem Lösungsmittel Ethanol zum Ethylether weiter reagiert (Schema 5).

Aus der Literatur sind verschiedene Beispiele für die Bildung organometallischer Carbokationen bekannt [13]. Allerdings stabilisieren in diesen Fällen Metallocenylsubstituenten das Carbokationzentrum; die Bildung von Carbokationen in Spezies mit zwei (Carbonyl)(cyclopentadienyl)metall-Substituenten, die obendrein noch eine Metall–Metallbindung aufweisen, wurde bisher noch nicht beschrieben.

IR-spektroskopisch äußert sich die Reduktion der Ketobrücke zum sekundären Alkohol erwartungsgemäß in einer Verschiebung der  $\nu_{\text{CO}}$ -Banden der Carbonylliganden zu geringeren Energien (vergl. Tabelle 1 und

Ref. [4]):  $\nu_{\text{CO}}$  (**5a**) = 2018, 2004, 1942  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{CO}}$  (**5b**) = 2000, 1939, 1882, 1866  $\text{cm}^{-1}$ . Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der reduzierten Spezies unterscheiden sich aufgrund des stereogenen Brückenkohlenstoffatoms deutlich von denen der Ausgangsverbindungen. Die Positionen der Cp-Liganden 2 und 5 sowie 3 und 4 sind jetzt diastereotop, so daß man für die Protonen der unmethylierten Fünfringe vier  $^1\text{H}$ -NMR-Signale im Bereich  $3.83 \leq \delta \leq 4.71$  (**5a**),  $4.41 \leq \delta \leq 5.23$  (**5b**) und  $4.41 \leq \delta \leq 5.20$  ppm (**6**) beobachtet und vier Singulets für die Me-Substituenten der methylierten Cp-Liganden zwischen 1.4 und 2.0 ppm. Entsprechend findet man eine Auffächerung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale: Vier Signale zwischen 80 und 83 sowie 84 und 88 ppm für die protonen-tragenden C-Atome der Cp-Liganden in **5a** und **5b** sowie zwischen 95 und 100 beziehungsweise 91 und 97 ppm für die methylierten C-Atome der Cp-Liganden.

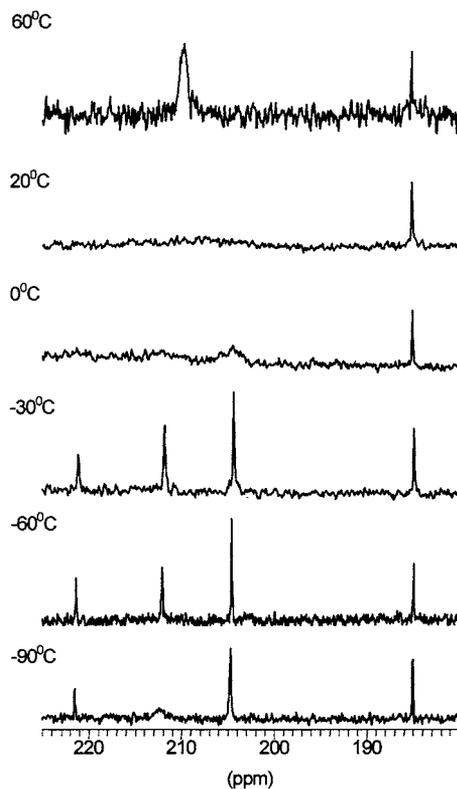
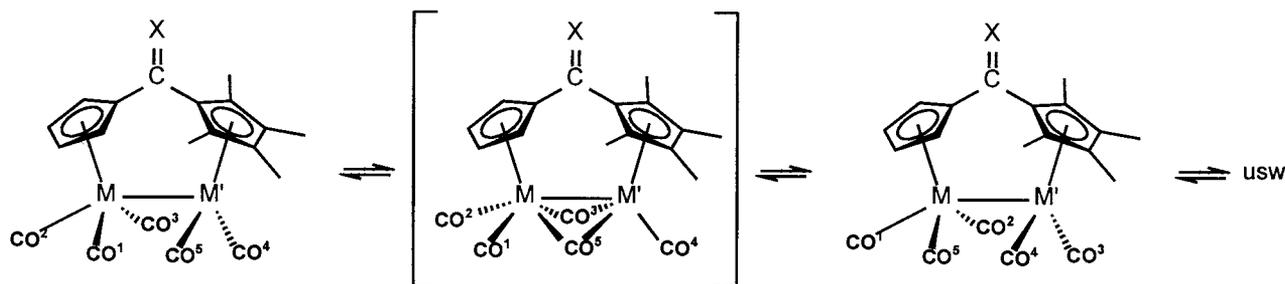


Abb. 1. Temperaturabhängige  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren von  $[(\eta^5(\text{W})-\text{C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{O})(\eta^5(\text{Ru})-(\text{C}_5\text{Me}_4))\text{WRu}(\text{CO})_5$  (*W–Ru*) (**2c**) im Carbonylbereich ( $[\text{D}]_8$ -Toluol, 90 MHz).



Schema 3.

### 3. Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in der Standard-Schlenk-Technik ausgeführt.—Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (Korngröße 0.063–0.2, Fa. Merck), Toluol.—Lösungsmittel: Kohlenwasserstoffe und Ether wurden durch mehrtägiges Erhitzen zum Sieden unter N<sub>2</sub> mit den geeigneten Alkalimetallen von O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O befreit.—C,H,N-Analysen: Heraeus CHN–O-Rapid, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg.—NMR-Spektren: Gemini 200 BB, Fa. Varian und Bruker AM 360; Lösungsmittel C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, interner Standard TMS.—IR-Spektren: Perkin-Elmer FT-IR 1720X, KBr-Küvetten, Lösungen in THF.—Die Ausgangsverbindungen **2a–d** und **4** wurden nach Literaturvorschrift hergestellt [4,5].

#### 3.1. Synthese der vinylidenverbrückten Komplexe **3a–d** (Wittig-Reaktion)

Zur Darstellung der Bis(cyclopentadiendiyl)vinyliden-Komplexe **3c–d** werden THF-Lösungen (ca. 50 ml) der entsprechenden Ketonkomplexe **2a–d** mit Ph<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf wird IR-spektroskopisch analysiert und die Reaktion beendet, wenn in der Reaktionsmischung die ν(CO<sub>keton</sub>)-Absorptionsbande des Edukts nicht mehr detektiert werden kann. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel 60/Toluol): Die Produkte werden mit der ersten intensiv gefärbten Bande eluiert. Eingesetzte Reaktionsmengen und Ausbeuten sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

##### 3.1.1. Me(CO)<sub>3</sub>W[(η<sup>5</sup>(W)–C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)C(CH<sub>2</sub>)(η<sup>5</sup>(Co)–C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)]Co(CO)<sub>2</sub> (**3a**)

Orangerot, kristallin, gut löslich in Hexan, Toluol und THF, luftempfindlich. Fp: 74–75°C. Anal. ber. für C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>CoO<sub>5</sub>W (608.19): C, 43.45; H, 3.48. Gef. C, 43.13; H, 3.66. IR (THF, cm<sup>-1</sup>): ν<sub>CO</sub> 2011 (sh) 2005 (s), 1945 (s), 1917 (bs). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz): δ 0.52 (s, 3H, W–Me), 1.61 (s, 6H, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 1.64 (s, 6H,

C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 4.37 (t, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.68 (t, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.25 (d, J<sub>H,H</sub> = 1.2 Hz, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 5.47 (d, J<sub>H,H</sub> = 1.2 Hz, 1H, C=CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 50 MHz): δ –32.1 (W–Me), 10.4 (C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 11.0 (C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 89.3 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 91.9 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 96.9 (C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 97.7 (C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 105.7 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 109.8 (C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 121.9 (C=CH<sub>2</sub>), 132.2 (C=CH<sub>2</sub>), 203.5 (Co–CO), 216.7 (W–CO), 229.4 (W–CO). EI-MS (m/z): 580 (M<sup>+</sup>–CO), 552 (M<sup>+</sup>–2CO), 524 (M<sup>+</sup>–3CO), 496 (M<sup>+</sup>–4CO), 468 (M<sup>+</sup>–5CO).

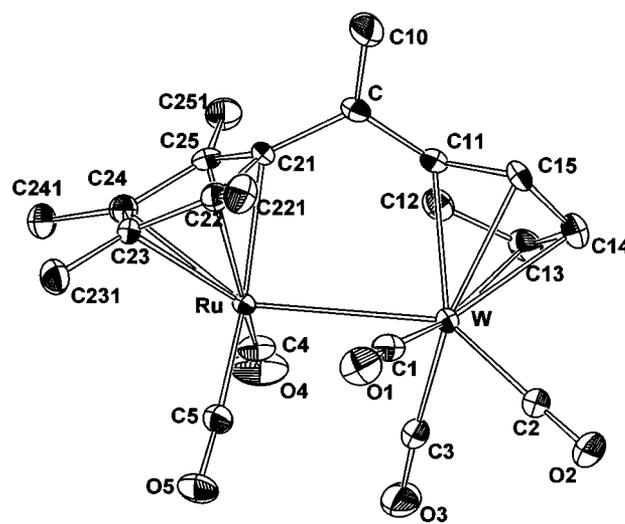
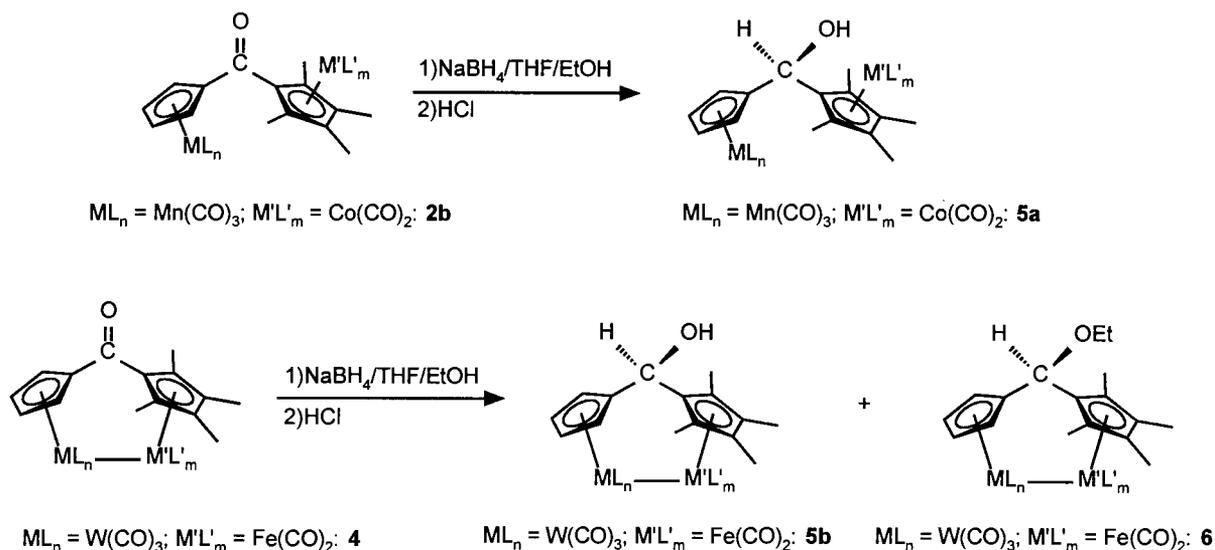


Abb. 2. Molekülstruktur von **3c** (ORTEP-Zeichnung, Schwingungselipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel (°). W–Ru 297.8(2); Ru–Cent2 (Cent2 = Mittelpunkt des C21–25-Rings) 189.1(5); W–Cent1 (Cent1 = Mittelpunkt des C11–15-Rings) 201.3(6); Ru–C1 302.4(8); W–C1 196.6(5); Ru–C3 318.1(7); W–C2 196.4(5); Ru–C4 186.6(5); W–C3 196.5(8); Ru–C5 186.6(5); W–C4 363.9(8); C4–O4 115.4(7); W–C5 350.0(8); C5–O5 114.6(7); C1–O1 116.2(7); C11–C 146.8(7); C2–O2 115.1(7); C21–C 148.6(7); C3–O3 115.2(7); C–C10 133.7(8); C11–C–C10 121.8(5); Ru–C4–O4 176.7(5); C21–C–C10 120.8(5); Ru–C5–O5 173.4(5); C11–C–C21 117.3(4); C–C11–C12 126.7(5); W–C1–O1 173.9(5); C–C11–C15 125.9(5); W–C2–O2 178.7(5); C–C21–C22 124.6(5); W–C3–O3 176.3(5); C–C21–C25 126.6(5); [Cp]–[B]46.1(3); [Cp<sup>''</sup>]–[B] 74.2(2) (Ebenendefinition: [Cp] = (C11–C15), [Cp<sup>''</sup>] = (C21–C25), [B] = C11–C–C10–C21).



Schema 4.

### 3.1.2. $(\text{CO})_3\text{Mn}[(\eta^5(\text{Mn})\text{-C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{CH}_2)(\eta^5(\text{Co})\text{-C}_5\text{-Me}_4)\text{Co}(\text{CO})_2] \mathbf{(3b)}$

Orangefarben, kristallin, löslich in Hexan, gut löslich in Toluol und THF, luftempfindlich. Fp:  $> 90^\circ\text{C}$  dec. Anal. ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{CoMnO}_5$  (464.24): C, 54.33; H, 3.91. Gef.: C, 54.39; H 4.18. IR (THF,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{CO}}$  2019 (s) 2005 (s), 1943 (bs).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz):  $\delta$  1.65 (s, 12H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 3.85 (t, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.27 (t, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.46 (d,  $J_{\text{H,H}} = 1.4$  Hz, 1H,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 5.52 (d,  $J_{\text{H,H}} = 1.4$  Hz, 1H,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50 MHz):  $\delta$  10.4 ( $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 10.7 ( $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 81.4 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 83.5 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 97.0 ( $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 97.5 ( $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 100.2 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 106.4 ( $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 121.6 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 132.7 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 203.9 (Co–CO), 223.1 (Mn–CO). EI-MS ( $m/z$ ): 436 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 380 ( $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ ), 352 ( $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ ), 324 ( $\text{M}^+ - 5\text{CO}$ ), 269 ( $\text{M}^+ - \text{Mn}(\text{CO})_3 - 2\text{CO}$ ), 264 ( $\text{M}^+ - \text{Co}(\text{CO})_2 - 3\text{CO} - \text{H}$ ).

### 3.1.3. $[(\eta^5(\text{W})\text{-C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{CH}_2)(\eta^5(\text{Ru})\text{-C}_5\text{Me}_4)]\text{-WRu}(\text{CO})_5 \text{(W-Ru)} \mathbf{(3c)}$

Rot, kristallin, löslich in Hexan, gut löslich in Toluol und in THF, in Lösung über Stunden luftstabil, in kristalliner Form luftstabil. Fp:  $180^\circ\text{C}$ . Anal. ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{RuW}$  (635.29) C, 39.70; H, 2.86. Gef.: C, 39.70; H, 2.95. IR (THF,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{CO}}$  2010 (s), 1946 (s), 1885 (m), 1865 (s);  $\nu_{\text{C}=\text{CH}_2}$  1631 (w).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz):  $\delta$  1.61 (s, 6H,  $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 1.63 (s, 6H, Me), 4.50 (d,  $J_{\text{H,H}} = 1.2$  Hz, 1H,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 4.52 (t, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.75 (t, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.97 (d,  $J_{\text{H,H}} = 1.2$  Hz, 1H,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50 MHz):  $\delta$  10.6 ( $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 10.9 ( $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 86.0 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 86.6 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 96.1 ( $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 99.8 ( $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 100.9 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 104.5 ( $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 122.0 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 135.8 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 213.3 (M–CO). EI-MS ( $m/z$ ): 636 ( $\text{M}^+$ ), 608 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 580 ( $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ), 552 ( $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ ), 524 ( $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ ), 496 ( $\text{M}^+ - 5\text{CO}$ ).

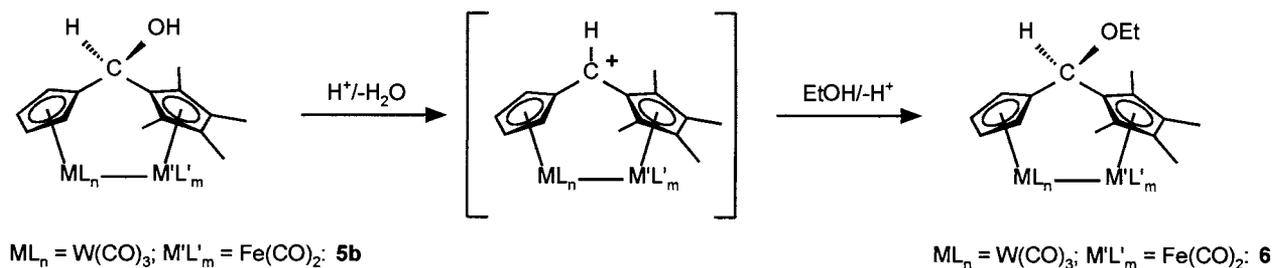
### 3.1.4. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{CH}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)]\text{Fe}_2(\text{CO})_4 \text{(Fe-Fe)} \mathbf{(3d)}$

Rot, kristallin, löslich in Hexan, gut löslich in Toluol und in THF, in Lösung über Stunden luftstabil, als Feststoff luftstabil. Fp:  $= 160^\circ\text{C}$  dec. Anal. ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Fe}_2$  (434.06) C, 55.34; H, 4.18. Gef.: C, 55.61; H 4.40. IR (THF,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{CO}}$  1983 (s) 1947 (s), 1780 (s).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz):  $\delta$  1.67 (s, 6H,  $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 1.81 (s, 6H,  $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 4.51 (t, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.64 (d,  $J_{\text{H,H}} = 1.4$  Hz, 1H,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 4.67 (t, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.91 (d,  $J_{\text{H,H}} = 1.4$  Hz, 1H,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50 MHz):  $\delta$  10.2 ( $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 10.4 ( $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 81.4 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 92.6 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 95.2 ( $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 97.0 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 99.6 ( $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 101.8 ( $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 123.7 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 133.2 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ). EI-MS ( $m/z$ ): 434 ( $\text{M}^+$ ), 406 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 378 ( $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ), 350 ( $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ ), 322 ( $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ ), 266 ( $\text{M}^+ - 4\text{CO} - \text{Fe}$ ).

### 3.2. Darstellung von $(\text{CO})_3\text{Mn}[(\eta^5(\text{Mn})\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}(\text{OH})(\eta^5(\text{Co})\text{-C}_5\text{Me}_4)]\text{Co}(\text{CO})_2 \mathbf{(5a)}$

Komplex **2b** (0.063 g, 0.14 mmol) und  $\text{NaBH}_4$  (0.045 g, 0.94 mmol) werden in 20 ml eines THF/Ethanol-Gemisches (1:1) aufgelöst und über Nacht gerührt. Anschließend wird mit 0.1 molarer wässriger HCl hydrolysiert. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel 60/Toluol). Die erste gelborange gefärbte Fraktion wird gesammelt und zur Trockene eingengt. Der Rückstand liefert 0.041 g (65%) **5a**.

Orangegelb, kristallin, schlecht löslich in Hexan, gut löslich in Toluol und in THF, luftempfindlich. Fp:  $= 95^\circ\text{C}$  dec. Anal. ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{CoMnO}_6$  (468.23): C, 51.30; H, 3.87. Gef.: C, 50.95; H 4.02. IR (THF,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{OH}}$  3389 (w);  $\nu_{\text{CO}}$  2018 (s), 2004 (s), 1942 (bs).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 360 MHz):  $\delta$  1.47 (s, 3H,  $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 1.48 (s, 3H,  $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 1.51 (s, 3H,  $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 1.55 (m, 1H, OH),



Scheme 5.

1.68 (s, 3H,  $C_5Me_4$ ), 3.83 (m, H,  $C_5H_4$ ), 3.88 (m, H,  $C_5H_4$ ), 4.14 (m, H,  $C_5H_4$ ), 4.71 (m, 1H,  $C_5H_4$ ), 4.90 (d,  $J_{H,H} = 2.4$  Hz, 1H,  $CH(OH)$ ).  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ , 50 MHz):  $\delta$  10.0 ( $C_5Me_4$ ), 10.2 ( $2 \times C_5Me_4$ ), 11.0 ( $C_5Me_4$ ), 63.6 ( $CH(OH)$ ), 80.6 ( $C_5H_4$ ), 81.5 ( $C_5H_4$ ), 82.1 ( $C_5H_4$ ), 82.9 ( $C_5H_4$ ), 94.9 ( $C_5Me_4$ ), 95.9 ( $C_5Me_4$ ), 98.5 ( $C_5Me_4$ ), 99.4 ( $C_5Me_4$ ), 105.4 ( $C_5H_4$ ), 106.6 ( $C_5Me_4$ ), 206.8 (b,  $Co-CO$ ), 225.1 ( $Mn-CO$ ). EI-MS ( $m/z$ ): 469 ( $M^+$ ), 441 ( $M^+ - CO$ ), 385 ( $M^+ - 3CO$ ), 329 ( $M^+ - 5CO$ ).

### 3.3. Darstellung von $[(\eta^5(W)-C_5H_4)CH(OH)(\eta^5(Fe)-C_5Me_4)]WFe(CO)_5$ ( $W-Fe$ ) (**5b**) und $[(\eta^5(W)-C_5H_4)CH(OEt)(\eta^5(Fe)-C_5Me_4)]WFe(CO)_5$ ( $W-Fe$ ) (**6**)

(a) Komplex **4** (0.060 g, 0.10 mmol) und  $NaBH_4$  (0.02 g, 0.5 mmol) werden in 20 ml eines THF–Ethanol-Gemisches (1:1) gelöst und über Nacht gerührt. Mit 0.1 molarer Salzsäure wird so hydrolysiert, daß die Lösung einen pH-Wert von ungefähr 2 aufweist. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel 60) aufgearbeitet. Mit Toluol wird **6** als braunrote Fraktion, mit Toluol/THF (50:1) wird **5b** mit der gleichen Farbe eluiert. Ausbeute: 0.025 g (40%) **6** und 0.026 g (44%) **5b**.

(b) Komplex **2c** (0.100 g, 0.17 mmol) und  $NaBH_4$  (0.02 g, 0.5 mmol) werden in 20 ml eines THF–Ethanol-Gemisches (1:1) gelöst und über Nacht gerührt. Bei der anschließenden Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure ist darauf zu achten, daß der pH-Wert nicht kleiner als 5 wird. Aufarbeitung erfolgt wie unter (a). Ausbeute: 0.084 g (83%) **5b**.

Komplex **5b**: Schwarz, kristallin, in Hexan schlecht, in Toluol mäßig, in THF und  $CH_2Cl_2$  mit rotbrauner Farbe gut löslich, luftempfindlich. Fp: = 215°C dec. Anal. ber. für  $C_{20}H_{18}FeO_6W$  (594.06) C, 40.44; H, 3.05. Gef.: C, 39.95; H 3.30. IR (THF,  $cm^{-1}$ ):  $\nu_{OH} = 3387$  (w);  $\nu_{CO}$  2000 (s), 1939 (s), 1882 (sh), 1866 (s).  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 360 MHz):  $\delta$  1.44 (s, 3H,  $C_5Me_4$ ), 1.49 (s, 3H,  $C_5Me_4$ ), 1.50 (s, 3H,  $C_5Me_4$ ), 1.7 (m, 1H, OH), 1.97 (s, 3H,  $C_5Me_4$ ), 4.41 (m, 1H,  $C_5H_4$ ), 4.45 (m, 1H,  $C_5H_4$ ), 4.55 (m, 1H,  $C_5H_4$ ), 4.65 (d, 1H,  $CH(OH)$ ), d,  $J_{H,H} = 3.0$

Hz) 5.23 (m, 1H,  $C_5H_4$ ).  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , 200 MHz):  $\delta$  1.93 (s, 9H,  $C_5Me_4$ ), 2.14 (s, 3H,  $C_5Me_4$ ), 2.37 (d,  $J_{H,H} = 2.8$  Hz) 5.14 (m, H,  $C_5H_4$ ), 5.22 (m, H,  $C_5H_4$ ), 5.26 (m, H,  $C_5H_4$ ), 5.48 (d, 1H,  $CH(OH)$ ,  $J_{H,H} = 2.8$  Hz) 5.67 (m, H,  $C_5H_4$ ).  $^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , 50 MHz):  $\delta$  10.3 ( $C_5Me_4$ ), 10.5 ( $C_5Me_4$ ), 11.0 ( $C_5Me_4$ ), 12.5 ( $C_5Me_4$ ), 66.5 ( $CH(OH)$ ), 80.5 ( $C_5H_4$ ), 86.9 ( $C_5H_4$ ), 87.4 ( $C_5H_4$ ), 87.7 ( $C_5H_4$ ), 91.0 ( $C_5Me_4$ ), 94.0 ( $C_5Me_4$ ), 94.5 ( $C_5Me_4$ ), 97.1 ( $C_5Me_4$ ), 99.6 ( $C_5H_4$ ), 111.7 ( $C_5Me_4$ ), 220.0 ( $M-CO$ ,  $J_{wc} = 49$  Hz). EI-MS ( $m/z$ ): 510 ( $M^+ - 3CO$ ), 482 ( $M^+ - 4CO$ ), 408 ( $WFe(CO)_6$ ).

Komplex **6**: IR (THF,  $cm^{-1}$ ):  $\nu_{CO}$  2001 (s) 1940 (s), 1883 (sh), 1867 (s).  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 360 MHz):  $\delta$  0.92 (t,  $J_{H,H} = 7.0$  Hz, 3H,  $CH_2-CH_3$ ), 1.47 (s, 3H,  $C_5Me_4$ ), 1.52 (s, 3H,  $C_5Me_4$ ), 1.52 (s, 3H,  $C_5Me_4$ ), 1.92 (s, 3H,  $C_5Me_4$ ), 2.91 (m, 2H,  $CH_2-CH_3$ ), 4.41 (m, 1H,  $C_5H_4$ ), 4.51 (m, 1H,  $C_5H_4$ ), 4.47 (s, 1H,  $CH(OEt)$ ), 4.58 (m, 1H,  $C_5H_4$ ), 5.20 (m, 1H,  $C_5H_4$ ). EI-MS ( $m/z$ ): 622 ( $M^+$ ), 566 ( $M^+ - 2CO$ ), 480 ( $M^+ - 5CO$ ).

Tabelle 2

Eingesetzte Mengen und Ausbeuten in der Synthese der vinylidenverbrückten Zweikernkomplexe  $[(\eta^5(M)-C_5H_4)C(CH)_2(\eta^5(M')-C_5Me_4)ML_nM'L'_m]$  (**3a–d**)

$ML_n$	$M'L'_m$	Edukte	Produkte	Ausbeute
$W(CO)_3Me$	$Co(CO)_2$	0.269 g (0.44 mmol)	<b>2a</b>	
		0.123 g (0.45 mmol)	<b>3a</b>	0.134 g (73%)
		$Ph_3PCH_2$		
$Mn(CO)_3$	$Co(CO)_2$	0.102 g (0.22 mmol)	<b>2b</b>	
		0.074 g (0.25 mmol)	<b>3b</b>	0.075 g (73%)
		$Ph_3PCH_2$		
$W(CO)_3$	$Ru(CO)_2$	0.180 g (0.28 mmol)	<b>2c</b>	
		0.120 g (0.43 mmol)	<b>3c</b>	0.090 g (50%)
		$Ph_3CH_2$		
$Fe(CO)_2$	$Fe(CO)_2$	0.145 g (0.33 mmol)	<b>2d</b>	
		0.120 g (0.45 mmol)	<b>3d</b>	0.080 g (56%)
		$Ph_3PCH_2$		

### 3.4. Kristallstrukturanalyse

Für die Kristallstrukturbestimmung des vinylidenverbrückten Komplexes **3c** konnten geeignete Einkristalle durch Abkühlen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden. Die Messung wurde am Vierkreis-Diffraktometer, Hilger und Watts, Universität Hamburg durchgeführt. Ausgewählte kristallographische Daten:  $C_{21}H_{18}O_5RuW$ , Molmasse 635.27 g/mol, Kristallgröße  $0.5 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$ ,  $T = 153 \text{ K}$ , trikline Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 821.9(2)$ ,  $b = 874.4(2)$ ,  $c = 1587.2(10) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 83.70(4)$ ,  $\beta = 75.06(4)$ ,  $\gamma = 64.79(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 997.1 \text{ nm}^3$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.116 \text{ g cm}^{-3}$ , Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ),  $\mu = 6.55 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta = 1.3\text{--}30.1^\circ$ , Gesamtzahl der Reflexe 7024, symmetrieunabhängige Reflexe 5849 ( $R_{\text{int}} = 0.0192$ ), beobachtete Reflexe ( $I = 4\sigma(I)$ ) 5670, verfeinerte Parameter 260, Absorptionskorrektur empirisch ( $\psi$ -Scans), GOF 1.115,  $R_1 = 0.0519$  (für alle Reflexe auf Basis von  $F$ ),  $wR_2 = 0.1327$  (für alle Reflexe auf Basis von  $F^2$ ), min/max. Restelektronendichte  $-8424/5825 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$ . Die Lösung der Strukturen erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-86 [14]) und die Verfeinerung an  $F^2$  durch Full-Matrix Least-Squares Techniken (SHELXL-93 [15]). Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden mit einem festgesetzten isotropen Temperaturfaktor verfeinert, der dem 1,2-fachen des isotropen Temperaturfaktors des Trägeratoms entsprach. Die Gewichtung wurde im letzten Verfeinerungsverlauf optimiert.

Die kristallographischen Daten zur Strukturanalyse von **3c** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC No 115674 hinterlegt. Kostenlose Kopien der kristallographischen Daten können erhalten werden von: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB IEZ UK (fax.: +44-1223-336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or www:http://www.ccdc.cam.ac.uk).

### Literatur

- [1] (a) D.W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* 95 (1989) 41. (b) C.P. Casey, *J. Organomet. Chem.* 400 (1990) 205. (c) W.J. Sartain, J.P. Selegue, *Organometallics* 8 (1989) 2153. (d) P. Braunstein, M. Knorr, T. Stährfeldt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 1913. (f) W.L. Gladfelter, G.L. Geoffroy, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 207. (g) W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 932. (h) C. Bonifaci, A. Cecon, A. Gambaro, F. Manoli, L. Mantovani, P. Ganis, S. Santi, A. Venzo, *J. Organomet. Chem.* 577 (1998) 97. (i) B. Bosch, G. Erker, R. Fröhlich, *Inorg. Chim. Acta* 270 (1998) 446.
- [2] (a) W.J. Sartain, J.P. Selegue, *Organometallics* 8 (1989) 2153. (b) P. Braunstein, M. Knorr, T. Stährfeldt, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1984) 213. (c) M.D. Butts, R.G. Bergmann, *Organometallics* 13 (1994) 2668. (d) T.E. Bitterwolf, A. Saygh, J.E. Shade, A.L. Rheingold, G.P.A. Yap, L. Liable-Sands, *J. Organomet. Chem.* 562 (1998) 89.
- [3] (a) R.C. Matthews, D.K. Howell, W.J. Peng, S.G. Train, W.D. Treleaven, G.G. Stanley, *Angew. Chem.* 108 (1996) 2402. (b) G. Süß-Fink, *Angew. Chem.* 106 (1994) 71. (c) R.D. Adams, T.S. Barnard, Z. Li, W. Wu, J. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 11614. (f) J.P. Collman, J.A. Belmont, J.I. Braumann, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7288.
- [4] J. Heck, J. Körnich, *J. Organomet. Chem.* 543 (1997) 153.
- [5] J. Körnich, S. Hauboldt, J. He, O. Reimelt, J. Heck, *J. Organomet. Chem.* 584 (1999) 331.
- [6] P.L. Pauson, W.E. Watts, *J. Chem. Soc.* (1962) 3880.
- [7] M. Sato, M. Asai, *J. Organomet. Chem.* 430 (1992) 105.
- [8] C.-F. Chiu, C.-L. Hwang, D.-S. Pan, Y.J. Chen, K.S. Kwan, *J. Organomet. Chem.* 563 (1998) 95.
- [9] T.E. Bitterwolf, S.C. Everly, A.L. Rheingold, G. Yapp, *J. Organomet. Chem.* 531 (1997) 1.
- [10] J. Endrich, P. Albuquerque, R.P. Korswagen, M.L. Ziegler, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 1293.
- [11] J. Heck, K.-A. Kriebisch, H. Mellinshoff, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1753.
- [12] C.A. Tolman, *Chem. Rev.* 77 (1977) 313.
- [13] (a) M. Cais, A. Eisenstadt, *J. Organomet. Chem.* 30 (1965) 1148. (b) M. Cais, *Organomet. Chem. Rev.* 1 (1966) 435. (c) M.D. Rausch, D.J. Kowalski, E.A. Mintz, *J. Organomet. Chem.* 342 (1988) 201. (d) K. England, P.C. Reeves, *J. Organomet. Chem.* 318 (1987) 355. (e) C. Bunton, N. Carrasco, W. Watts, *J. Organomet. Chem.* 131 (1977) C21. (f) M. Cais, S. Dani, F.M. Herstein, M. Kapon, *J. Am. Soc.* 100 (1978) 5554. (g) B. Bildstein, M. Schweiger, H. Kopacka, K.-H. Ongania, K. Wurst, *Organometallics* 17 (1998) 2414. (h) J. Lukasser, H. Angleitner, H. Schottenberger, H. Kopacka, M. Schweiger, B. Bildstein, K.-H. Ongania, K. Wurst, *Organometallics* 14 (1995) 5566.
- [14] G.M. Sheldrick, SHELXS-86 Programm for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, 1986.
- [15] G.M. Sheldrick, SHELXS-93 Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, 1993.