

Chemische Berichte

Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Founded 1868

August 1994 · Volume 127 · Issue 8 · Pages 1333–1554

Editorial Board:	Wolfgang Beck Rolf Gleiter Klaus Hafner Henning Hopf	Martin Jansen Klaus Müllen Heinrich Nöth Werner Schroth	Helmut Schwarz Werner Tochtermann Heinrich Vahrenkamp
-------------------------	---	--	---

Managing Editor:	Robert Temme	Administration:	Hannelore Holm
Associate Editors:	Udo Eberhardt Johannes Strehlow	Production:	Olga Olivecká

Editorial Office:	Chemische Berichte P.O. Box 101161 D-69451 Weinheim Federal Republic of Germany Telephone (internat.) +49 6201 606-255 Telefax (internat.) +49 6201 606-328	Publisher:	VCH Verlagsgesellschaft mbH P.O. Box 101161 D-69451 Weinheim Federal Republic of Germany Telephone (internat.) +49 6201 606-0 Telefax (internat.) +49 6201 606-328 Telex 465516 vchwh d
--------------------------	--	-------------------	---

Die Chemischen Berichte erscheinen monatlich. Die Bezugsbedingungen für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt, mitgeteilt. Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den Verlag. Abbestellungen nur bis spätestens 3 Monate vor Ablauf des Kalenderjahres. Die Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

Subscription rates (1994) including postage and handling:

Annual subscription: DM 1590.– (Germany), ÖS 11468.– (Austria), SFr 1468.– (Switzerland), GB£ 647.– (Great Britain), US\$ 1030.– (USA), DM 1617.– (elsewhere); single issue: DM 152.– (Germany; elsewhere on request).

Back volumes of Chemische Berichte are available on microfilm (further information and prices on request).

For the USA and Canada: Chemische Berichte (ISSN 0009–2940) is published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage paid at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US \$ 1030.00, single issue: US \$ 107.00 including postage and handling charges. Reduced rate for individual members of the American Chemical Society on request. – Printed in the Federal Republic of Germany.

U.S. POSTMASTER: Send address changes to Chemische Berichte, c/o VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.



Autorenregister / Author Index

- Adam, W., 1441
Alt, M., 1537
Bakken, P., 1469
Banert, K., 1479
Barnes, C. L., 1355
Beck, W., 1369
Behrens, U., 1399
Bestmann, H. J., 1501
Bilgin, B., 1543
Bläser, D., 1405
Boese, R., 1405
Bohnen, H., 1405
Bommers, S., 1359
Borowski, M., 1543
Dai, Y., 1533
de Meijere, A., 1511
Detert, H., 1529
Erker, G., 1551
Fischer, A., 1395
Flemming, S., 1489
Frey, R., 1387
Gabbert, G., 1363
Geismann, C., 1501
Gerold, A., 1547
Hafner, K., 1479
Hänel, R., 1459, 1469
Henrich, M., 1427
Herberich, G. E., 1401
Hopf, H., 1459, 1469
Hüffer, S., 1369
Hünig, S., 1495
Janiak, C., 1379
Jones, P. G., 1395
Kabbara, J., 1489
Kalinowski, H.-O., 1427
Kaschke, M., 1363
Katti, K. V., 1355
Keita, Y., 1495
Klintschar, G., 1411
Klug, P., 1441
Koert, U., 1447
Kolshorn, H., 1533
Krause, N., 1547
Krüger, C., 1551
Kühbauch, H., 1343
Kuhn, N., 1405
Kux, U., 1523
Lindner, E., 1343
Linti, G., 1387
Lipka, H., 1459
Maas, G., 1537
Mackert, P. J., 1479
Maier, G., 1427
Mayer, H. A., 1343
Mayer, W., 1529
Meier, H., 1529, 1533
Müller, C., 1395
Neda, I., 1395
Neh, H., 1489
Neidlein, R., 1523
Neumann, B., 1349
Nickisch, K., 1489
Nimmerfroh, N., 1479
Nolte, M., 1551
Peters, K., 1495
Pickardt, J., 1543
Pidun, U., 1447
Pinchuk, V. A., 1395
Polborn, K., 1369, 1387
Praefcke, K., 1543
Pritzkow, H., 1363
Psiorz, C., 1551
Rademacher, P., 1517
Reddy, V. S., 1355
Rose, B., 1529
Schleimer, R., 1437
Schmidbaur, H., 1359
Schmutzler, R., 1395
Schumann, I., 1349
Seipp, U., 1427
Shermolvich, Yu. G., 1395
Siebert, W., 1363
Sitzmann, H., 1335
Spaniol, T. P., 1401
Stammler, H.-G., 1349
Steffan, U., 1401
Sünkel, K., 1369
Trätteleberg, M., 1459, 1469
Untiedt, S., 1511
Viebrock, H., 1399
von Schnering, H.-G., 1495
Wagner, H., 1447
Weber, L., 1349
Weiss, E., 1399
Westermann, J., 1489
Widhalm, M., 1411
Wieser, M., 1369
Wiesmann, R. F., 1517
Wolmershäuser, G., 1335
Würthwein, E.-U., 1437
Zimmermann, R., 1501

Allgemeine Hinweise

- Die Chemischen Berichte (zu zitieren als Chem. Ber.) setzen seit 1946 die Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (zu zitieren als Ber. Dtsch. Chem. Ges.) fort. Die „Berichte“ enthalten Arbeiten aus dem Bereich der Anorganischen und Elementorganischen Chemie (Teil A) sowie der Organischen und Physikalisch-Organischen Chemie (Teil B). Bei der Organischen Chemie liegt der Schwerpunkt auf allgemeinen synthetischen Methoden und mechanistischen Problemen.
- Die „Berichte“ erscheinen monatlich; ein Register beschließt jeden Jahrgang.
- Die Verantwortung für ihre Mitteilungen tragen die Verfasser selbst. – Der Korrespondenzautor ist durch einen hochgestellten Stern hervorgehoben. Die Zugehörigkeit der Autoren zu den Instituten ist durch hochgestellte Kleinbuchstaben markiert.
- Es werden grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind.
- Eine Anweisung zur Abfassung von Manuskripten für die „Berichte“ wird auf Wunsch zugestellt (siehe auch Heft 1, S. AI).**
- Manuskripte (in dreifacher Ausfertigung) sind zu senden an Redaktion der Chemischen Berichte, Dr. R. Temme, Postfach 10 11 61, D-69451 Weinheim; Telefon (06201) 606-255.
- Der Eingang der Abhandlungen wird den Autoren am Tage der Registrierung angezeigt.
- Es werden nur Manuskripte in deutscher oder englischer Sprache aufgenommen. Allen Beiträgen ist eine knappe Zusammenfassung in Englisch voranzustellen.
- Der Autor muß das alleinige Urheberrecht besitzen. Mit der Annahme des Manuskriptes durch die Redaktion überträgt er der VCH Verlagsgesellschaft das ausschließliche Nutzungsrecht, insbesondere das Recht der Vervielfältigung wie Fotokopie, Mikrofilm – oder mit irgendeinem anderen Verfahren – oder das Manuskript in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsanlagen, verwendbare Sprache zu übergeben oder zu übersetzen (auch in fremde Sprachen).
- Den Autoren werden 25 Sonderdrucke unentgeltlich portofrei zugesandt. Wünscht ein Autor mehr als 25 Abzüge, so ist dies auf dem Manuskript oder spätestens bei Rücksendung der Korrektur auf dieser zu vermerken. Den Autoren werden nur die Selbstkosten für die Zahl der die Freixemplare überschreitenden Sonderabzüge berechnet.
- Anfragen nach dem Verbleib nicht eingetreffener Berichte-Hefte oder Sonderdrucke sind zu richten an: VCH Verlagsgesellschaft mbH, Postfach 10 11 61, D-69451 Weinheim, Telefon (06201) 606-0.

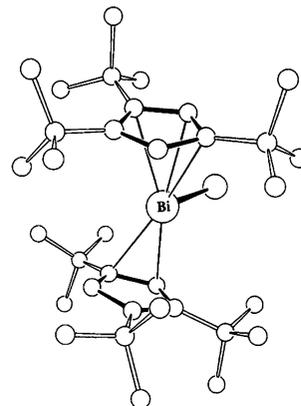
General Remarks

- Chemische Berichte (abbreviated Chem. Ber.; until 1946 Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, abbreviated Ber. Dtsch. Chem. Ges.) publishes articles on studies in inorganic and organometallic chemistry (Part A) as well as in organic and physical organic chemistry (Part B). In organic chemistry, emphasis is given to general synthetic methods and mechanistic problems.
- Chemische Berichte is published monthly; the annual volume concludes with a List of Authors and a List of Contents.
- Authors are solely responsible for their contributions. – The author to whom correspondence should be addressed should be indicated by an asterisk. Different addresses of coauthors should be given in lower-case letters.
- The contents of a manuscript submitted to Chemische Berichte should not have been published previously, nor submitted to any other journal, except in the form of brief preliminary communication.
- For the preparation of manuscripts, a copy of the “Instructions for Authors” is available on request (see also issue 1, p. AI).**
- Manuscripts should be submitted in triplicate to: Redaktion Chemische Berichte, Dr. R. Temme, P.O. Box 10 11 61, D-69451 Weinheim (FRG); Telephone (internat.) +49 6201 606-255.
- Acknowledgement of receipt of the manuscript will be confirmed on the day of registration.
- Manuscripts may be submitted in German or in English. All contributions must be accompanied by a summary in English.
- It is assumed that the authors concerned have the necessary authority for publication. Upon acceptance for publication, VCH Verlagsgesellschaft acquires all publishing rights including those of reprinting, translating or reproducing and distributing the manuscript in other forms (e.g. as photocopy, microfilm or in machine-readable form). Moreover, the provisions of the copyright law of the Federal Republic of Germany apply.
- The author will receive one copy of the galley proofs, together with the edited manuscript and a reprint order form; the author will receive 25 reprints free of charge and may order additional copies at cost price.
- All inquiries concerning journals or reprints should be addressed to: VCH Verlagsgesellschaft mbH, P.O. Box 10 11 61, D-69451 Weinheim (FRG). Telephone (internat.) +49 6201 606-0.

1335

Sitzmann*, H., Wolmershäuser, G.

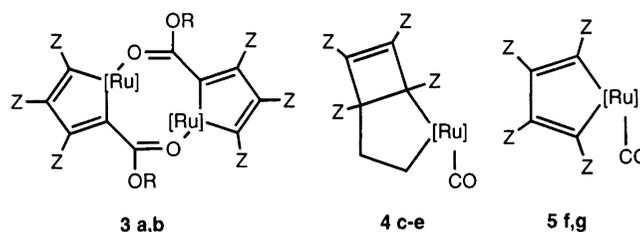
Wismutverbindungen mit voluminösen, mehrfach alkylierten Cyclopentadienyl-Liganden
Bismuth Compounds with Crowded Multiply Alkylated Cyclopentadienyl Ligands



1343

Lindner*, E., Kühbauch, H., Mayer, H. A.

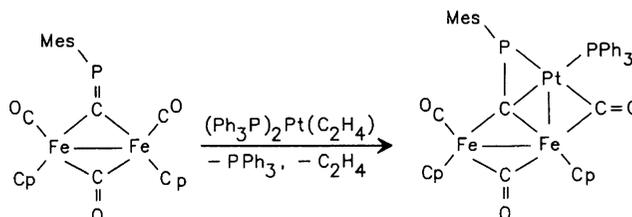
Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen Metallenthaltender Heterocyklen, XC. – Reaktivität unterschiedlich aktivierter Alkine gegenüber Ruthenium und Osmium-Komplexen des Typs $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{M}(\text{CO})_4$
Preparation, Properties, and Reactions of Metal-Containing Heterocycles, XC. – Reactivity of Differently Activated Alkynes toward Ruthenium and Osmium Complexes of the Type $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{M}(\text{CO})_4$



1349

Weber*, L., Schumann, I., Stammler, H.-G., Neumann, B.

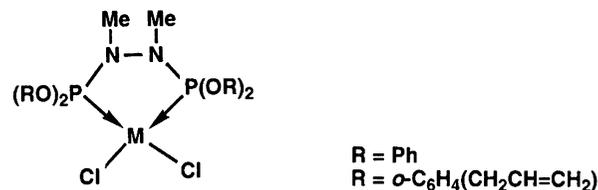
Übergangsmetallsubstituierte Acylphosphane und Phosphaalkene, XXI. – Isophosphaalkyne als μ_3 -Liganden in Übergangsmetallkomplexen
Transition-Metal-Substituted Acylphosphanes and Phosphaalkenes, XXI. – Isophosphaalkynes as μ_3 -Ligands in Transition Metal Complexes



1355

Reddy, V. S., Katti*, K. V., Barnes, C. L.

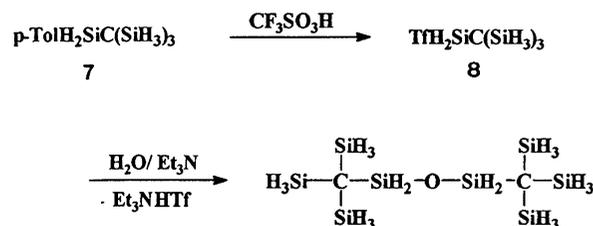
Übergangsmetall-Chemie von Hauptgruppen-Element-Hydraziden, 9. – Platin-Komplexe von Diphosphanylhydraziden $\text{R}_2\text{PN}(\text{Me})\text{N}(\text{Me})\text{PR}_2 \cdot \text{PtCl}_2$ (R = OPh, $o\text{-OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CHCH}_2$)
Transition Metal Chemistry of Main Group Hydrazides, 9. – Platinum Complexes of Diphosphanylhydrazides $\text{R}_2\text{PN}(\text{Me})\text{N}(\text{Me})\text{PR}_2 \cdot \text{PtCl}_2$ (R = OPh, $o\text{-OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CHCH}_2$)



1359

Bommers, S., Schmidbaur*, H.

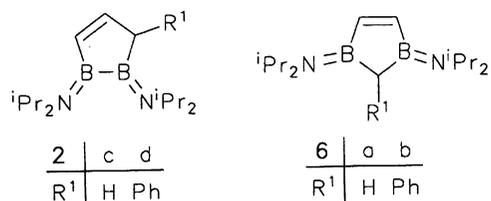
Ein Syntheseweg zu 1,3-Bis(trisilylmethyl)disiloxane $[(\text{H}_3\text{Si})_3\text{CSiH}_2]_2\text{O}$ – dem Octasila-Analogen von Dineopentylether $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{CCH}_2]_2\text{O}$
A Synthetic Pathway to 1,3-Bis(trisilylmethyl)disiloxane $[(\text{H}_3\text{Si})_3\text{CSiH}_2]_2\text{O}$ – the Octasila Analogue of Dineopentyl Ether $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{CCH}_2]_2\text{O}$



9

1363 **Gabbert, G., Pritzkow, H., Kaschke, M., Siebert*, W.**

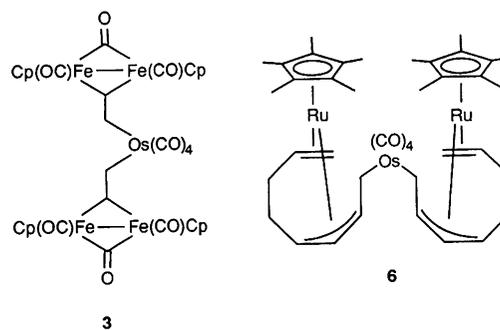
Ein neuer Zugang zu 1,2- und 1,3-Diborol
A New Approach to 1,2- and 1,3-Diborole



1369 **Hüffer, S., Wieser, M., Polborn, K., Sünkel, K., Beck*, W.**

Kohlenwasserstoffverbrückte Komplexe, XXX. – Nucleophile Addition von Carbonylmetallaten an kationische Vinyl-, Dien-, Dienyl- und Trien-Komplexe von Eisen, Ruthenium und Cobalt: Zwei-, drei-, vier- und fünfkernige Komplexe mit σ,σ - und σ,π -Kohlenwasserstoffbrücken

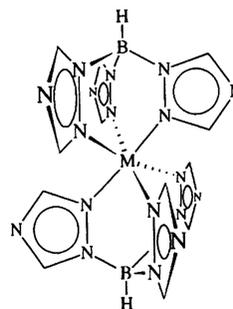
Hydrocarbon-Bridged Complexes, XXX. – Nucleophile Addition of Carbonylmetalates to Cationic Vinyl, Diene, Dienyl and Triene Complexes of Iron, Ruthenium and Cobalt: Di-, Tri-, Tetra- and Pentametallic Complexes with σ,σ - and σ,π -Hydrocarbon Bridges



1379 **Janiak, C.**

Binäre [Hydrotris(1,2,4-triazolyl)borat]metall-Komplexe $[M\{HB(C_2H_2N_3)_3\}_2]$ mit $M = Fe, Co, Cu, Zn$: Synthese, Charakterisierung, Magnetochemie und Röntgenstruktur von $[Cu\{HB(C_2H_2N_3)_3\}_2] \cdot 4 CH_3OH$ und $K[HB(C_2H_2N_3)_3] \cdot 2 H_2O$

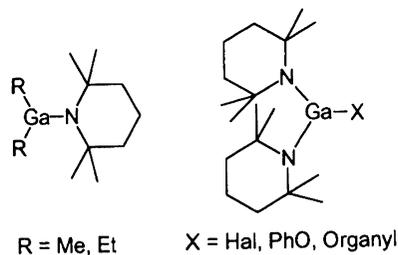
Binary [Hydrotris(1,2,4-triazolyl)borate]metal Complexes $[M\{HB(C_2H_2N_3)_3\}_2]$ with $M = Fe, Co, Cu, Zn$: Synthesis, Characterization, Magnetochemistry, and X-ray Structure of $[Cu\{HB(C_2H_2N_3)_3\}_2] \cdot 4 CH_3OH$ and $K[HB(C_2H_2N_3)_3] \cdot 2 (H_2O)$



1387 **Linti*, G., Frey, R., Polborn, K.**

Zur Chemie des Galliums, IV. – Darstellung und Strukturen monomerer (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)gallane

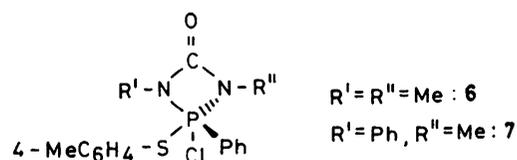
On the Chemistry of Gallium Compounds, IV. – Synthesis and Structure of Monomeric (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)gallanes



1395 **Pinchuk, V. A., Neda, I., Müller, C., Fischer, A., Jones, P. G., Shermolovich, Yu. G., Schmutzler*, R.**

2-Chlor-2-phenyl-2-(*p*-tolylthio)-1,3-diorgano-1,3,2 λ^5 -diazaphosphetidin-4-one

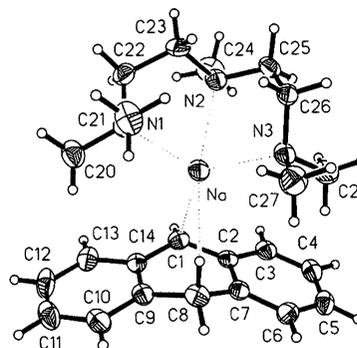
2-Chloro-2-phenyl-2-(*p*-tolylthio)-1,3-diorgano-1,3,2 λ^5 -diazaphosphetidin-4-ones



1399 **Viebrock, H., Behrens, U., Weiss*, E.**

Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, 53. – Synthese und Struktur von [9,10-Dihydroanthracenylsodium(tmeda)]_n und [9,10-Dihydroanthracenylsodium(pmdta)] (tmeda = Tetramethylethylendiamin, pmdta = Pentamethyldiethylentriamin)

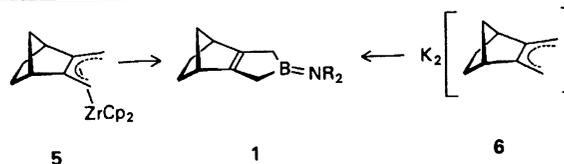
On Alkyl- and Arylmetal Compounds, 53. – Synthesis and Structure of [9,10-Dihydroanthracenylsodium(tmeda)]_n and [9,10-Dihydroanthracenylsodium(pmdta)] (tmeda = tetramethylethylenediamine, pmdta = pentamethyldiethylenetriamine)



1401 **Herberich*, G. E., Spaniol, T. P., Steffan, U.**

3-Borolene mit diastereotopen Seiten: Synthese von 4-(Dialkylamino)-4-boratricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-2(6)-enen und Struktur des Dimethylamino-Derivats

3-Borolenes with Diastereotopic Faces: Synthesis of 4-(Dialkylamino)-4-boratricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-2(6)-enes and Structure of the Dimethylamino Derivative

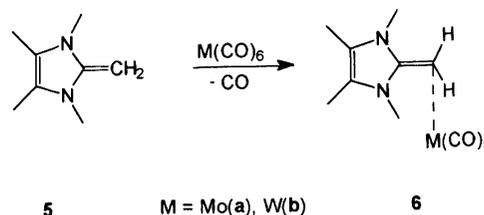


a: R = Me, b: R = Et, c: R = *i*Pr

1405 **Kuhn*, N., Bohnen, H., Bläser, D., Boese, R.,**

Derivate des Imidazols, XI. – (C₈H₁₄N₂)M(CO)₅ (M = Mo, W) – Terminale Koordination eines Olefins in Pentacarbonylmetall-Komplexen

Imidazole Derivatives, XI. – (C₈H₁₄N₂)M(CO)₅ (M = Mo, W) – Terminal Coordination of an Olefin in Pentacarbonyl Metal Complexes

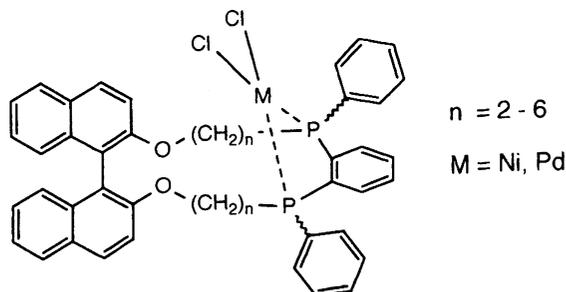


M = Mo(a), W(b)

B Teil B: Organische Chemie / Part B: Organic Chemistry

1411 **Widhalm*, M., Klitschar, G.**

Synthese und Stereochemie chiraler Makrocyclen, die 1,2-Bis(phenylphosphanyl)benzol-Einheiten enthalten
Synthesis and Stereochemistry of Chiral Macrocycles Including a 1,2-Bis(phenylphosphanyl)benzene Unit



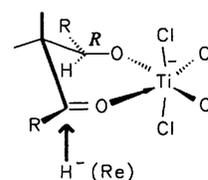
n = 2 - 6

M = Ni, Pd

1427 **Maier*, G., Seipp, U., Kalinowski, H.-O., Henrich, M.**

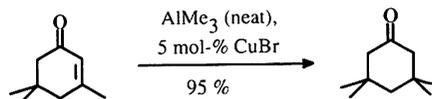
Festkörper-¹³C-NMR-Spektroskopie, 1. – Titan-tetrachlorid-Komplexe von Diketonen: Ihre Bedeutung für Hydrid-Reduktionen und ihre Festkörper-NMR-Spektren

Solid-State ¹³C-NMR Spectroscopy, 1. – Titanium Tetrachloride Complexes of Diketones: Their Importance for Hydride Reductions and Their Solid-State NMR Spectra

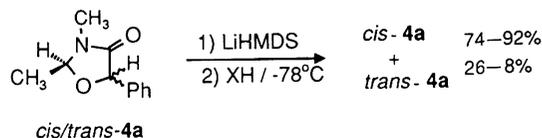


32

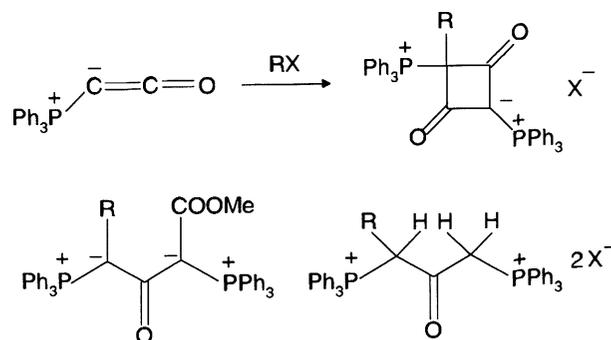
- 1489 Kabbara*, J., Flemming, S., Nickisch, K., Neh, H., Westermann, J.**
 Kupfer-katalysierte konjugierte Addition von Trimethylaluminium an α,β -ungesättigte Ketone
 Copper-Catalyzed Conjugate Addition of Trimethylaluminium to α,β -Unsaturated Ketones



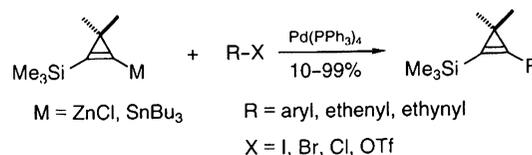
- 1495 Hünig*, S., Keita, Y., Peters, K., von Schnering, H.-G.**
 Stereoselektive Protonierung von Carbanionen, 3- - 1,3-Dioxolan-4-one und 1,3-Oxazolidin-4-one: Synthesen und diastereoselektive Protonierung ihrer Anionen
 Stereoselective Protonation of Carbanions, 3- - 1,3-Dioxolan-4-ones and 1,3-Oxazolidine-4-ones: Syntheses and Diastereoselective Protonation of their Anions



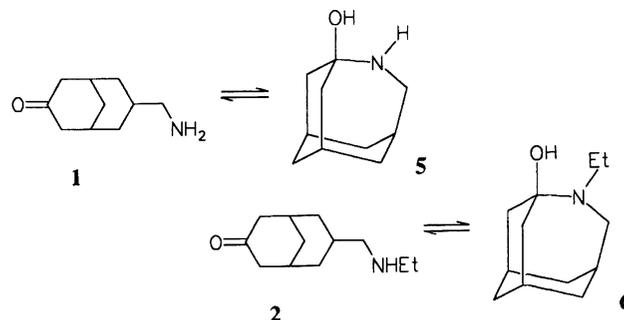
- 1501 Bestmann*, H. J., Geismann, C., Zimmermann, R.**
 Kumulierte Ylide, 22. - Umsetzungen von (Triphenylphosphoranyliden)ethanon mit Halogenverbindungen und ihre präparative Anwendung
 Cumulated Ylides, 22. - Reactions of (Triphenylphosphoranylidene)ethenone with Halogen Compounds and their Preparative Application



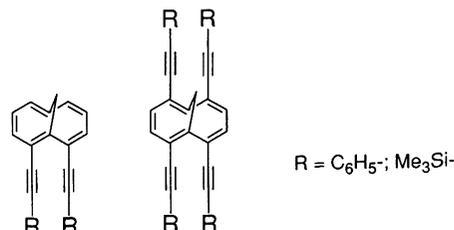
- 1511 Untiedt, S., de Meijere*, A.**
 Neue Cyclopropyl-Bausteine für die organische Synthese, 28. - Pd(0)-katalysierte Kupplung von Cyclopropenylzink-chloriden und Cyclopropenylstannanen. - Eine neue effiziente Synthese von 1-Phenyl-, 1-Ethenyl- und 1-Ethynyl-1-cyclopropenen
 New Cyclopropyl Building Blocks for Organic Synthesis, 28. - Pd(0)-Catalysed Coupling of Cyclopropenylzinc Chlorides and Cyclopropenylstannanes. - A New Efficient Synthesis of 1-Phenyl-, 1-Ethenyl-, and 1-Ethynyl-1-cyclopropenes



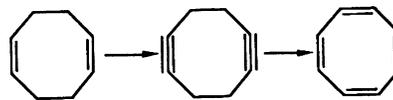
- 1517 Wiesmann, R. F., Rademacher*, P.**
 Transannuläre Wechselwirkungen in difunktionellen mittleren Ringen, 6. - Spektroskopische Untersuchungen von bicyclischen Aminoketonen
 Transannular Interactions in Difunctional Medium Rings, 6. - Spectroscopic Investigations of Bicyclic Amino Ketones



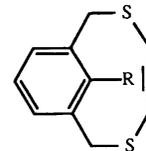
- 1523 Neidlein*, R., Kux, U.**
 Neue 1,6-Methano[10]annulen-Derivate mit „parallelen Dreifachbindungen“
 New 1,6-Methano[10]annulene Derivatives with “Parallel Triplebonds”



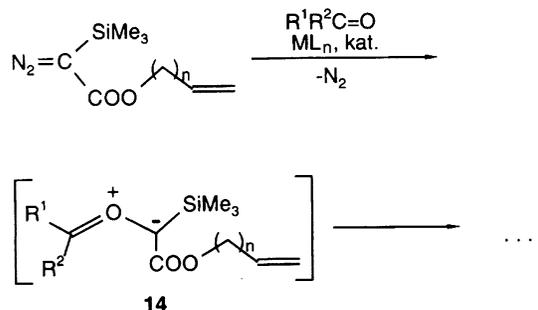
- 1529** **Detert, H., Rose, B., Mayer, W., Meier*, H.**
 Herstellung von 1,5-Cyclooctadiin und 1,3,5,7-Cyclooctatetraen aus 1,5-Cyclooctadien
 Preparation of 1,5-Cyclooctadiyne and 1,3,5,7-Cyclooctatetraene from 1,5-Cyclooctadiene



- 1533** **Dai, Y., Kolshorn, H., Meier*, H.**
 Dithiametacyclophane mit Dreifachbindungen
 Dithiametacyclophanes with Triple Bonds

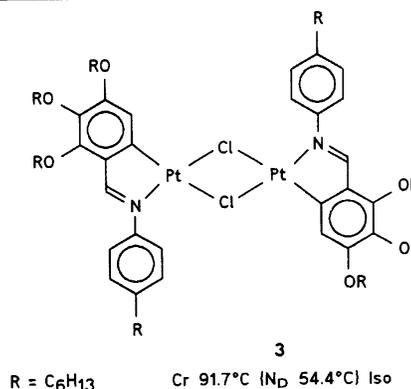


- 1537** **Alt, M., Maas*, G.**
 Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen von ungesättigten α -Diazo- α -(trimethylsilyl)essigestern mit Carbonylverbindungen
 Transition Metal Catalyzed Reactions of Unsaturated α -Diazo- α -(trimethylsilyl)acetates with Carbonyl Compounds

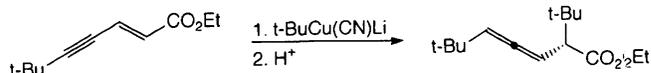


Notizen / Notes

- 1543** **Praefcke*, K., Bilgin, B., Pickardt, J., Borowski, M.**
 Flüssig-kristalline Verbindungen, 86. – Das erste scheibenförmige dinucleare Platin-Mesogen
 Liquid-crystalline Compounds, 86. – The First Disc-Shaped Dinuclear Platinum Mesogen

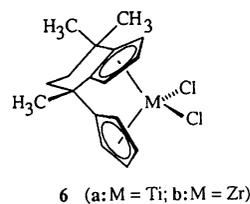


- 1547** **Gerold, A., Krause*, N.**
anti-Michael-Addition von Cyanocuprat *t*BuCu(CN)Li an Akzeptor-substituierte Enine
anti-Michael Addition of Cyanocuprate *t*BuCu(CN)Li to Acceptor-Substituted Enynes



Kurzmitteilung / Short Communication

- 1551** **Erker*, G., Psiorz, C., Krüger, C., Nolte, M.**
 Synthese eines neuartigen anellierten C₁-überbrückten *ansa*-Metallocen-Systems
 Synthesis of a Novel Annulated C₁-Bridged *ansa*-Metallocene System



Kohlenwasserstoffverbrückte Komplexe, XXX^[1]

Nucleophile Addition von Carbonylmetallaten an kationische Vinyl-, Dien-, Dienyl- und Trien-Komplexe von Eisen, Ruthenium und Cobalt: Zwei-, drei-, vier- und fünfkernige Komplexe mit σ,σ - und σ,π -Kohlenwasserstoffbrücken[☆]

Stephan Hüffer, Michael Wieser, Kurt Polborn^[2], Karlheinz Sünkel^[2] und Wolfgang Beck^{*}Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, 80333 München, Germany

Eingegangen am 11. Februar 1994

Key Words: Tungsten complexes / Rhenium complexes / Iron complexes / Ruthenium complexes / Osmium complexes / Cobalt complexes / Vinyl / Cyclohexadienyl / Cycloheptadienyl / Cyclooctatrienyl / Hydrocarbon-bridged complexes

Hydrocarbon-Bridged Complexes, XXX^[1]. – Nucleophilic Addition of Carbonylmetallates to Cationic Vinyl, Diene, Dienyl and Triene Complexes of Iron, Ruthenium and Cobalt: Di-, Tri-, Tetra- and Pentametallic Complexes with σ,σ - and σ,π -Hydrocarbon Bridges^{*}

The reactions of $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$, $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}]^-$, and $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$ with $[\text{Cp}_2(\text{OC})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-CH=CH}_2)]^+$, $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^2:\eta^4\text{-1,3,7-octatriene})]^+$, $[(\text{OC})\text{Fe}(\eta^4\text{-diene})(\eta^5\text{-cycloheptadienyl})]^+$, and $[\text{CpCo}(\eta^5\text{-cyclohexadienyl})]^+$ give the nucleophilic adducts whereas with $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$, $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]^-$, and $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]^-$ formation of the corresponding C–C coupling products and

of the metal-metal-bonded dimers is observed. The structures of $\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2:\eta^3\text{-1,5-octadienyl})\text{Re}(\text{CO})_5$ (**4**), $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2:\eta^3\text{-1,5-octadienyl})]_2\text{Os}(\text{CO})_4$ (**6**), and of $(\text{OC})\text{-Fe}(\eta^4\text{-1,3-cyclohexadiene})(\mu\text{-}\eta^1:\eta^4\text{-1,3-cycloheptadiene})\text{Re}(\text{CO})_5$ (**9**) have been determined by X-ray diffraction.

In unseren vorangegangenen Arbeiten^[1,2] konnten wir zeigen, daß die nucleophile Addition von Carbonylmetallaten an kationische Übergangsmetall-Komplexe mit ungesättigten Kohlenwasserstoff-Liganden eine effektive Methode zum gezielten Aufbau von di- und trimetallischen Kohlenwasserstoff-verbrückten Komplexen darstellt. Im allgemeinen werden die dabei auftretenden Regioselektivitäten durch die semiempirischen Regeln von Davies, Green und Mingos^[3] beschrieben. Im folgenden wird gezeigt, daß sich mit $[\text{Cp}_2(\text{OC})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-CH=CH}_2)]^+$ in gezielter Weise drei-, vier- und fünfkernige Komplexe aufbauen lassen. Eine ungewöhnliche Regioselektivität wird bei der Addition von Carbonylmetallaten an $[(\text{OC})\text{Fe}(\eta^4\text{-Dien})(\eta^5\text{-Cycloheptadienyl})]^+$ beobachtet. Die bisher von uns eingesetzten Kationen^[1,2] enthielten immer elektronenziehende und somit die Elektrophilie verstärkende Carbonyl-Liganden. Es erschien deshalb von Interesse, die Kationen $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^2:\eta^4\text{-1,3,7-Octatrien})]^+$ und $[\text{CpCo}(\eta^5\text{-Cyclohexadienyl})]^+$, welche keine Carbonyl-Liganden enthalten, einzusetzen. Auch die mit der nucleophilen Addition konkurrierende Elektronenübertragung vom Anion zum Kation kann unter C–C-Kupplung der koordinierten Liganden zu Kohlenwasserstoff-verbrückten Komplexen führen^[2,4].

Ergebnisse und Diskussion

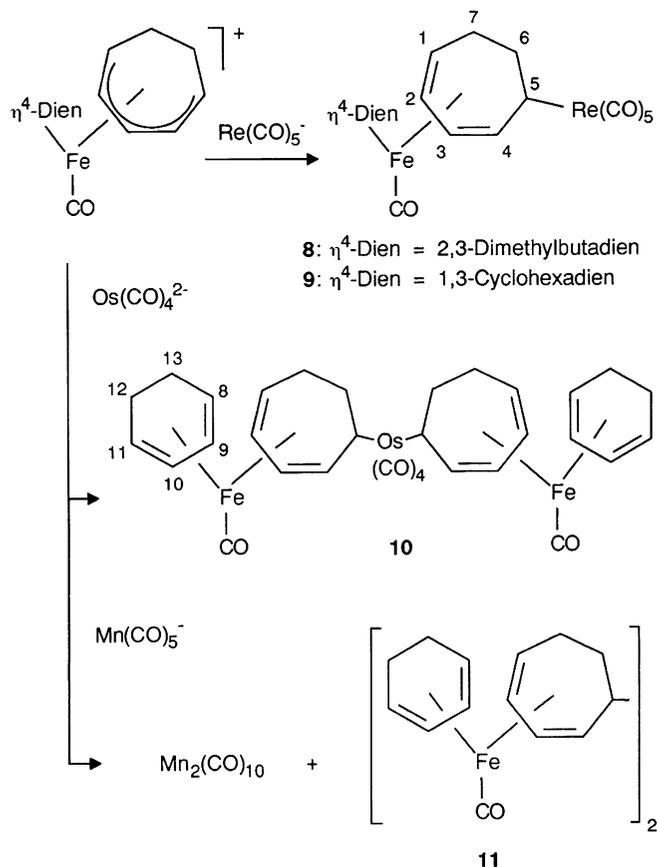
Nucleophile wie Hydrid, Lithiumorganyle, Phosphane, Methanolat, Diethylmalonat und Methyl(phenylsulfonyl)-

sulfonat addieren sich an das β -Kohlenstoffatom des Vinyl-Liganden von $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-CH=CH}_2)]^+$ ^[5,6]. In der gleichen Weise reagiert $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-CH=CH}_2)]^+$ mit den Carbonylmetallaten $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ und $[\text{CpRu}(\text{CO})_2]^-$ zu den dreikernigen Komplexen **1** und **2**. Die Folgeprodukte der Elektronenübertragung zwischen Anion und Kation, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ bzw. $[\text{CpRu}(\text{CO})_2]_2$, entstehen dabei nur in geringen Mengen. Analog wird $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-CH=CH}_2)]^+$ zweimal an $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$ unter Bildung des fünfkernigen Komplexes **3** addiert.

Setzt man $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-CH=CH}_2)]^+$ dagegen mit den Carbonylmetallaten $[\text{CpW}(\text{CO})_3]^-$, $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ oder $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ um, so bildet sich schon bei Temperaturen um ca. -50°C ein ziegelroter Niederschlag, der in allen gängigen, polaren und unpolaren Lösungsmitteln schwerlöslich ist. Gleichzeitig entstehen die Folgeprodukte des Elektronentransfers zwischen Kation und Anion $[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ bzw. $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ ^[4]. Auch bei der Reduktion von $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-CH=CH}_2)]^+$ mit Natriumamalgam entsteht die ziegelrote Verbindung, die vermutlich das C–C-Kupplungsprodukt $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1:\eta^1\text{-CH-CH}_2\text{-})]_2$ ist. Erwähnt seien hier die von Casey, Marder et al. beschriebenen kationischen Tetraeisen-Komplexe mit konjugierten C_3 -^[7], C_5 - und C_7 -Brücken^[8,9]. Als metallorganische Cyanine mit hohen Extinktionskoeffizienten beanspruchen diese Verbindungen großes Interesse. Außerdem sind von diesen Komplexen Elektronentransfer-

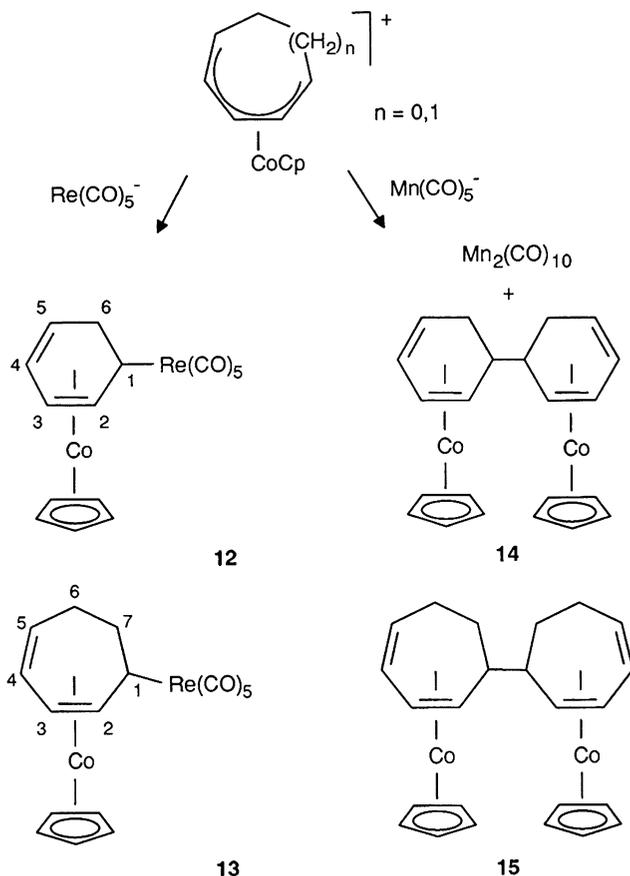
man wiederum die Bildung des C–C-Kupplungsproduktes **11**.

An $[\text{CpCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]^+$ und überraschenderweise^[3] auch an $[\text{CpCo}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]^+$ addiert sich $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ wie Phosphane^[21,23] jeweils am terminalen Kohlenstoff-Atom unter Bildung von **12** und **13**. Die homometallischen Redoxprodukte **14**, **15** sowie $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ entstehen bei der Umsetzung der entsprechenden Kationen mit $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$. **15** wurde schon früher durch elektrochemische Reduktion von $[\text{CpCo}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]^+$ erhalten und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert^[24].



In den IR-Spektren von **1,4,8,9,12** und **13** sind die Absorptionen der $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppen, bei **3**, **6** und **10** die der $\text{Os}(\text{CO})_4$ -Gruppe charakteristisch. Insbesondere die $\nu_{\text{C-O}}$ -Bande des $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Fragments bei 2130 cm^{-1} und der $\text{Os}(\text{CO})_4$ -Gruppe bei 2100 cm^{-1} sind gute Sonden für die Bildung der jeweiligen Komplexe. Die CO-Absorptionen der $\text{Os}(\text{CO})_4$ -Komplexe beweisen die schon früher beobachtete *cis*-Anordnung der beiden Os–C- σ -Bindungen. Bei **1–4** sind die Banden der verbrückenden CO-Gruppen bei $1744\text{--}1779\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. **8–11** zeigen die Absorptionen der Fe–CO-Gruppen bei 1960 cm^{-1} .

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe **1–3** lassen sich durch Vergleich mit bekannten Verbindungen^[6,25] genau interpretieren. Neben dem Singulett bei δ 4.7 für die Cyclopentadienyl-Liganden findet man bei δ 3.8 bis 4.4 ein Dublett, welches jeweils der M–CH₂-Gruppe (M = Re, Ru, Os) zuzuordnen ist. Typisch für das Signal des H-Atoms der Fe–CHR–Fe-Einheit ist eine starke Verschiebung zu



tiefem Feld. Man beobachtet die zugehörigen Triplets bei δ 13. Wie in den ^1H -NMR-Spektren findet man das Signal des Kohlenstoff-Atoms der M–CH₂R-Gruppe (M = Re, Ru) bei hohem Feld, das der Fe–CHR–Fe-Gruppe ist dagegen stark tieffeldverschoben. Für die Kohlenstoff-Atome der endständigen Carbonyl-Liganden sind Verschiebungen um 200 ppm, für die der verbrückenden Carbonyl-Liganden um 275 ppm typisch.

Für **4–15** beweisen die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten das Vorliegen der jeweiligen Kohlenwasserstoff-Brücke. Die Interpretation der NMR-Spektren der Verbindung **4** erfolgte mit Hilfe von korrelierten NMR-Spektren. Die Daten von **5–7** wurden analog interpretiert. Besonders auffallend sind in den ^1H -NMR-Spektren **4–7** die stark hochfeldverschobenen Signale für 5(*exo*)-H. Dies läßt auf eine ausgeprägte Wannenförmigkeit der Octadienylbrücke schließen^[26]. Außerdem fällt auf, daß sich die Kopplungskonstanten der allylischen Protonen stark in Abhängigkeit vom σ -gebundenen Metall-Fragment unterscheiden. Sie betragen für $\text{ML}_n = \text{Re}(\text{CO})_5$ 6.8 und 9.8 Hz und für $\text{ML}_n = \text{CpFe}(\text{CO})_2$ 3.9 und 7.8 Hz. In den NMR-Spektren von **6** findet man nur einen Signalsatz. Es ist daher auch in Lösung eine spiegelbildliche Anordnung der beiden Cp* $\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})$ -Fragmente (siehe Röntgenstrukturanalyse) anzunehmen. Die ^1H -NMR-Spektren von **8–15** charakterisieren eindeutig die 1,3-Dien-Kohlenwasserstoff-Brücken und wurden im Zusammenhang mit bekannten Daten interpretiert^[17,21,23,26].

Durch langsames Abkühlen der gesättigten Pentanlösung auf -25°C erhält man von **4**, durch Überschichten einer gesättigten CH_2Cl_2 -Lösung mit Pentan von **6** jeweils gelbe Kristalle.

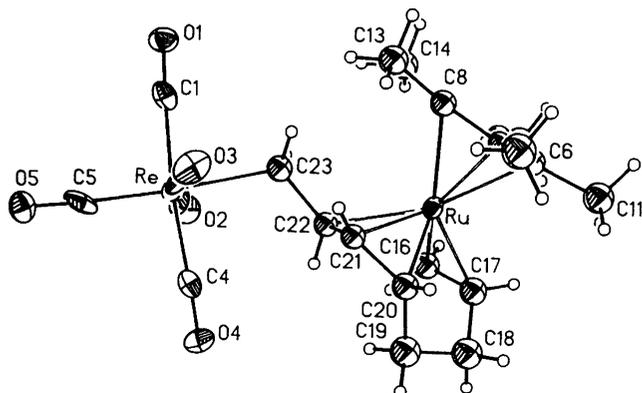


Abb. 1. Molekülstruktur von **4** im Kristall; die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel $[\circ]$: Re–C23 229.6(18), Ru–C22 223.6(17), Ru–C21 211.1(17), Ru–C20 216.3(17), Ru–C17 217.2(19), Ru–C16 216.2(18), C16–C17 137.2(25), C17–C18 149.6(28), C19–C20 156.0(27), C20–C21 141.5(24), C21–C22 141.2(21); Re–C23–C22 116.5(12), Ru–C16–C17 71.1(11), Ru–C20–C21 68.7(9), Ru–C21–C22 75.9(10), C20–Ru–C22 68.1(6), C21–C22–C23 120.8(14), C20–C21–C22 121.2(15), C19–C20–C21 122.4(15), C17–C18–C19 108.6(16), C18–C19–C20 108.5(17)

Die Röntgenstrukturanalysen von **4** (Abb. 1) und **6** (Abb. 2) bestätigen die Koordination der Cp^*Ru -Einheit an eine Allyl- und eine Alkengruppe des Octadienylliganden. Deutlich ist auch die Wannenförmigkeit der Kohlenwasserstoff-Brücken zu erkennen. Das $\text{Re}(\text{CO})_5$ - bzw. $\text{Os}(\text{CO})_4$ -Fragment ist immer in *exo*-Stellung gegenüber der RuCp^* -Gruppe angeordnet. Die Re–C- bzw. Os–C-Bindungen in **4**, **6** und **9** sind ähnlich lang wie in vergleichbaren Komplexen mit M–C- σ -Bindung^[2,17,18,27]. Die C–C-Bindungsabstände in **4** und **6** sind im Allyl-Fragment anders als bei $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-C}_5\text{H}_8)\text{Re}(\text{CO})_5$ ^[28] fast identisch. Die Winkel an den allylischen C-Atomen kommen jeweils dem Idealwert von 120° sehr nahe. Die Abstände der terminalen C-Atome der Allyl-Systeme zum Ruthenium-Atom in **4** und **6** unterscheiden sich um etwa 7 pm. Mit 137.2(25) pm bei **4** und 139.0(1) pm bei **6** ist der C–C-Bindungsabstand in der π -gebundenen Alken-Einheit etwas länger als in einem unkoordinierten Alken. Bei $\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_5$ ^[1] ist der Metallacyclopropan-Charakter stärker ausgeprägt; der entsprechende Abstand beträgt dort 145 pm.

Im Gegensatz zu anderen $(\text{L}_n\text{M}-\text{KW})_2\text{Os}(\text{CO})_4$ -Komplexen^[1,2,18,27] mit Chiralitätszentren am Metall σ -gebundenen C-Atom beweist die Röntgenstrukturanalyse von **6** eine C_s -Symmetrie. Für eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 3) geeignete Kristalle von **9** konnten durch langsames Abkühlen einer gesättigten Pentanlösung auf -30°C erhalten werden.

Die beiden Kohlenwasserstoff-Liganden in **9** sind jeweils über zwei konjugierte Doppelbindungen an das zentrale Eisen-Atom gebunden und liegen in einer Wannenförmigkeit vor. Der Abstand Fe–C7 mit benachbarter $\text{Re}(\text{CO})_5$ -

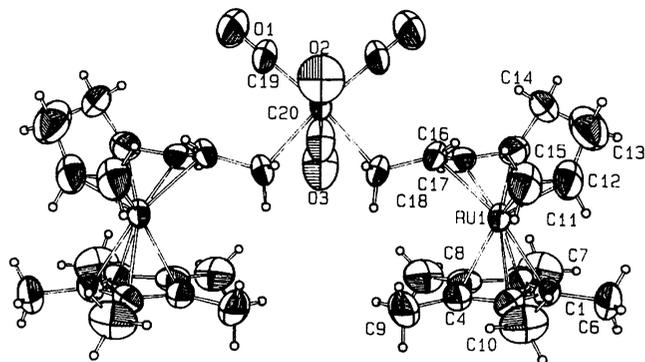


Abb. 2. Molekülstruktur von **6** im Kristall; die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel $[\circ]$: Os–C18 223.4(7), Os–C21 195.0(1), Os–C20 192.0(1), Ru–C11 219.7(7), Ru–C12 219.1(7), Ru–C15 216.8(7), Ru–C16 210.7(6), Ru–C17 223.6(6), C11–C12 139.0(1), C12–C13 148.0(1), C14–C15 158.0(1), C15–C16 140.0(1), C16–C17 141.2(9), C17–C18 148.0(9); C18–Os–C18' 81.2(2), C18–Os–C19 172.9(3), C18–Os–C20 85.7(3), Ru–C11–C12 71.3(4), Os–C18–C17 115.8(5), C11–C12–C13 124.8(8), C12–C13–C14 110.3(7), C13–C14–C15 112.6(7), C14–C15–C16 121.4(7), C16–C17–C18 122.1(6)

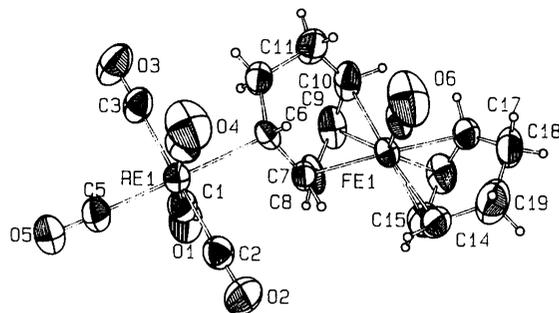


Abb. 3. Molekülstruktur von **9** im Kristall; die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel $[\circ]$: Re–C6 234.6(5), Fe–C7 218.1(5), Fe–C10 211.3(7), Fe–C8 203.6(6), Fe–C17 212.1(6), Fe–C9 204.1(7), Fe–C16 204.4(7), Fe–C13 174.4(6), C7–C8 142.3(8), C8–C9 143.3(9), C9–C10 139.0(1), C14–C15 138.0(1), C15–C16 138.0(1), C16–C17 138.0(1), C6–C7 148.1(8), C10–C11 152.1(1), C14–C19 151.0(1), C13–O6 114(8); C5–Re–C6 178.2(2), C2–Re–C6 89.4(2), C13–Fe–C15 127.0(3), C13–Fe–C14 89.1(3), C7–Fe–C14 101.5(2), C8–Fe–C15 93.6(3), C17–C18–C19 109.9(6), C16–C17–C18 120.7(7), C6–C7–C8 125.6(5), C9–C10–C11 126.4(6), C6–C12–C11 115.6(6), C14–C19–C18 111.5(6)

Gruppe ist mit 218.1(5) pm relativ groß. Die beiden aus den jeweils vier sp^2 -hybridisierten C-Atomen gebildeten Ebenen liegen annähernd parallel. Diese Geometrie wurde auch bei anderen Verbindungen mit zwei η^4 -Dien-Liganden beobachtet^[29].

Die heterometallischen, Kohlenwasserstoff-verbrückten Komplexe erscheinen als Vorläufer von heterogenen Katalysatoren von Interesse. Mit ihnen kann die Abscheidung von Metallatomen auf Trägern in bestimmter Stöchiometrie sowie in durch die Kohlenwasserstoffbrücken vorgegebenen Abstand erfolgen. In orientierenden Versuchen wurden die Komplexe **5–7** aus einer Hexan- oder Benzollösung auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (112 m^2/g , Merck) abgeschieden und anschließend bei 500°C im H_2 -Strom zersetzt oder reduziert. Bei der Gasphasenhydrierung von Benzol erwies sich z.B. der aus **6** syn-

thetisierte Katalysator als wesentlich aktiver als der aus einem 1:2-Gemisch von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ erhaltene Katalysator.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der DEGUSSA AG, Frankfurt, sowie der Wacker Chemie GmbH, München, gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung. Herrn Prof. Dr. H.-P. Boehm, München, danken wir für die Bereitstellung von Geräten.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Argon mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. – Zersetzungspunkte (nicht korrigiert): Schmelzpunktapparat der Firma Büchi (Typ 5). – IR: Perkin-Elmer 841. – NMR: Jeol FX 90 Q, Jeol GSX 270 und Jeol EX 400. – Elementaranalysen: Heraeus VT, CHN-O-Rapid. – Röntgenstrukturanalysen: Tab. 1.

Tab. 1. Kristallographische Daten von **4**, **6** und **9**^[34]. * H-Atome an C11 bis C15 nicht verfeinert (rigid model, $U_{\text{H}} = 1000 \text{ pm}^2$), restliche H-Atome verfeinert (rigid model, $U_{\text{H}} = 1.2 \text{ U}_e$)

	4	6	9
Summenformel	$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{ReRu}$	$\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{O}_4\text{OsRu}_2$	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{FeRe}$
Molmasse	670.7	991.21	583.99
Kristallgröße	$0.43 \times 0.2 \times 0.1$	$0.2 \times 0.33 \times 0.47$	$0.1 \times 0.3 \times 0.53$
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$Pnma$	$P2_1/c$
a [pm]	1118.0 (5)	1044.2 (3)	1156.9 (2)
b [pm]	1729.5 (7)	3178.8 (6)	1377.0 (4)
c [pm]	1243.6 (5)	1163.6 (4)	1230.4 (3)
β [°]	99.39 (3)	-	103.30 (2)
Volumen [nm ³]	2.372 (2)	3.8622	1.9076
Z	4	4	4
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1.878	1.705	2.031
Abs.-koeff. [mm ⁻¹]	5.821	4.081	7.22
Diffraktometer	Syntex-Nicolet R3	E.-N. CAD4	E.-N. CAD4
Meßtemperatur [°C]	18	23	23±1
Meßbereich 2θ [°]	4 - 40	4 - 46	4 - 46
Scanbreite [°]	1.0	$0.60 + 0.35 \tan(\theta)$	$0.80 + 0.35 \tan(\theta)$
Meßzeit	3-10 */min	60 s (max)	60 s (max)
Gemessene Reflexe	2537	3069	2930
Symm. unabh. Reflexe	2227	2726	2764
Beobachtete Reflexe	1812 [F > 3 σ (F)]	2358 [I > 3 σ (I)]	2364 [I > 2 σ (I)]
hkl-Bereich	$0 \leq h \leq 11,$ $0 \leq k \leq 17,$ $-12 \leq l \leq 12$	+h +k +l	-
Programm	SHELXTL PLUS 3.43	SHELXTL PLUS 3.43	SHELXTL PLUS 3.43
H-Atome	geom. pos.*	geom. pos.	geom. pos.
Verfeinerte Parameter	182	220	244
Gewichtung	$w = 1/\sigma^2(F) + 10^{-4}(F)^2$	$w = 1/\sigma^2(F)$	$w = 1/\sigma^2(F)$
R	0.0495	0.0329	0.0256
R _w	0.0476	0.0429	0.0357
Extrema der letzten	2.60/-0.67	1.156/-1.524	0.53/-1.237
Differenz-Fourier-Synthese			
[e × 10 ⁻⁶ pm ⁻³]			
Absorptionskorrektur	0.0698/0.1015	0.7615/0.9969	0.4604/0.9984
(min./max. Transmission) empirisch		empirisch	empirisch

Die Ausgangskomplexe $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]^{[30]}$, $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]^{[31]}$, $\text{Na}[\text{CpFe}(\text{OC})_2]^{[32]}$, $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]^{[33]}$, $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2\text{-CH=CH}_2)]\text{BF}_4^{[6]}$, $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^2\text{-}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]\text{SO}_3\text{CF}_3^{[11]}$, $[(\text{OC})\text{-Fe}(\eta^4\text{-Dien})(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]\text{BF}_4$ (Dien = 2,3-Dimethylbutadien, 1,3-Hexadien)^[19], $[\text{CpCo}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]\text{PF}_6$, $[\text{CpCo}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]\text{PF}_6^{[21,35]}$ wurden nach Literaturangaben dargestellt.

$\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-CHCH}_2\text{-Re}(\text{CO})_5]$ (**1**): Aus 200 mg (0.31 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ wird in 15 ml THF durch Reduktion mit

Na/Hg eine gelborangefarbene $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ -Lösung hergestellt. Diese wird auf -70°C gekühlt und portionsweise mit 163 mg (0.37 mmol) $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2\text{-CH=CH}_2)]\text{BF}_4$ versetzt. Es bildet sich rasch eine dunkelrote Lösung. Nach etwa 15min. Rühren wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und anschließend das Lösungsmittel i. Hochvak. entfernt. Das Rohprodukt wird dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen, um in geringen Mengen vorhandenes $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ zu entfernen. Zur weiteren Reinigung wird der Rückstand zweimal mit 10 ml Ether extrahiert, der Extrakt über Kieselgel filtriert, die Lösung auf etwa 3 ml eingengt und das Produkt durch Zugabe von Pentan ausgefällt. **1** fällt nach Waschen mit Pentan und Trocknen i. Hochvak. (6 h) als dunkelrotes Pulver an. Ausb. 165 mg (64%); Zers.-P. 120°C . – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2119 \text{ cm}^{-1}$ w, 1994 vs, 1960 s, 1918 m, 1761 m. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.81$ (d, 2H, ReCH_2R , $^3J = 8.8 \text{ Hz}$), 4.66 (s, 10H, Cp), 13.07 (t, 1H, FeCHR-Fe , $^3J = 8.8 \text{ Hz}$). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 33.10$ (ReCH_2R), 87.84 (Cp), 181.65 (ReCO_{ax}), 187.60 ($\text{ReCO}_{\text{äq}}$), 200.15 (Fe-CHR-Fe), 213.73 (FeCO), 274.85 (Fe-CO-Fe). – $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{Fe}_2\text{O}_8\text{Re}$ (679.1): ber. C 35.37, H 1.93; gef. C 33.76, H 2.48.

$\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-CHCH}_2\text{-Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (**2**): Aus 100 mg (0.23 mmol) $[\text{CpRu}(\text{CO})_2]_2$ wird in 10 ml THF durch Reduktion mit Na/Hg eine rotorangefarbene $\text{Na}[\text{CpRu}(\text{CO})_2]$ -Lösung hergestellt. Diese wird auf -70°C gekühlt und portionsweise mit 158 mg (0.36 mmol) $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2\text{-CH=CH}_2)]\text{BF}_4$ versetzt. Es bildet sich rasch eine dunkelrote Lösung. Nach etwa 15min. Rühren wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und anschließend das Lösungsmittel i. Hochvak. entfernt. Das Rohprodukt wird zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen, um in geringen Mengen vorhandenes $[\text{CpRu}(\text{CO})_2]_2$ zu entfernen. Zur weiteren Reinigung wird der Rückstand viermal mit 10 ml Ether extrahiert, die Lösung auf etwa 3 ml eingengt und das Produkt durch Zugabe von Pentan ausgefällt. Man erhält **2** nach Waschen mit Pentan und Trocknen i. Hochvak. (6 h) als rotviolett Pulver. Ausb. 101 mg (49%); Zers.-P. 151°C . – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1994 \text{ cm}^{-1}$ s, 1949 vs, 1929 s, 1918 m, 1779 s. – ¹H-NMR (90 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 4.36$ (d, 2H, RuCH_2R , $^3J = 8.8 \text{ Hz}$), 4.71 (s, 10H, FeCp), 5.44 (5H, RuCp), 12.50 (tr, 1H, Fe-CHR-Fe , $^3J = 8.8 \text{ Hz}$). – ¹³C-NMR (22.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 33.28$ (RuCH_2R), 87.85 (FeCp), 89.42 (RuCp), 197.71 (RuCO), 203.84 (Fe-CHR-Fe), 213.59 (FeCO), 274.67 (Fe-CO-Fe). – $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Ru}$ (574.3): ber. C 46.01, H 3.16; gef. C 44.65, H 3.61.

$\{\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CHCH}_2\text{-})_2\text{Os}(\text{CO})_4\}$ (**3**): Eine Suspension von 50 mg (0.14 mmol) $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$ in 10 ml THF wird auf -70°C abgekühlt und mit 123 mg (0.28 mmol) $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2\text{-CH=CH}_2)]\text{BF}_4$ versetzt. Die rote Suspension wird etwa 1 h gerührt, langsam auf Raumtemp. erwärmt und anschließend das Lösungsmittel i. Hochvak. entfernt. Der Rückstand wird zweimal mit je 10 ml CH_2Cl_2 extrahiert, der Extrakt auf etwa 4 ml eingengt und auf eine Chromatographiesäule (Durchmesser 1 cm, 20 cm lang, Kieselgel, CH_2Cl_2) gegeben. Mit CH_2Cl_2 eluiert man nacheinander eine gelbe, eine orangefarbene und eine breite rote Bande. Letztere Fraktion enthält das Produkt und wird vom Lösungsmittel befreit. Danach wird **3** mit Pentan gewaschen und 6 h i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 68 mg (48%); Zers.-P. 128°C . – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2119 \text{ cm}^{-1}$ vw, 2047 m, 2039 m, 2016 s, 2008 w, 1956 vs, 1925 m, 1751 s. – ¹H-NMR (90 MHz, CD_2Cl_2): 4.01 (d, 4H, OsCH_2R , $^3J = 8.4 \text{ Hz}$), 4.72 (s, 20H, Cp), 13.01 (t, 2H, Fe-CHR-Fe , $^3J = 8.4 \text{ Hz}$). – Wegen der geringen Löslichkeit von **3** in den gängigen Lösungsmitteln konnte kein ¹³C-NMR-Spektrum gemessen werden. – $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Fe}_4\text{O}_{10}\text{Os}$ (1008.1): ber. C 40.51, H 2.61; gef. C 41.07, H 3.04.

Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CHCH}_2\text{-})]\text{BF}_4$ mit $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$, $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$, $[\text{CpW}(\text{CO})_3]^-$ und Natriumamalgam

a) Aus 100 mg (0.26 mmol) $Mn_2(CO)_{10}$ wird in 15 ml THF durch Reduktion mit Natriumamalgam eine gelbgrüne $Na[Mn(CO)_5]$ -Lösung hergestellt. Diese wird auf $-70^\circ C$ gekühlt und portionsweise mit 183 mg (0.42 mmol) $[Cp_2Fe_2(CO)_2(\mu-CO)(\mu-\eta^1:\eta^2-CH=CH_2)]BF_4$ versetzt. Innerhalb weniger min bildet sich eine Suspension mit einem ziegelroten Festkörper. Man erwärmt langsam auf Raumtemp., zentrifugiert und pipettiert die überstehende THF-Lösung ab, die $Mn_2(CO)_{10}$ enthält. Das Rohprodukt wird zur Reinigung zweimal mit je 10 ml H_2O , Aceton und Pentan gewaschen und 6 h i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 141 mg (96%); Zers.-P. $245^\circ C$. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1958\text{ cm}^{-1}$ vs, 1934 m, 1744 s. – Wegen der geringen Löslichkeit von **4** in den gängigen Lösungsmitteln konnten keine NMR-Spektren gemessen werden. Gef. C 50.01, H 4.05.

b) Dasselbe Produkt erhält man bei entsprechenden Umsetzungen aus einer roten $Na[CpFe(CO)_2]$ -Lösung in 15 ml THF, hergestellt aus 100 mg (0.28 mmol) $[Fe(CO)_2Cp]_2$ durch Reduktion mit Natriumamalgam, mit 199 mg (45 mmol) $[Cp_2Fe_2(CO)_2(\mu-CO)(\mu-\eta^1:\eta^2-CH=CH_2)]BF_4$ oder aus einer Lösung von 100 mg (0.28 mmol) $Na[CpW(CO)_3]$ in 15 ml THF mit 123 mg (0.28 mmol) $[Cp_2Fe_2(CO)_2(\mu-CO)(\mu-\eta^1:\eta^2-CH=CH_2)]BF_4$. Die Rohprodukte werden wie bei a) durch Waschen mit polaren und unpolaren Lösungsmitteln gereinigt. Die Ausbeuten sind ebenfalls praktisch quantitativ.

c) Eine Lösung von 100 mg (0.23 mmol) $[Cp_2Fe_2(CO)_2(\mu-CO)(\mu-\eta^1:\eta^2-CH=CH_2)]BF_4$ in 20 ml THF wird mit 0.5 ml (2.2 mmol Na) Na/Hg (100 mg Natrium auf 1 ml Quecksilber) versetzt und langsam 1 h gerührt. Die ziegelrote Suspension wird vom Natriumamalgam abpipettiert. Nach Abtrennen des Lösungsmittels durch Zentrifugieren wird zweimal mit je 10 ml H_2O , Aceton und Pentan gewaschen und 6 h i. Hochvak. getrocknet. Die Ausbeute ist wie oben nahezu quantitativ; 72 mg (89%).

$Cp^*Ru(\mu-\eta^1:\eta^2:\eta^3-C_8H_{12})Re(CO)_5$ (**4**): Man legt 493 mg (1.0 mmol) $[Cp^*Ru(\mu-\eta^2:\eta^4-C_8H_{12})]SO_3CF_3$ in 10 ml THF bei $-70^\circ C$ vor und tropft eine auf $-10^\circ C$ gekühlte Lösung von $Na[Re(CO)_5]$ zu, die zuvor aus 466 mg $Re_2(CO)_{10}$ durch Reduktion mit Natriumamalgam in 10 ml THF gewonnen wurde. Nach 3 min erhält man so eine klare, gelbe Lösung, die auf $0^\circ C$ aufgetaut wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Hochvak. löst man **4** mit dreimal 15 ml Pentan aus dem orangefarbenen Rohprodukt. Durch Einengen auf 4 ml und Abkühlen auf $-70^\circ C$ fällt **4** als gelbes Pulver aus. Dieses wird aus Pentan umkristallisiert und 5 h i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 617 mg (92%); Schmp. $114-116^\circ C$. – IR (Pentan): $\tilde{\nu} = 2119\text{ cm}^{-1}$ s, 2043 w, 2006 vs, 1981 vs, 1939 w. – 1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -0.05$ (m, 1H, 5-H), 0.99 (d, 1H, 8-H, $^3J_{7,8} = 10.74$ Hz), 1.55 (m, 1H, 5'-H), 1.60 (s, 15H, Cp*), 1.77 (dd, 1H, 1'-H, $^3J_{1,2} = 12.2$, $^2J = 11.23$ Hz), 2.00 (m, 2H, 6-H), 2.12 (m, 2H, 1, 8'-H, $^3J_{7,8} = 8.3$ Hz), 2.83 (m, 1H, 2-H), 3.02 (dd, 1H, 3-H, $^3J_{2,3} = 6.83$, $^3J_{2,3} = 9.3$ Hz), 3.12 (m, 1H, 7-H), 3.44 (m, 1H, 4-H). – ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -1.78$ (C-1), 9.04 (Cp-CH₃), 27.27 (C-5), 38.5 (C-6), 45.44 (C-8), 68.95 (C-7), 70.56 (C-4), 77.07 (C-2), 81.08 (C-3), 91.47 (Cp*), 182.35 ($ReCO_{ax}$), 187.35 ($ReCO_{aq}$). – $C_{23}H_{27}O_5ReRu$ (670.7): ber. C 41.19, H 4.06; gef. C 41.25, H 4.08.

$Cp^*Ru(\mu-\eta^1:\eta^2:\eta^3-C_8H_{12})Fe(CO)_2Cp$ (**5**): 265 mg (0.75 mmol) $[CpFe(CO)_2]_2$ werden in 10 ml THF mit Natriumamalgam bei Raumtemp. reduziert. Die rote Lösung wird auf $-20^\circ C$ vorgekühlt und bei $-70^\circ C$ langsam zu einer Suspension von 617 mg (1.25 mmol) $[Cp^*Ru(\mu-\eta^2:\eta^4-C_8H_{12})]SO_3CF_3$ in 8 ml THF getropft. Die dabei entstehende rote Lösung wird nach 5 min auf $-30^\circ C$ erwärmt und vom Lösungsmittel befreit. Bei $-10^\circ C$ extrahiert man den roten Rückstand zweimal mit je 15 ml Pentan. Die Pentanlösung wird auf 5 ml eingengt und bei $-70^\circ C$ 10 min gerührt. Der

rote Pentanüberstand wird vom orangefarbenen Feststoff abgehoben und verworfen. Anschließend wäscht man **5** zweimal mit je 3 ml Pentan ($-70^\circ C$). Das orangefarbene Pulver wird 5 h i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 514 mg (79%); Zers.-P. $95^\circ C$. – IR (Pentan): $\tilde{\nu} = 1993\text{ cm}^{-1}$ s, 1926 s. – 1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.03$ (m, 1H, 5-H), 1.01 (d, 1H, 8-H, $^3J_{7,8} = 11.2$ Hz), 1.60 (s, Cp-CH₃), 1.65 (m, 1H, 5'-H), 2.05 (m, 3H, 1', 6-H), 2.16 (d, 1H, 8'-H, $^3J_{7,8} = 9.3$ Hz), 2.37 (m, 1H, 1-H), 2.80 (dd, 1H, 3-H, $^3J_{2,3} = 3.9$, $^3J_{3,4} = 7.8$ Hz), 3.16 (m, 2H, 2,7-H), 3.51 (m, 1H, 4-H), 4.76 (s, Cp). – ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 9.3$ (Cp-CH₃), 10.4 (C-1), 27.85 (C-5), 38.55 (C-6), 45.52 (C-8), 69.35 (C-7), 71.36 (C-4), 74.5 (C-2), 82.07 (C-3), 86.13 (Cp), 91.51 (Cp*), 218.5 (FeCO). – $C_{25}H_{32}FeO_2Ru$ (521.4): ber. C 57.59, H 6.19; gef. C 57.77, H 6.25.

$[Cp^*Ru(\mu-\eta^1:\eta^2:\eta^3-C_8H_{12})]_2Os(CO)_4$ (**6**): Man legt 150 mg (0.425 mmol) $Na_2[Os(CO)_4]$ in 8 ml THF bei $-70^\circ C$ vor und tropft eine auf $-20^\circ C$ gekühlte Lösung von 419 mg (0.85 mmol) $[Cp^*Ru(\mu-\eta^2:\eta^4-C_8H_{12})]SO_3CF_3$ in 8 ml CH_2Cl_2 zu. Nach 30 min wird das Reaktionsgemisch langsam auf $0^\circ C$ gebracht. Man engt die gelbe Lösung vollständig ein und extrahiert den Rückstand zweimal mit je 15 ml CH_2Cl_2 /Pentan (1:2). Die gesammelten Extrakte werden auf 4 ml eingengt und 30 min bei $-70^\circ C$ gerührt. Das ausgefallene zitronengelbe Pulver wäscht man anschließend mit 5 ml Pentan ($-70^\circ C$). **6** wird 10 min i. Hochvak. getrocknet, in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung mit 15 ml Pentan überschichtet. Nach 2 d bei $-25^\circ C$ erhält man **6** in Form von gelben plättchenförmigen Kristallen. Ausb. 248 mg (59%); Schmp. $128-131^\circ C$. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2106\text{ cm}^{-1}$ m, 2033 sh, 2029 m, 2014 vs. – 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -0.07$ (m, 1H, 5-H), 1.01 (d, 1H, 8-H, $^3J_{7,8} = 10.75$ Hz), 1.59 (s, Cp-CH₃), 1.70 (m, 2H, 1', 5'-H), 1.99 (m, 2H, 6-H), 2.12 (d, 1H, 8'-H, $^3J_{7,8} = 8.8$), 2.18 (dd, 1H, 1-H, $^3J_{1,2} = 11.23$, $^2J_{1,1'} = 3.42$ Hz), 2.67 (m, 1H, 2-H), 2.94 (m, 1H, 3-H), 3.11 (m, 1H, 7-H), 3.44 (m, 1H, 4-H). – ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 3.35$ (C-1), 9.09 (Cp-CH₃), 27.71 (C-5), 38.32 (C-6), 45.51 (C-8), 69.24 (C-7), 71.08 (C-4), 74.3 (C-2), 81.25 (C-3), 170.63, 181.38 (OsCO). – $C_{40}H_{54}O_4OsRu_2$ (991.2): ber. C 48.47, H 5.49; gef. C 48.52, H 5.51.

$[Cp^*Ru(\mu-\eta^2:\eta^3-C_8H_{12})]_2$ (**7**)

a) Die durch Reduktion von 293 mg (0.75 mmol) $Mn_2(CO)_{10}$ in 12 ml THF mit Natriumamalgam erhaltene, gelbgrüne Lösung tropft man bei $-70^\circ C$ mittels einer Teflonkanüle zu einer Suspension von 617 mg (1.25 mmol) $[Cp^*Ru(\mu-\eta^2:\eta^4-C_8H_{12})]SO_3CF_3$ in 5 ml THF. Es bildet sich sofort eine klare, orangefarbene Lösung, die bei $-10^\circ C$ vom Lösungsmittel befreit wird. Man extrahiert **7** zusammen mit $Mn_2(CO)_{10}$ mit dreimal 10 ml Pentan aus dem Rückstand heraus. $Mn_2(CO)_{10}$ wird durch Absublimieren bei $30^\circ C$ i. Hochvak. (8 h) entfernt. Ausb. 202 mg (47%); Zers.-P. $88^\circ C$. – 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -0.09$ (m, 1H, 5-H), 0.98 (d, 1H, 8-H, $^3J_{7,8} = 11.23$ Hz), 1.57 (s, Cp-CH₃), 1.66 (m, 1H, 5'-H), 1.82 (m, 2H, 6-H), 2.02 (m, 3H, 1,2-H), 2.12 (m, 1H, 8'-H, $^3J_{8,7} = 9.27$ Hz), 2.88 (dd, 1H, 3-H, $^3J_{2,3} = 6.84$, $^3J_{3,4} = 9.28$ Hz), 3.18 (m, 1H, 7-H), 3.49 (m, 1H, 4-H). – ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 9.06$ (Cp-CH₃), 18.45 (C-1), 27.85 (C-5), 38.24 (C-6), 45.21 (C-8), 53.57 (C-4), 69.67 (C-7), 72.03 (C-2), 83.89 (C-3), 91.38 (Cp*). – $C_{36}H_{54}Ru_2$ (689.0): ber. C 62.76, H 7.90; gef. C 61.65, H 7.82.

b) 500 mg (1.02 mmol) $[Cp^*Ru(\mu-\eta^2:\eta^4-C_8H_{12})]SO_3CF_3$ werden in 20 ml THF suspendiert, auf $-20^\circ C$ vorgekühlt und mit 1 ml 0.9proz. Natriumamalgam versetzt. Man rührt 30 min bei $-20^\circ C$ und weitere 2 h bei Raumtemp. Die orangefarbene Lösung wird vom Lösungsmittel befreit und wie oben beschrieben mit Pentan behandelt. Nach Trocknen i. Hochvak. erhält man ein orangefarbenes Pulver. Ausb. 234 mg (68%); Zers.-P. $88^\circ C$. – $C_{36}H_{54}Ru_2$ (689.0): ber. C 62.76, H 7.90; gef. C 62.77, H 7.81.

$[(Cp^*Ru(\mu-\eta^2:\eta^3-C_8H_{12}))][CpMo(CO)_3]$: Eine Suspension von 283 mg (0.57 mmol) $[(Cp^*Ru(\mu-\eta^2:\eta^4-C_8H_{12}))SO_3CF_3]$ in 5 ml THF wird bei $-70^\circ C$ mit einer Lösung von $Na[CpMo(CO)_3]$, die durch Na/Hg -Reduktion aus 150 mg $[CpMo(CO)_3]_2$ in 10 ml THF erzeugt wurde, versetzt. Die gelbe Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemp. erwärmt, weitere 20 min gerührt und schließlich i. Hochvak. vom Lösungsmittel befreit. Die Extraktion mit dreimal 5 ml CH_2Cl_2 liefert eine gelbe Lösung, die auf 3 ml eingengt und bei $-20^\circ C$ mit 20 ml Ether versetzt wird. Der zitronengelbe Niederschlag wird erneut aus CH_2Cl_2 /Ether umgefällt und i. Vak. getrocknet. Ausb. 292 mg (87%); Zers.-P. $130^\circ C$. – $C_{26}H_{32}MoO_3Ru$ (589.6): ber. C 52.97, H 5.47; gef. C 51.68, H 5.37.

$(OC)Fe(\eta^4-C_6H_{10})(\mu-\eta^1:\eta^4-C_7H_9)Re(CO)_5$ (**8**): Man suspendiert 207 mg (0.6 mmol) $[(OC)Fe(\eta^4-C_6H_{10})(\eta^5-C_7H_9)]BF_4$ in 5 ml THF und tropft bei $-78^\circ C$ unter Rühren eine orangefarbene Lösung von $NaRe(CO)_5$ [dargestellt aus 280 mg (0.43 mmol) $Re_2(CO)_{10}$] zu. Nach 10 min. Rühren erwärmt man das Reaktionsgemisch auf $-10^\circ C$, entfernt das Lösungsmittel i. Hochvak. und extrahiert bei $0^\circ C$ dreimal mit 15 ml Pentan. Die vereinigten Extrakte werden auf 4 ml eingengt, und die überstehende Lösung wird vom festen, orangefarbenen **8** abgetrennt. Der zunächst anfängende wachartige Feststoff kann durch Lösen in 8 ml Pentan und langsames Abkühlen auf $-70^\circ C$ in orangefarbene Kristalle übergeführt werden. Ausb. 203 mg (58%); Zers.-P. $72^\circ C$. – IR (Pentan): $\tilde{\nu} = 2120\text{ cm}^{-1}$ s, 2048 m, 2010 vs, 1985 vs, 1964 s. – 1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -0.52$ (d, 2H, $CH_{2,xy}$, $^2J = 8.3$ Hz), 0.91 (d, 2H, $CH_{2,uv}$, $^2J = 13.7$ Hz), 1.69 (m, 2H, 6', 7'-H), 1.75 (s, 3H, Me), 1.85 (s, 3H, Me), 1.94 (m, 1H, 7-H), 2.11 (m, 1H, 6-H), 2.42 (m, 1H, 1-H), 2.79 (dd, 1H, 4-H), 3.64 (m, 1H, 5-H), 3.78 (m, 1H, 3-H), 3.98 (m, 1H, 2-H). – ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 17.35$, 17.82 (Me); 23.29 (C-5); 35.94, 41.12 (C-6,7); 41.67, 41.76 (C-8,11), 58.45 (C-1); 80.17 (C-4); 82.80, 89.21 (C-2,3); 90.76, 91.75 (C-9,10); 181.02, 186.62 (ReCO); 213.29 (FeCO). – $C_{19}H_{19}FeO_6Re$ (585.4): ber. C 38.98, H 3.27; gef. C 39.08, H 3.27.

$(OC)Fe(\eta^4-C_6H_8)(\mu-\eta^1:\eta^4-C_7H_9)Re(CO)_5$ (**9**): Eine Lösung von $Na[Re(CO)_5]$, die durch Reduktion von 340 mg (0.52 mmol) $Re_2(CO)_{10}$ mit Natriumamalgam in 10 ml THF erhalten wurde, kühlt man auf $-20^\circ C$. Mit einer Teflonkanüle tropft man bei $-70^\circ C$ die Lösung zu einer Suspension von 258 mg (0.75 mmol) $[(OC)Fe(\eta^4-C_6H_8)(\eta^5-C_7H_9)]BF_4$ in 8 ml THF. Es bildet sich sofort eine klare, orangefarbene Lösung, die auf $-20^\circ C$ aufgetaut wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei dieser Temp. extrahiert man bei $0^\circ C$ dreimal mit 15 ml Pentan. Die vereinigten Extrakte werden auf 4 ml eingengt, und die überstehende Lösung wird vom orangefarbenen, feinkristallinen **9** abgetrennt. Durch erneutes Auflösen in 10 ml Pentan bei Raumtemp. und anschließendes Kühlen auf $-25^\circ C$ über Nacht wird **9** in Form von orangefarbenen Kristallen erhalten. Ausb. 346 mg (79%); Zers.-P. $80^\circ C$. – IR (Pentan): $\tilde{\nu} = 2120\text{ cm}^{-1}$ w, 2049 m, 2011 vs, 1985 vs, 1958 m. – 1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.08$ (m, 2H, 12-H), 1.69 (m, 2H, 7-H), 1.90 (m, 3H, 6', 13-H), 2.10 (m, 1H, 6-H), 2.41 (m, 1H, 8-H), 2.49 (m, 1H, 11-H), 2.62 (m, 1H, 1-H), 2.77 (dd, 1H, 4-H, $^3J_{3,4} = 12.7$, $^3J_{4,5} = 3.4$ Hz), 3.81 (m, 1H, 5-H), 4.28 (m, 1H, 3-H), 4.38 (m, 1H, 9-H), 4.50 (m, 1H, 2-H), 4.58 (m, 1H, 10-H). – ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 23.26$ (C-5), 24.37, 24.59 (C-12,13), 36.04, 41.93 (C-6,7), 59.43 (C-1), 60.47, 61.22 (C-8,11), 77.86 (C-4), 81.14, 84.36 (C-9,10), 82.1, 84.36 (C-2,3), 181.47 (ReCO_{ax}), 186.99 (ReCO_{aq}). – $C_{19}H_{17}FeO_6Re$ (583.4): ber. C 39.12, H 2.94; gef. C 39.42, H 2.96.

$[(OC)Fe(\eta^4-C_6H_8)(\mu-\eta^1:\eta^4-C_7H_9)]_2Os(CO)_4$ (**10**): Man löst 309 mg (0.9 mmol) $[(OC)Fe(\eta^4-C_6H_8)(\eta^5-C_7H_9)]BF_4$ in 15 ml CH_2Cl_2 und gibt bei $-70^\circ C$ 157 mg (0.45 mmol) $Na_2[Os(CO)_4]$ zu.

Nach 1 h erhält man eine gelbe Lösung, die bei $-10^\circ C$ auf 5 ml eingengt wird. Nach Zugabe von 20 ml Pentan rührt man 30 min bei $-70^\circ C$. Anschließend wird die entstandene Suspension zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird abgetrennt, auf 3 ml eingengt und auf $-70^\circ C$ abgekühlt. Das ausgefallene, orangefarbene Pulver wird noch zweimal bei $-70^\circ C$ mit je 3 ml Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 132 mg (36%); Zers.-P. $61^\circ C$. – IR (Pentan): $\tilde{\nu} = 2116\text{ cm}^{-1}$ m, 2038 vs, 2033 vs, 2004 s, 1956 s. – 1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.13$ (m, 2H, 12-H), 1.92 (m, 6H, 6,7,13-H), 2.52 (m, 4H, 1,4,8,11-H), 3.83 (m, 1H, 5-H), 4.48 (m, 4H, 2,3,9,10-H). – ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 24.04$, 24.37 (C-12,13), 24.64 (C-5), 32.3, 35.72 (C-6,7), 59.63 (C-1), 62.0, 62.11 (C-8,11), 79.31 (C-4), 82.38, 82.54 (C-9,10), 82.14, 84.87 (C-2,3), 179.85 (OsCO). – $C_{32}H_{34}Fe_2O_6Os$ (816.5): ber. C 47.07, H 4.20; gef. C 47.85, H 4.72.

$[(OC)Fe(\eta^4-C_6H_8)(\mu-\eta^1:\eta^4-C_7H_9)]_2$ (**11**): 859 mg (2.5 mmol) $[(OC)Fe(\eta^4-C_6H_8)(\eta^5-C_7H_9)]BF_4$ werden in 15 ml THF suspendiert. Die Reduktion mit Natriumamalgam erfolgt bei $-15^\circ C$ durch 2stdg. Rühren. Dabei kommt es zu einer Klärung der Suspension, und man erhält schließlich eine tiefrote Lösung. Diese wird abgetrennt und bei $0^\circ C$ vom Lösungsmittel befreit. Aus dem klebrigen Rückstand löst man **11** durch dreimalige Extraktion mit je 10 ml Pentan heraus. Die gesammelten Extrakte werden bis auf 3 ml reduziert. Kühlen auf $-70^\circ C$ liefert eine ölige orangefarbene Substanz. Diese wird nach Verwerfen des Pentanüberstandes mit 5 ml Pentan versetzt und bei $-70^\circ C$ 1 h kräftig gerührt. Man erhält schließlich ein orangefarbenes Pulver. Ausb. 308 mg (48%); Zers.-P. $51^\circ C$. – IR (Pentan): $\tilde{\nu} = 1963\text{ cm}^{-1}$ s. – 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.04$ (m, 3H, 5,12-H), 1.97 (m, 6H, 6,7,13-H), 2.58 (m, 4H, 1,4,8,11-H), 4.46 (m, 4H, 2,3,9,10-H). – ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 23.91$, 24.16 (C-12,13), 28.76 (C-5), 32.07, 32.57 (C-6,7), 59.09, 59.29, 61.58, 61.74 (C-1,4,8,11), 80.91, 81.95, 83.13, 84.13 (C-2,3,9,10). – $C_{28}H_{34}Fe_2O_2$ (514.3): ber. C 65.40, H 6.66; gef. C 64.79, H 6.54.

$CpCo(\mu-\eta^1:\eta^4-C_6H_7)Re(CO)_5$ (**12**): Aus 200 mg (0.31 mmol) $Re_2(CO)_{10}$ wird in 15 ml THF durch Reduktion mit Na/Hg eine gelborangefarbene $Na[Re(CO)_5]$ -Lösung hergestellt. Diese wird auf $-70^\circ C$ gekühlt und portionsweise mit 129 mg (0.37 mmol) $[CpCo(\eta^5-C_6H_7)]PF_6$ versetzt. Es bildet sich rasch eine rotorangefarbene Lösung. Nach etwa 30 min. Rühren wird langsam auf $-40^\circ C$ erwärmt und anschließend das Lösungsmittel bei dieser Temp. i. Hochvak. entfernt. Das Rohprodukt wird zweimal mit je 5 ml Pentan bei $-30^\circ C$ gewaschen, um in geringen Mengen vorhandenes $Re_2(CO)_{10}$ zu entfernen. Durch dreimalige Extraktion mit je 15 ml Pentan bei $-30^\circ C$ und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man **12** als orangeroten Feststoff, der noch 6 h bei $-30^\circ C$ i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 82 mg (42%); Zers.-P. $45^\circ C$. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2114\text{ cm}^{-1}$ w, 2026 m, 2006 vs, 1993 s, 1980 m. – 1H -NMR (90 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.87$ –1.36 (m, 2H, 1,2_{exo}-H), 1.66–2.22 (m, 2H, 2_{endo}, 6-H), 3.24 (m, 1H, 3-H), 4.27 (m, 1H, 5-H), 4.71 (s, 5H, Cp), 4.97 (m, 1H, 4-H). – **12** zersetzt sich in Lösung zu schnell, um saubere ^{13}C -NMR-Spektren zu erhalten. – $C_{16}H_{11}CoO_5Re$ (529.8): ber. C 36.45, H 2.09; gef. C 35.54, H 2.26.

$CpCo(\mu-\eta^1:\eta^4-C_7H_9)Re(CO)_5$ (**13**): Aus 200 mg (0.31 mmol) $Re_2(CO)_{10}$ wird in 15 ml THF durch Reduktion mit Natriumamalgam eine gelborangefarbene $Na[Re(CO)_5]$ -Lösung hergestellt. Diese wird auf $-70^\circ C$ gekühlt und portionsweise mit 134 mg (0.37 mmol) $[CpCo(\eta^5-C_7H_9)]PF_6$ versetzt. Es bildet sich rasch eine rotorangefarbene Lösung. Nach etwa 30 min. Rühren wird langsam auf $-40^\circ C$ erwärmt und anschließend das Lösungsmittel bei dieser Temp. i. Hochvak. entfernt. Das Rohprodukt wird bei $-30^\circ C$ ein-

mal mit 5 ml Pentan gewaschen, um in geringen Mengen vorhandenes $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ zu entfernen. Durch zweimalige Extraktion mit je 15 ml Pentan bei -30°C und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man **13** als rotvioletten Feststoff, der noch 6 h bei -30°C i. Hochvak. getrocknet wird und sich bei Raumtemp. rasch zersetzt. Ausb. 133 mg (66%); Zers.-P. 50°C . – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2116 \text{ cm}^{-1}$ m, 2041 m, 2008 vs, 1981 s, 1960 m. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.09\text{--}2.25$ (m, 6H, 1,3,7-H), 3.07 (m, 1H, 4-H), 4.23 (m, 1H, 6-H), 4.64 (s, 5H, Cp), 4.71 (m, 1H, 5-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (22.5 MHz, CD_2Cl_2 , -20°C): $\delta = 23.95$ (C-1), 36.14 (C-2), 40.89 (C-3), 46.80 (C-7), 68.39 (C-4), 74.83 (C-6), 80.91 (Cp), 81.27 (C-5), 187.43 (ReCO). – $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{CoO}_5\text{Re}$ (543.8): ber. C 37.54, H 2.59; gef. C 35.36, H 2.36.

$[\text{CpCo}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_7\text{-})]_2$ (**14**): Zu einer gelbgrünen Lösung von $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ in 15 ml THF, dargestellt aus 100 mg (0.26 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ durch Reduktion mit Natriumamalgam, werden bei -70°C 153 mg (0.44 mmol) $[\text{CpCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]\text{PF}_6$ gegeben. Nach etwa 1 h hat sich eine gelbbraune Lösung gebildet. Man läßt auf Raumtemp. kommen, entfernt das Lösungsmittel i. Hochvak. und extrahiert viermal mit je 10 ml Pentan. Das Lösungsmittel wird wieder i. Hochvak. entfernt und das im Rückstand enthaltene $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ durch Sublimation (4 h) bei etwa 50°C vollständig abgetrennt. Um **14** von geringen Mengen Zersetzungsprodukten abzutrennen, wird nochmals mit zweimal 15 ml Pentan extrahiert, das Lösungsmittel entfernt und der orangefarbene Feststoff 6 h i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 50 mg (57%); Zers.-P. 155°C . – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.25$ (m, 2H, 2,2'-*exo*-H), 1.57 (m, 4H, 1,1',2,2'-*endo*-H), 2.87 (m, 4H, 3,3',6,6'-H), 4.58 (s, 10H, Cp), 4.81 (m, 4H, 4,4',5,5'-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (22.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 30.32$ (C-2), 47.59 (C-1), 49.71 (C-3), 56.62 (C-6), 77.19 (C-4,5), 79.69 (Cp). – $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Co}_2$ (406.3): ber. C 65.03, H 5.95; gef. C 63.85, H 6.10.

$[\text{CpCo}(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_9\text{-})]_2$ (**15**): Zu einer gelbgrünen Lösung von $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ in 15 ml THF, dargestellt aus 100 mg (0.26 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ durch Reduktion mit Natriumamalgam, werden bei -70°C 159 mg (0.44 mmol) $[\text{CpCo}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]\text{PF}_6$ gegeben. Nach etwa 1 h hat sich eine gelbbraune Lösung gebildet. Man läßt auf Raumtemp. kommen und entfernt das Lösungsmittel i. Hochvak. Die weitere Reinigung erfolgt wie bei **14**. Man erhält so den Komplex **15** als rotorangefarbenen Feststoff. Ausb. 67 mg (70%); Zers. ab 144°C . – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.06\text{--}1.48$ (m, 4H, 1,1',2,2'-*exo*-H), 1.60–1.85 (m, 6H, 2,2'-*endo*, 3,3'-*exo* und *endo*-H), 2.70 (m, 2H, 7,7'-H), 3.01 (m, 2H, 4,4'-H), 4.57 (s, 10H, Cp), 4.63–4.93 (m, 4H, 5,5',6,6'-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (22.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.33$ (C-2), 31.46 (C-3), 47.97 (C-1), 49.18 (C-7), 50.89 (C-4), 80.38 (C-5,6), 81.29 (Cp). – $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Co}_2$ (434.3): ber. C 66.36, H 6.50; gef. C 65.35, H 6.41.

* Herrn Professor Ekkehard Lindner zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] XXIX. Mitteilung: S. Hüffer, M. Wieser, K. Polborn, W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
 [2] Übersicht: W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 969–996; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 923–949.
 [3] S. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos, *Nouv. J. Chim.* **1977**, *1*, 445–447; S. G. Davies, M. L. H. Green, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 3047–3077.
 [4] R. E. Lehmann, J. K. Kochi, *Organometallics* **1991**, *10*, 190–202; J. K. Kochi, T. M. Bockman, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *33*, 51–124; B. Olgemöller, W. Beck, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 867–876.
 [5] S. C. Kao, P. P. Y. Lu, R. Pettit, *Organometallics* **1982**, *1*, 911–918.
 [6] C. P. Casey, P. C. Vosejпка, *Organometallics* **1988**, *7*, 934–936; A. F. Dyke, S. A. R. Knox, M. J. Morris, P. J. Naish, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1417–1426.

- [7] C. P. Casey, S. R. Marder, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1985**, *4*, 762–766.
 [8] C. P. Casey, M. S. Konings, S. R. Marder, *Polyhedron* **1988**, *7*, 881–902; C. P. Casey, M. S. Konings, S. R. Marder, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *345*, 125–134.
 [9] W. P. Schaefer, J. M. Spotts, S. R. Marder, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1992**, *48*, 811–814.
 [10] W. P. Fehlhammer, A. Schröder, J. Fuchs, E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 604–606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 590–592.
 [11] K. Masuda, K. Nakano, T. Fukahori, H. Nagashima, K. Itoh, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, C21–C24.
 [12] R. E. Dessy, R. L. Pohl, R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5121–5124; C. K. Lai, W. G. Feighery, Y. Zhen, J. D. Atwood, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3929–3930.
 [13] M. S. Corrairie, C. K. Lai, Y. Zehn, M. R. Churchill, L. A. Buttrey, J. W. Ziller, J. D. Atwood, *Organometallics* **1992**, *11*, 35–40; W. S. Stiejewske, R. F. See, M. R. Churchill, J. D. Atwood, *ibid.* **1993**, *12*, 4413–4419, und dort zitierte Literatur.
 [14] A. J. Birch, I. D. Jenkins, *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis* (Ed.: H. Alper), Academic Press, New York, **1976**, Bd. 1; A. J. Pearson, *Advances in Metallorganic Chemistry* (Ed.: L. S. Liebeskind) Jai Press, London, **1989**, Bd. 1; R. D. Pike, D. A. Sweigart, *Synlett* **1990**, 565–571; G. R. Stephenson, P. W. Howard, D. A. Owen, A. J. Whitehead, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 641–642; H. J. Knölker, R. Boese, K. Hartmann, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *17*, 1953–1956; H. J. Knölker, M. Baumeister, J.-B. Pannek, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2783–2793.
 [15] F. O. Fischer, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 919.
 [16] P. Powell, *Reactions of Coordinated Ligands* (Ed.: P. S. Braterman), Plenum Press, New York, **1986**, Bd. 1; P. L. Pauson, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 207–221; A. J. Pearson, *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Ed.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, **1982**, Bd. 8, S. 939–1011; L. A. P. Kane-Maguire, E. D. Honig, D. A. Sweigart, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 525–543; G. R. Stephenson, H. Finch, D. Owen, S. Swanson, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5649–5662.
 [17] W. Beck, B. Niemer, J. Breimair, J. Heidrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 79–83. B. Niemer, J. Breimair, B. Wagner, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2227–2236.
 [18] B. Niemer, J. Breimair, J. Heidrich, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2237–2244.
 [19] B. F. G. Johnson, J. Lewis, T. W. Matheson, I. E. Ryder, M. V. Twigg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 269–270; B. F. G. Johnson, J. Lewis, I. E. Ryder, M. V. Twigg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 421–425; J. A. Smith, D. V. Howe, B. F. G. Johnson, J. Lewis, I. E. Ryder, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *82*, 257–260.
 [20] A. Salzer, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *87*, 101–108; A. Salzer, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *17*, 221–224.
 [21] A. Salzer, P. Bigler, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *48*, 199–203.
 [22] M. Wieser, K. Karaghiosoff, W. Beck, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1081–1089.
 [23] G. E. Herberich, R. Michelbrink, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 3615–3618; Y.-H. Lai, W. Tam, K. P. C. Vollhardt, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *216*, 97–103.
 [24] W. E. Geiger, T. Gennett, G. A. Lane, A. Salzer, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1986**, *5*, 1352–1359.
 [25] C. P. Casey, M. S. Konings, M. A. Gohdes, M. W. Meszaros, *Organometallics* **1988**, *7*, 2103–2107.
 [26] J. Breimair, M. Steimann, B. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 7–10; M. Wieser, K. Sünkel, Ch. Robl, W. Beck, *ibid.* **1992**, *125*, 1369–1373.
 [27] W. Beck, B. Niemer, B. Wagner, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1699–1701; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1705–1706.
 [28] H. J. Müller, U. Nagel, M. Steimann, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1387–1393.
 [29] C. Krüger, Yi-Hung Tsay, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 250–251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *10*, 261–262; O. S. Mills, G. Robinson, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 758–761; M. R. Churchill, R. Mason, *Proc. Chem. Soc. London* **1967**, 301, 433.
 [30] R. B. King, F. G. A. Stone, *Inorg. Synth.* **1964**, *7*, 196–201.
 [31] W. Hieber, G. Braun, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1959**, *14*, 132–133; W. Hieber, G. Braun, W. Beck, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 901–908; W. Beck, K. Raab, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 107.
 [32] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (Ed.: G. Brauer), Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1981**, Bd. 3, S. 1919.

[¹³³] W. J. Carter, J. W. Kelland, S. J. Okrasinski, K. E. Warner, J. R. Norton, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3955–3960.

[¹³⁴] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-

58208, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Zur Kristallstrukturanalyse von **4**: Bei 2θ -Werten $>40^\circ$ zeigte der Kristall nur noch sehr geringes Beugungsvermögen. Große U_{ij} -Werte von C2 und O2.

[¹³⁵] K. Jonas, *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1005–1006.

[60/94]