

Kohlenwasserstoffverbrückte Metallkomplexe. XLIX [1] Koordinationschemie von bis(ferrocenyl)substituierten 1,3-Diketonaten mit Ruthenium, Rhodium, Iridium und Palladium

Oliver E. Woisetschläger, Andreas Geisbauer, Kurt Polborn [2] und Wolfgang Beck*

München, Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 15. September 1999.

Professor Hubert Schmidbaur zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Durch Umsetzung der Enolate von Diferrocenoylmethan sowie von Spacer-verbrückten Bis-, Tris- und Tetrakis(ferrocenyl)-1,3-diketonen mit chloroverbrückten Verbindungen $[(R_3P)PdCl_2]_2$, $[(\eta^3-C_3H_5)PdCl]_2$, $[(p-Cymol)RuCl_2]_2$, $[Cp^*MCl_2]_2$ ($M = Rh, Ir$) wurde eine Reihe von Mono-, Bis-, Tris- und Tetrakis(chelat)-Komplexen **2–18** erhalten. Die Strukturen von $[(Ph_3P)(Cl)Pd\{OC(Fe)CHC(Fe)O\}]$ (**3**) und $[(Tol)_3P(Cl)Pd\{OC(Fe)$

$CHC(O)-C(O)CHC(Fe)O\}Pd(Cl)(PTol_3)]$ (**11**) wurden röntgenographisch bestimmt.

Mit N-Bromsuccinimid wurde das Methin-H-Atom von Diferrocenoylmethan und von **3** durch Brom substituiert. Das elektrophile Glycinäquivalent α -Brom-N-Boc-glycines-ter ließ sich am Methin-C-Atom (C3) von Diferrocenoylmethan addieren und das Produkt als O,O'-Chelat-Ligand einsetzen.

Hydrocarbon-bridged Metal Complexes. XLIX. Coordination Chemistry of Bis(ferrocenyl) substituted 1,3 Diketonates with Ruthenium, Rhodium, Iridium, and Palladium

Abstract. The reactions of the enolates of diferrocenoylmethane and of spacer bridged bis-, tris- and tetrakis(ferrocenyl)-1,3-diketones with chlorobridged compounds $[(R_3P)PdCl_2]_2$, $[(\eta^3-C_3H_5)PdCl]_2$, $[(p-cymene)RuCl_2]_2$, $[Cp^*MCl_2]_2$ ($M = Rh, Ir$) give a series of mono-, bis-, tris- and tetrakis(chelate) complexes **2–18**. The structures of $(Ph_3P)(Cl)Pd\{OC(Fe)CHC(Fe)O\}$ (**3**) and $(Tol_3P)(Cl)Pd\{OC(Fe)CHC(O)-C(O)CHC(Fe)O\}Pd(Cl)(PTol_3)$ (**11**) were determined by X-ray diffraction. The methine H atom

of diferrocenoylmethane and of **3** was substituted by bromine using N-bromosuccinimide. The electrophilic glycine equivalent α -bromo-N-boc-glycine ester was added to the methine C-atom (C3) of diferrocenoylmethane and the product was used as O,O' chelate ligand.

Keywords: Ferrocenyl-1,3-diketones; Ruthenium; Rhodium; Iridium; Palladium; Crystal structure

Einleitung

1,3-Diketone, insbesondere Acetylaceton, sind klassische Liganden [3] und ihre Koordinationsmöglichkeiten sind vielfältig; sie finden auch breite Anwendung [4].

Den O,O'-Chelaten wurde früher wegen der leichten elektrophilen Substitution am Methin-Kohlenstoffatom ein aromatischer Charakter zugeschrieben [5], was vor allem von *Musso* et al. [6] durch NMR-spektroskopische Untersuchungen widerlegt werden konnte.

Saalfrank und Mitarbeiter [7] konnten mit verbrückten Bis(diketonaten) und Metallionen hochinteressante, zu Kronenethern und Cryptanden topologisch

äquivalente, sowie adamantanoide Systeme aufbauen.

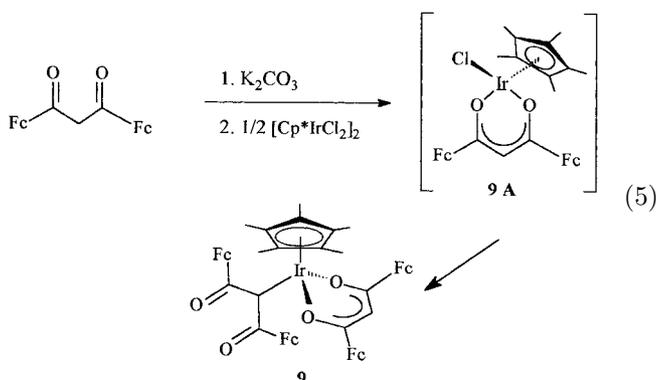
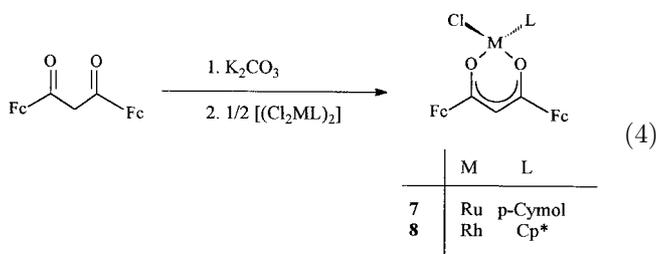
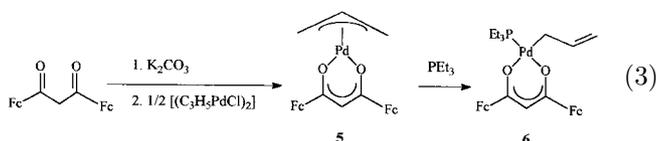
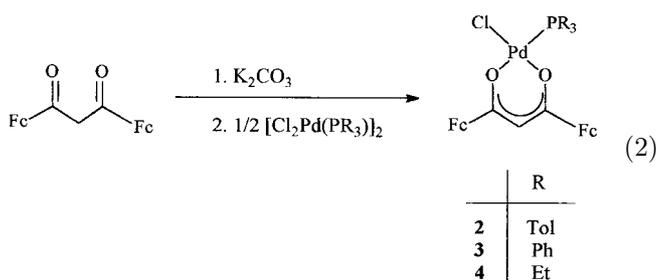
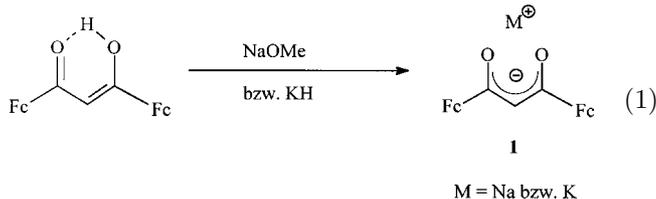
Im Zuge unserer Arbeiten über kohlenwasserstoffverbrückte Metallkomplexe [8] befaßten wir uns mit dem komplexchemischen Verhalten von Diferrocenoylmethan [9–12] sowie von spacerverbrückten Ferrocenyl-1,3-diketonen [12]. Über die Addition von koordinierten ungesättigten Kohlenwasserstoffen an das deprotonierte Methin-C-Atom von ferrocenylsubstituierten 1,3-Diketonen haben wir vor kurzem berichtet [1].

Von *Hennig* [9] wurden bereits ein Kupfer- und ein Thorium-Komplex mit 1,3-Bisferrocenylpropan-1,3-dion beschrieben. Von *Swarts* et al. wurde vor kurzem ein (COD)Rhodium-Komplex mit diesem Diketonat erhalten [10]. Allyl-Palladium, (COD)-Rhodium und vor allem Yttrium-Komplexe mit dem C_2 -chiralen 1,3-Bis(2-methylferrocenyl)propan-1,3-dion (BMPD) erwiesen sich nach Arbeiten von *Abiko* et al. [11] als effektive Katalysatoren für die asymmetrische Silylcyanierung von Aldehyden.

* Prof. Dr. W. Beck
Institut für Anorganische Chemie
der Ludwig-Maximilians-Universität
Butenandtstr. 5–13
D-81377 München
Fax: (089) 2180-7866
e-mail: wbe@anorg.chemie.uni-muenchen.de

Ergebnisse und Diskussion

Die Na-salze **1** des Enolats von 1,3-Diferrocenyl-3-hydroxypro-2-en-1-on [9–12] konnten isoliert werden (vgl. Experimenteller Teil). Meist wurde jedoch **1** aus Diferrocenoylmethan, das im festen Zustand in der Keto-Enolform auftritt, und KH bzw. K_2CO_3 in situ erzeugt und mit den chloroverbrückten Komplexen $[(R_3P)PdCl_2]_2$, $[(\eta^3-C_3H_5)PdCl_2]_2$, $[(\eta^6-p-Cymol)RuCl_2]_2$, $[(\eta^5-Cp^*)MCl_2]_2$ ($M = Rh, Ir$) zu den Diketonat-Chelat-Komplexen **2–5** sowie **7–9** umgesetzt.



Die Reaktion des η^3 -Allylkomplexes **5** mit Tri-

ethylphosphan führt in nahezu quantitativer Ausbeute unter π, σ -Umlagerung zu der η^1 -Allyl-Verbindung **6**, die sich thermisch als wesentlich stabiler als **5** erwies. Über solche π, σ -Umlagerungen (vor allem „dynamische“) in Gegenwart von Donoren wurde schon mehrfach berichtet [13]. Der Iridiumkomplex **9** enthält zwei Diketonat-Liganden mit O,O' sowie η^1 -C-Koordination, wie von *Maitlis* bei der entsprechenden Reaktion mit Acetylacetonat gefunden wurde [14]. Die IR-Spektren der O,O'-Chelate zeigen jeweils zwei intensive CarbonylabSORptionen im Bereich von 1500 cm^{-1} (zur Zuordnung der Banden siehe Lit. [6]). Die NMR-Spektren entsprechen der Erwartung und beweisen für **5** und **6** die π - σ -Umlagerung. Bei den Pd-Komplexen **2–4** erscheint nur ein scharfes ^{31}P -NMR Signal.

Durch Übersichten einer konzentrierten Lösung von **3** in Dichlormethan mit n-Pentan wurde ein Kristall erhalten, der sich als racemischer Zwilling erwies. Die röntgenographischen Daten ließen sich nicht befriedigend verfeinern, so daß auf eine nähere Diskussion der Bindungsparameter verzichtet wird. Im Molekül von **3** liegen die beiden C-gebundenen Cyclopentadienylringe nahezu coplanar mit der Ebene des Chelatrings (Abb. 1). Die beiden Ferrocenylgruppen sind *trans*-ständig zu dieser Ebene.

Die cyclovoltammetrische Messung von **3** (in CH_2Cl_2 , mit Gold- und Platin-Elektroden $[1\text{ mm}^2]$, $0.1\text{ mol/l NBu}_4\text{PF}_6$ als Leitsalz, scan-Geschwindigkeit 50 mV/s) ergab zwei Redoxwellen (eine nur als Schulter) für die Ferroceneinheiten (mit $E_1^0 = +649\text{ mV}$, $E_2^0 = +588\text{ mV}$, zum Vergleich Ferrocen: $E^0 = +381\text{ mV}$), d. h. der zweikernige Komplex wird stufenweise gemäß $\text{Fe(II)-Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(II)-Fe(III)}^+ \rightarrow \text{Fe(III)-Fe(III)}^{2+}$ oxidiert. Ein ähnliches Cyclovoltammogramm wurde von *Lapint* et al. für zweikernige, acetylidverbrückte $\text{Fe(CO)}_2\text{Cp}$ -Komplexe beschrieben [16] und weist auf schwache elektronische

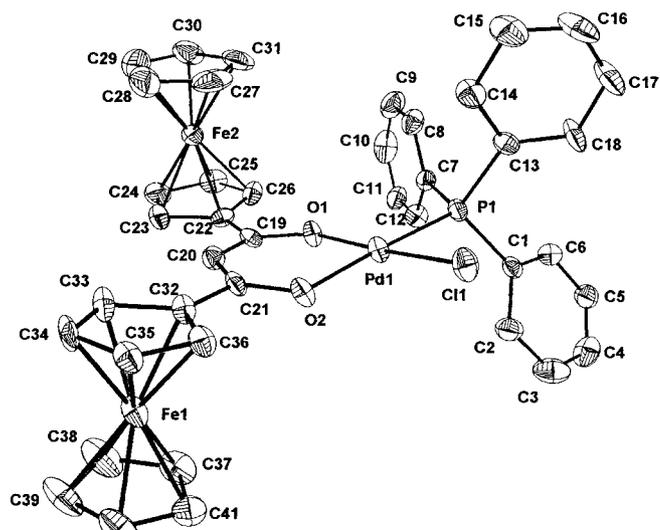
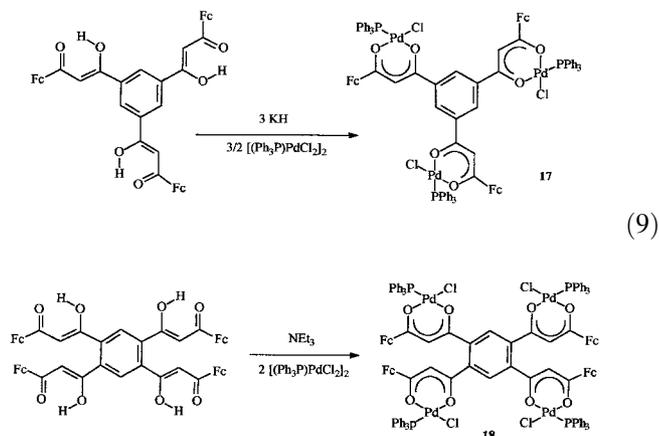
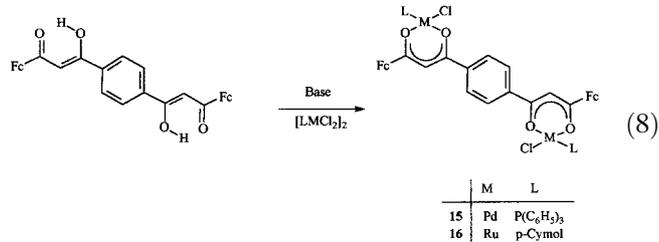
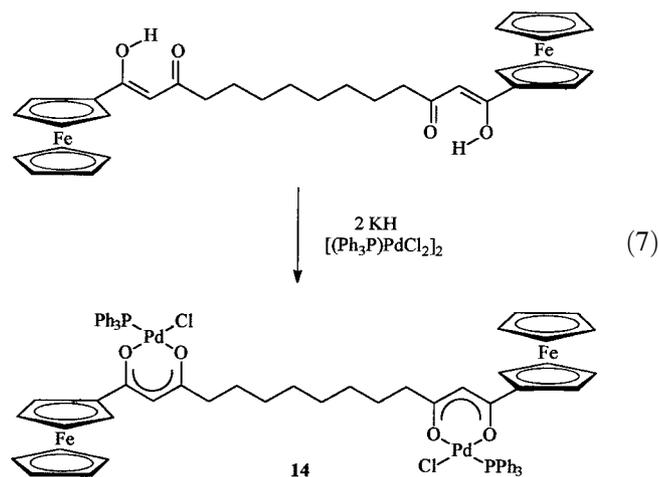
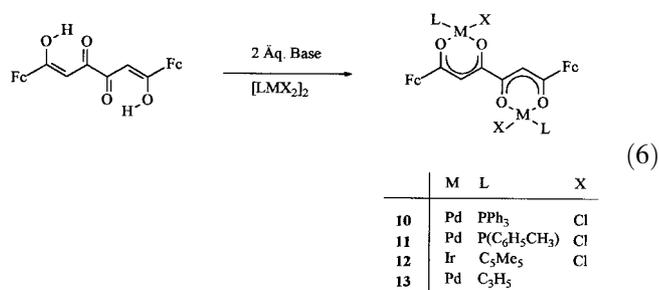


Abb. 1 Struktur von **3** im Kristall

Kommunikation zwischen den beiden Eisen-Atomen in **3** hin.

In gleicher Weise lassen sich auch die zwei-, drei- und vier-kernigen Komplexe **10–18** aus den entsprechenden Bis-, Tris- und Tetrakisdiketonaten [12] in Gegenwart von K_2CO_3 , KH oder NEt_3 gewinnen.



Diese Komplexe weisen im IR-Spektrum ebenfalls eine Doppelbande bei 1500 cm^{-1} auf. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **10** weist das Auftreten von vier Signalen (Intensitätsverhältnis 2:1:1:0.3) auf die Bildung von *cis*-/*trans*-Isomeren hin.

Der untersuchte Kristall von **11** (aus CH_2Cl_2 -Lösung und Überschichten mit n-Pentan) enthielt nach der Röntgenstrukturanalyse das *trans*-/*trans*-Isomer; das Molekül hat ein Inversionszentrum und die beiden Pd-Atome sind nahezu koplanar mit den beiden Ferrocenyl-Substituenten und den beiden Chelatringen (Abb. 2). Die C–O und C–C-Bindungen im Chelatring sind ähnlich lang wie bei anderen 1,3-Diketonat-Komplexen [4]. Auffällig ist der stark verkürzte Abstand C3–C2 von $1.368(5)\text{ \AA}$, der für einen erheblichen C=C-Doppelbindungsanteil spricht. Der C3–C3A Abstand von 1.52 \AA entspricht einer idealen C–C-Einfachbindung.

Die Halogenierung am Methin-C-Atom von β -Diketonat-Komplexen ist lange bekannt [5, 15]. Die Substitution am α -C-Atom hat großen Einfluß auf die La-

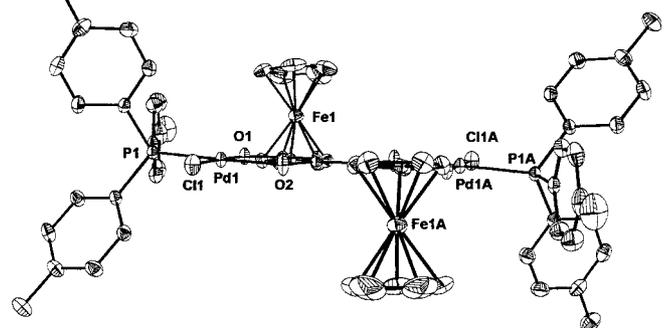
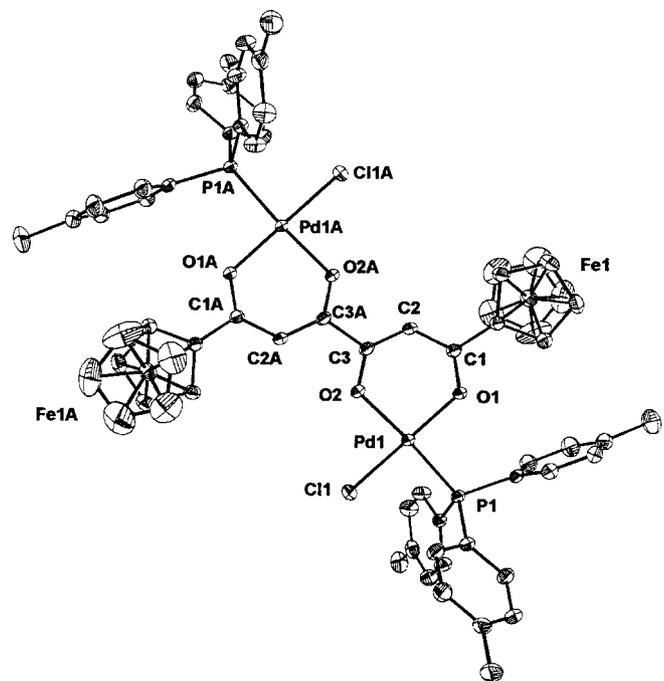


Abb. 2 Zwei Ansichten der Struktur von **11** im Kristall (Seitenansicht unten)

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° von **11**

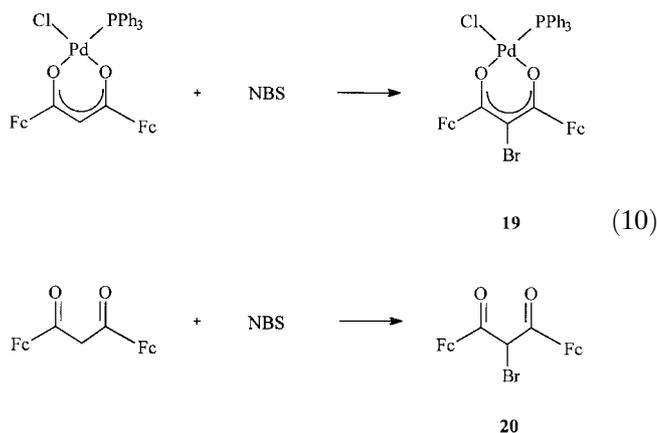
Pd1–O1	2.012(2)	O1–C1	1.282(4)
Pd1–O2	2.039(2)	O2–C3	1.279(4)
Pd1–P1	2.2392(9)	C1–C2	1.409(5)
Pd1–Cl1	2.2758(9)	C2–C3	1.368(5)
Fe1–C10	2.009(5)	C3–C3 A	1.523(6)
O1–Pd1–O2	92.52(9)	C1–O1–Pd1	124.3(2)
O1–Pd1–P1	92.15(6)	C3–O2–Pd1	123.3(2)
O2–Pd1–P1	174.97(7)	C3–C2–C1	127.1(3)
O1–Pd1–Cl1	179.14(7)	O2–C3–C3 A	114.7(4)

Tabelle 2 Kristallographische Daten von **3** und **11**

	3	11
Formel	C ₄₁ H ₃₄ ClFe ₂ O ₂ Pd × 0.58 CH ₂ Cl ₂	C ₇₀ H ₆₆ Cl ₆ Fe ₂ O ₄ P ₂ Pd ₂
Molare Masse [g/mol]	892.03	1570.37
Diffraکتometer	NONIUS CAD 4	
Meßtemp./K	293(2)	293(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	Pc	P1
Zelldimensionen/mm		
a/Å	13.234(2)	9.9501(9)
b/Å	15.658(3)	12.687(2)
c/Å	11.650(2)	14.826(2)
α/°	90.00	75.927(11)
β/°	114.343(11)	82.370(9)
γ/°	90.00	72.505(9)
Volumen/Å ³	2199.4(6)	1727.9(4)
Z	2	1
D _{ber} (g/cm ³)	1.347	1.509
μ (MoKα)/mm ⁻¹	1.252	1.248
Kristallgröße/mm	0.53 × 0.27 × 0.10	0.40 × 0.53 × 0.57
2θ-Bereich/°	6.20–45.94	4.92–47.94
Indexbereich	–13 ≤ h ≤ 14, 0 ≤ k ≤ 17, –12 ≤ l ≤ 0	0 ≤ h ≤ 11, –13 ≤ k ≤ 14, –16 ≤ l ≤ 16
gesammelte Reflexe	3232	5767
unabhängige Reflexe	3232	5415
R _{int}	0.0000	0.0098
beobachtete Reflexe	2784	4865
Absorptionskorrektur	semiempirisch von ψ-scans	
Max./min. Transmission	0.9994/0.7519	0.9995/0.8996
Daten/restraints	3232/17	5415/0
Parameter	463	391
GOOF (F ²)	1.163	1.060
R1 [I > 2σ(I)]	0.0504	0.0322
wR2 (alle Daten)	0.1530	0.0910
Extrema der Diff.-Four.-Synthes (e · Å ⁻³)	0.726/–0.443	0.7251/–0.716

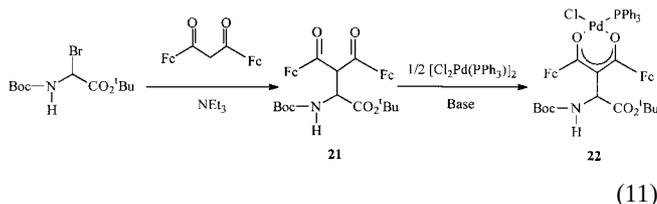
ge des Keto-Enol-Gleichgewichts der Diketone. So stellten *Umetani* et al. [17] vor kurzem fest, daß die Bromierung von 1,3-Diketonen zu einer drastischen Abnahme der Enol-Form führt. Zur Abschätzung der Reaktionsfähigkeit von ferrocenylsubstituierten Diketonen bzw. ihrer Komplexe bezüglich der elektrophilen Substitution wurden Diferrocenoylmethan und der Palladium-Komplex **3** mit N-Bromsuccinimid umgesetzt, wobei die bromierten Verbindungen **19** und **20** in guten Ausbeuten erhalten wurden.

Ein Unterschied in der Reaktivität zwischen dem Metallchelat und dem freien Diketon wurde nicht beobachtet. Durch die Bromierung am zentralen C-Atom wird eine Funktionalisierung erreicht, die verschiedene Reaktionen ermöglichen sollte.



Die spektroskopischen Daten belegen die Bildung von **19** und **20**. Im ¹H-NMR-Spektrum von **19** fehlt das Signal für das Methin-H-Atom. Für **20** werden im NMR-Spektrum keine Signale für das Keto-Enol-Tautomer gefunden. **20** liegt somit, wie auch bei der Bromierung von PhCOCH₂COPh beobachtet [17], vollständig in der Diketoform vor.

Zur Einführung von Ferrocenylresten (evtl. als Biomarker [18]) in Aminosäuren wurde Diferrocenoylmethan nach *Steglich* [19] mit α-Brom-N-Boc-glycin-*t*-butylester [20] umgesetzt, wobei die Verbindung **21** isoliert werden konnte. *Steglich* und Mitarbeiter konnten zeigen, daß die Reaktion N-Acyl-2-bromacetaten mit einer Reihe von Nucleophilen (u. a. auch Acetylaceton) zu neuen α-Aminosäuren führt [19].



Die spektroskopischen Daten zeigen die Fixierung der Diketo-Form für **21**. Aus **21** konnte schließlich der Palladium-Komplex **22** nach der beschriebenen Methode erhalten werden. Bemerkenswert ist, daß für **22** im ¹H-NMR-Spektrum nur ein Signalsatz sowie im ³¹P-NMR-Spektrum nur ein Signal beobachtet wird und somit keine *cis/trans*-Isomere (bezogen auf das Pd-Atom) vorliegen. Versuche, die Schutzgruppen in **21** und **22** nach üblichen Methoden abzuspalten, waren bisher nicht erfolgreich.

Experimenteller Teil

Darstellung der O,O-Chelat-Komplexe **1–9** ausgehend von Diferrocenoylmethan

Die ferrocenylsubstituierten 1,3-Diketone [12], [(R₃P)PdCl₂]₂ [21], [(p-Cymol)RuCl₂]₂ [22] und [Cp*MCl₂]₂ M = Rh, Ir [23] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

Deprotonierung von Diferrocenoylmethan zum β -Diketo-liganden 1.

Methode 1: Eine Lösung von 200 mg (0.45 mmol) Diferrocenoylmethan in 10 ml absolutem Dichlormethan wird bei RT mit 0.25 ml einer 1.75 molaren Natriummethanolatlösung versetzt und 12 h gerührt. Der gelbe Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt und zweimal mit je 5 ml CH_2Cl_2 gewaschen. Die Waschlösung ist dann nahezu farblos.

Gelbes Pulver, 160 mg (0.35 mmol) Ausb. 77% d. Th. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_3OD): $\delta = 4.18$ (m, 10H, C_5H_5), 4.26 (s, 1H, COCHCO), 4.40, 4.81, (m, C_5H_4). – $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{Fe}_2\text{O}_2\text{Na}$ (462.1): Ber. C 59.78 H 4.14; Gef. C 59.16 H 4.29%.

Methode 2: 273 mg Diferrocenoylmethan (0.62 mmol) und 22 mg (0.55 mmol) Kaliumhydrid werden zusammen unter Argon-Atmosphäre eingewogen und 10 ml absolutes THF unter Rühren zugegeben. Nach 2 h Rühren wird das THF im Hochvak. entfernt und der Rückstand wie bei Methode 1 gereinigt.

$[\eta^2\text{-FcC(O)CHC(O)Fc]PdCl(PTol}_3\text{)}$ (2). 200 mg (0.44 mmol) Diferrocenoylmethan und 20 mg (0.5 mmol) Kaliumhydrid werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und nach 2 h mit 212 mg (0.22 mmol) $[(\text{PTol}_3)\text{PdCl}_2]_2$ bei RT versetzt. Es wird 14 h gerührt, die Lösung auf 3 ml eingeengt und über Celite filtriert. Die klare, rote Lösung wird vollständig vom Lösungsmittel befreit und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (25 cm, Petrolether/Essigester 3:2) gereinigt. Schmp. 131 °C. – $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{ClFe}_2\text{O}_2\text{PPd}$ (885.34): Ber. C 59.69 H 4.55; Gef. C 59.99 H 5.19%.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1541\text{ cm}^{-1}$ vs (C–O), 1510 vs (C=C). – IR (PE): $\tilde{\nu} = 341\text{ cm}^{-1}$ w (Pd–Cl). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.33$ (s, 12H, CH_3), 3.90 (s, 5H, C_5H_5), 4.16 (s, 5H, C_5H_5), 4.33 (t, 4H, C_5H_4), 4.80 (t, 4H, C_5H_4), 5.90 (s, 1H, COCHCO), 7.17–7.67 (m, 12H, ar. CH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (67.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.41$ (CH_3), 67.93, 68.46, 69.28, 69.45, 69.96, 70.22, 70.88, 70.45 (C_5H_5), 81.23 (C_5H_4), 99.95 (COCHCO), 129.18 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 12.0$ Hz, P(Tol)₃), 132.11 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 10.8$ Hz, P(Tol)₃), 134.56 (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 11.8$ Hz, P(Tol)₃), 134.77 (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 10.0$ Hz, P(Tol)₃), 141.75, 142.69 (P(Tol)₃), 180.47 (CO). – $^{31}\text{P-NMR}$ (109.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 28.05$.

$[\eta^2\text{-FcC(O)CHC(O)Fc]PdCl(PPh}_3\text{)}$ (3). 100 mg (0.22 mmol) Diferrocenoylmethan werden in ca. 20 ml Dichlormethan gelöst und durch Zugabe von 148 mg (2.2 mmol) Kaliumcarbonat deprotoniert. Es entsteht eine tiefrote Lösung. Nach $1/2$ h Rühren bei RT erfolgt die Zugabe von 70 mg (0.11 mmol) des dimeren chloroverbrückten Palladium-(II)-komplexes $[(\text{PPh}_3)\text{PdCl}_2]_2$. Nach 2 d Rühren bei RT hat sich die Reaktionslösung zinnoberrot gefärbt. Es wird über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der dunkelrote Rückstand wird nochmals mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 85%. Durch Übersichten einer konzentrierten Lösung von 3 in Dichlormethan mit der 5- bis 10-fachen Menge n-Pentan konnten nach 2 d Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Schmp. 116 °C. – $\text{C}_{41}\text{H}_{34}\text{ClFe}_2\text{O}_2\text{PPd}$ (843.26): Ber. C 58.40 H 4.06; Gef. C 58.99 H 4.00%.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1539\text{ cm}^{-1}$ vs (C–O), 1509 vs (C=C–C), 1436 m (PPh_3), 1300 m, 1100 m (C–O), 708 m, 692 m (ar. C=C), 458 w (Pd–O). – IR (PE): $\tilde{\nu} = 339\text{ cm}^{-1}$ w (Pd–Cl), 320 w (Pd– PPh_3). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.95$ (s, 5H, C_5H_5), 4.20 (s, 5H, C_5H_5), 4.39 (t, 4H, C_5H_4), 4.86 (t, 4H, C_5H_4), 5.97 (s, 1H, COCHCO), 7.45, 7.83 (m, 15H, P(C_6H_5)₃). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 68.50$, 69.32, 70.01, 70.07, 70.26, 70.32, 70.54, 70.95 (C_5H_5), 81.11 (C_5H_4), 100.21 (COCHCO), 128.53 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 10.1$ Hz, P(C_6H_5)₃), 131.16 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 10.7$ Hz, P(C_6H_5)₃), 134.89 (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 11.7$ Hz, P(C_6H_5)₃), 180.47 (C=O). – $^{31}\text{P-NMR}$ (109.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.66$.

$[\eta^2\text{-FcC(O)CHC(O)Fc]PdCl(\text{PEt}_3)$ (4). 100 mg $[\text{FcC(O)CHC(O)Fc}]$ (0.22 mmol) werden in 5 ml absolutem CH_2Cl_2 bei -78 °C mit 60 mg (0.1 mmol) $[(\text{Et}_3\text{P})\text{PdCl}_2]_2$ versetzt. Beim Auftauen auf Raumtemperatur färbt sich die Reaktionslösung rot. Nach Rühren über Nacht wird zentrifugiert und die überstehende Lösung abpipettiert. Nach Entfernen des CH_2Cl_2 im Hochvak. wird der Rückstand zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen. Der rote Feststoff wird in wenig Petrolether/Essigester (3/2) aufgenommen und über eine Fritte mit Kieselgel (5 cm \times 3 cm) filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. bleibt ein rotes Pulver zurück. Ausb. 45 mg, 36%.

$\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{PClFe}_2\text{Pd}$ (699.1): Ber. C 49.82 H 4.90; Gef. C 49.23 H 4.93%.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1537\text{ cm}^{-1}$ vs, 1511 vs (C–O, C=C–C). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.33$ (m, 9H, CH_3), 1.93 (m, 6H, CH_2), 4.11 (s, 5H, C_5H_5), 4.18 (s, 5H, C_5H_5), 4.38 (m, C_6H_4), 4.64, 4.83 (m, C_6H_4), 5.98 (s, 1H, COCHCO). – $^{13}\text{C-NMR}$ (67.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.9$ (d, CH_3), 14.5 (d, CH_2), 70.0, 70.2 (C_5H_5), 68.4, 69.2, 70.3, 70.7, 70.9, 77.2 (C_5H_4), 94.1 (COCHCO), 179.8, 184.4 (CO). – $^{31}\text{P-NMR}$ (109.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 35.2$ (s).

$[\eta^2\text{-FcC(O)CHC(O)Fc]Pd(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ (5). 355 mg (0.8 mmol) Diferrocenoylmethan werden in ca. 20 ml Dichlormethan gelöst und mit 158 mg (2.4 mmol) Kaliumcarbonat deprotoniert. Nach 1 h Rühren bei RT erfolgt die Zugabe von 145 mg (0.4 mmol) des dimeren Komplexes $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}_2]_2$. Das Lösungsmittel wird nach 16 h im Vakuum entfernt. Den verbleibenden roten Rückstand extrahiert man mit Dichlormethan, wobei unlösliche Bestandteile durch Zentrifugieren oder Filtration über Celite abgetrennt werden (Lösung ist sehr empfindlich gegenüber Luft). Nach Abzug des Lösungsmittels wird 5 als rotbraunes Pulver in 42% Ausbeute erhalten.

Schmp. 66 °C (Zers.). – FAB⁺-MS: $m/z = 586$ [(M)⁺], 440 [(FcCOCH₂COFc)⁺].

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1544\text{ cm}^{-1}$ vs, 1537 vs (C–O), 1517 vs (C=C), 1385 vs (as. C–O), 1259 m, 1107 m (C–O). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.91$ (d, 2H, $^3\text{J} = 11.2$ Hz, CH_2), 3.86 (d, 2H, $^3\text{J} = 7.3$ Hz, CH_2), 4.16 (s, 10H, C_5H_5), 4.35 (t, 4H, C_5H_4), 4.75 (t, 4H, C_5H_4), 5.60 (m, 1H, CH), 6.04 (s, 1H, COCHCO). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 55.45$ (CH_2), 68.53, 68.71, 70.04, 70.42 (C_5H_5), 83.60 (C_5H_4), 94.51 (CH), 112.48 (COCHCO), 189.77 (CO).

$[\eta^2\text{-FcC(O)CHC(O)Fc]Pd(\text{PEt}_3)(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)$ (6). 90 mg (0.15 mmol) der Verbindung 5 und 0.15 ml (1 m in THF) Triethylphosphan werden in 10 ml THF mehrere Stunden bei RT gerührt. Die rote Lösung wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der ölige Rückstand wird aus einer Mischung Ether/Pentan (1:2) umkristallisiert. Auch nach längerem Trocknen bei erhöhter Temperatur im Hochvakuum bleibt 6 ein harziges, rotes Öl. Ausbeute 99%.

Schmp. 111 °C. – $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PPd} \times 2/3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (761.37): Ber. C 51.52 H 5.34; Gef. C 51.79 H 5.91%.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1675\text{ cm}^{-1}$ vs, 1650 vs (C–O), 1535 sh, 1517 vs (C=C), 1450 vs, 1259 m. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.19$ (m, 9H, P– $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.86 (m, 6H, P– CH_2), 2.88 (dd, 2H, $^2\text{J} = 7.1$ Hz, Pd– CH_2), 4.10 (s, 10H, C_5H_5), 4.36 (m, 1H, – $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.54 (m, 4H, C_5H_4), 4.94 (m, 4H, C_5H_4), 5.08 (m, 1H, – $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.19 (m, 1H, – $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.87 (s, 1H, COCHCO). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.12$ (P– $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 13.87 (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 26.7$ Hz, P– CH_2), 34.40, 64.66 (Pd– C_5H_5), 69.95, 70.11, 70.35, 72.65, 72.71 (C_5H_5), 78.71 (C_5H_4), 117.44 (COCHCO), 135.84 (Pd– C_5H_5), 198.99 (CO). – $^{31}\text{P-NMR}$ (109.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 19.39$.

$[\eta^2\text{-FcC(O)CHC(O)Fc]RuCl(\text{p-Cymol})$ (7). 100 mg (0.22 mmol) Diferrocenoylmethan werden in ca. 10 ml Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 148 mg (2.2 mmol)

wasserfreiem Kaliumcarbonat wird 3 h bei RT gerührt. Anschließend werden 67 mg (0.11 mmol) des dimeren Ruthenium-Komplexes [(p-Cymol)RuCl₂]₂ zugegeben und es wird über Nacht bei RT gerührt. Zur Entfernung entstehender Salze wird die eingeeengte Lösung über Celite filtriert und anschließend das Lösungsmittel abgezogen. Es bleibt ein rotes Pulver zurück. Zur vollständigen Reinigung wird das Pulver nochmals in Dichlormethan gelöst und über Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (3:2) chromatographiert. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der rote Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 32%.

Schmp. 168–169 °C. – C₃₃H₃₃ClFe₂O₂Ru × 1/2 C₇H₈ (740.55): Ber. C 57.31 H 4.85; Gef. C 57.39 H 5.66%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1538 cm⁻¹ vs (C=O), 1511 vs (C=C–C), 811 m (ar. C=C). – IR (PE): $\tilde{\nu}$ = 466 cm⁻¹ m (Ru–O), 281 w (Ru–Cl). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.43 (d, 6H, ³J = 6.7 Hz, CH(CH₃)₂), 2.23 (s, 3H, C₆H₄CH₃), 2.98 (sept., 1H, CH(CH₃)₂), 4.16 (s, 10H, C₅H₅), 4.28, 4.31 (s, 4H, C₅H₄), 4.60, 4.78 (s, 4H, C₅H₄), 5.17, 5.51 (d, 4H, ³J = 6.1 Hz, ar. CH), 5.64 (s, 1H, COCHCO). – ¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl₃): δ = 17.34 (CH₃), 22.32 (CH(CH₃)₂), 30.80 (CH(CH₃)₂), 68.58, 68.93, 70.19, 70.46, 70.52 (C₅H₅), 78.82 (C₅H₄), 81.36, 83.74 (ar. CH), 92.62 (CCH₃), 96.83 (COCHCO), 182.36 (C=O).

[η^2 -FcC(O)CHC(O)Fc]RhCl(Cp*) (8). 177 mg (0.4 mmol) Diferrocenoylmethan werden in 3 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 32 mg (0.7 mmol) Kaliumhydrid deprotoniert. Nach 1 h erfolgt die Zugabe von 124 mg (0.2 mmol) des chlorverbrückten Komplexes [Cp*RhCl₂]₂. Die tiefrote Lösung wird 24 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wird über Celite filtriert und das hellrote Produkt mit Pentan gefällt und zweimal mit Pentan gewaschen. Ausbeute 45%.

Schmp. >177 °C (Zers.). – C₃₃H₃₄ClFe₂O₂Rh × 1³/₄ CH₂Cl₂ (861.31): Ber. C 48.46 H 4.33; Gef. C 48.86 H 4.22%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1641 cm⁻¹ sh, 1547 vs, 1527 vs (C–O), 1513 vs (C=C). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.72 (s, 15H, Cp*), 4.20 (s, 10H, C₅H₅), 4.34 (s, 4H, C₅H₄), 4.79 (s, 4H, C₅H₄), 5.70 (s, 1H, COCHCO). – ¹³C-NMR (67.8 MHz, CDCl₃): δ = 8.58 (CH₃), 68.51, 68.67, 70.13, 70.33, 70.45 (C₅H₅), 78.21, 78.82 (C₅H₄), 91.72 (d, ¹J_{RhC} = 9.0 Hz, Cp*), 93.01 (COCHCO), 174.64, 182.26 (CO).

[η^1 -FcC(O)CHC(O)Fc][η^2 -FcC(O)CHC(O)Fc]IrCp* (9). 222 mg (0.5 mmol) Diferrocenoylmethan werden in ca. 20 ml Dichlormethan gelöst. Zu der roten Lösung werden 100 mg (1.5 mmol) Kaliumcarbonat zugegeben und 1 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von 199 mg (0.25 mmol) des dimeren Iridium(III)-Komplexes [Cp*IrCl₂]₂ wird über Nacht ohne Erwärmung weiter gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Einengen der Reaktionslösung und anschließende säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel mit einer Mischung aus Petrolether und Essigsäureethylester (3:2). Nach einem Vorlauf wird die rote Hauptfraktion gesammelt. Durch Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein hellrotes Pulver in einer Ausbeute von ca. 30%.

Schmp. >170 °C (Zers.). – C₅₁H₅₃Fe₄IrO₄ × 1/2 CH₂Cl₂ (1188.05): Ber. C 52.06 H 4.58; Gef. C 52.23 H 4.31%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1646 cm⁻¹ s (C=O), 1543 vs, 1529 vs (C–O), 1514 vs (C=C–C). – IR (PE): $\tilde{\nu}$ = 496 m (Ir–O), 294 w (Ir–Cl). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.68 (s, 15H, CH₃), 4.17, 4.19, 4.20 (s, 20H, C₅H₅), 4.35 (s, 1H, C–COCHCO), 4.50 (t, 4H, O,O'–C₅H₄), 4.55 (m, 4H, C–C₅H₄), 4.78, 4.82 (t, 4H, O,O'–C₅H₄), 4.91 (m, 4H, C–C₅H₄), 5.78 (s, 1H, O,O'–COCHCO). – ¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl₃): δ = 8.56 (CH₃), 68.28, 68.33, 68.50, 70.07, 70.13, 70.31, 70.44, 70.57, 71.70 (C₅H₅), 81.71, 82.97 (C₅H₄), 86.34 (Cp*), 94.89 (O,O'–COCHCO), 110.78 (C–COCHCO), 180.60, 184.85 (C–O), 188.56 (C=O).

Darstellung der O,O'-Chelat-Komplexe 10–13

(Ph₃P)ClPd[η^2 -FcC(O)CHC(O)C(O)CHC(O)Fc- η^2] · PdCl(PPh₃) (10). 255 mg (0.5 mmol) der Verbindung FcC(OH)CHC(O)C(O)CHC(OH)Fc [12] und ein großer Überschuß von 336 mg (5 mmol) Kaliumcarbonat werden 3 h in 15 ml CH₂Cl₂ bei RT gerührt. Zu der roten Lösung werden 310 mg (0.5 mmol) des dimeren Metallkomplexes [(Ph₃P)PdCl₂]₂ gegeben und 3 d gerührt. Die Lösung wird auf 3 ml eingeeengt und über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein tiefrotes bis schwarzes Pulver in 56% Ausbeute.

Schmp. 191 °C. – C₆₂H₅₀Cl₂Fe₂O₄P₂Pd₂ (1316.46): Ber. C 56.57 H 3.90; Gef. C 56.83 H 4.04%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1530 cm⁻¹ vs (C–O), 1492 vs, 1437 vs, 1373 vs (C=C), 1276 vs. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 3.98, 4.24 (s, 10H, C₅H₅), 4.43 (m, 2H, C₅H₄), 4.48 (t, 2H, C₅H₄), 4.75 (t, 2H, C₅H₄), 4.93 (t, 2H, C₅H₄), 6.84 (s, 2H, COCHCO), 7.35, 7.61 (m, 30H, P(C₆H₅)₃). – ¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl₃): δ = 69.48, 70.01, 70.37, 70.45, 70.66, 71.54 (C₅H₅), 80.46 (C₅H₄), 95.72 (COCHCO), 128.53 (d, ³J_{PC} = 11.2 Hz, P(C₆H₅)₃), 128.59 (d, ³J_{PC} = 11.8 Hz, P(C₆H₅)₃), 128.67 (d, ³J_{PC} = 9.5 Hz, P(C₆H₅)₃), 131.35 (d, ²J_{PC} = 13.2 Hz, P(C₆H₅)₃), 134.79 (d, ¹J_{PC} = 10.8 Hz, P(C₆H₅)₃), 134.83 (d, ¹J_{PC} = 10.3 Hz, P(C₆H₅)₃), 134.85 (d, ¹J_{PC} = 10.3 Hz, P(C₆H₅)₃), 187.67 (CO). – ³¹P-NMR (109.3 MHz, CDCl₃): δ = 28.66, 28.97, 29.21, 29.28.

(Tol₃P)ClPd[η^2 -FcC(O)CHC(O)C(O)CHC(O)Fc- η^2] · PdCl(PTol₃) (11). Zu einer Lösung von 255 mg (0.5 mmol) FcC(OH)CHC(O)C(O)CHC(OH)Fc [12] in 5 ml CH₂Cl₂ werden bei RT 40 mg (1 mmol) Kaliumhydrid zugegeben und 2¹/₂ h gerührt. Die violette Lösung wird mit 482 mg (0.5 mmol) des dimeren Metallkomplexes [(Tol₃P)PdCl₂]₂ versetzt und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird bis auf 3 ml entfernt und die Lösung über Celite filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingeeengt und man erhält ein dunkelrotes bis schwarzes Pulver in 98% Ausbeute. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Petrolether/Essigsäure 3:2) gereinigt.

Schmp. 191 °C. – C₆₈H₆₂Cl₂Fe₂O₄P₂Pd₂ × 1/2 CH₂Cl₂ (1443.05): Ber. C 57.01 H 4.40; Gef. C 57.28 H 4.36%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1598 cm⁻¹ vs, 1532 vs, 1492 vs (C–O), 1443 vs, (C=C), 1401 vs, 1372 vs, 1275 vs. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 2.25, 2.37 (s, 18H, CH₃), 3.97, 4.23 (s, 10H, C₅H₅), 4.41 (m, 2H, C₅H₄), 4.49 (t, 2H, C₅H₄), 4.78 (t, 2H, C₅H₄), 4.94 (t, 2H, C₅H₄), 6.81 (s, 2H, COCHCO), 7.20, 7.66 (m, 24H, PTol₃). – ¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl₃): δ = 21.60, 21.62 (CH₃), 69.05, 69.42, 69.45, 70.01, 70.14, 70.27, 70.32, 70.62, 71.30 (C₅H₅), 81.23 (C₅H₄), 94.16, 94.57 (COCHCO), 124.92, 125.78 (PTol₃), 129.31 (d, ³J = 11.8 Hz, PTol₃), 134.67 (d, ²J = 10.5 Hz, PTol₃), 134.70 (d, ²J = 11.0 Hz, PTol₃), 134.75 (d, ²J = 10.4 Hz, PTol₃), 141.53 (d, ⁴J = 1.9 Hz, PTol₃), 141.55 (d, ⁴J = 3.2 Hz, PTol₃), 141.76 (PTol₃), 180.61, 187.41 (CO). – ³¹P-NMR (109.3 MHz, CDCl₃): δ = 26.96, 27.55, 27.65, 27.73.

(Cp*)IrCl(η^2 -FcC(O)CHC(O)C(O)CHC(O)Fc- η^2)IrCl(Cp*) (12). 255 mg (0.5 mmol) der Verbindung FcC(OH)CHC(O)C(O)CHC(OH)Fc [12] und 40 mg (1 mmol) Kaliumhydrid werden in 3 ml CHCl₃ gelöst und nach 1/2 h bei RT mit 398 mg (0.5 mmol) des dimeren Metallkomplexes [Cp*IrCl₂]₂ versetzt. Nach 16 h wird über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält ein rotes Pulver in 44% Ausbeute.

Schmp. >250 °C. – C₄₆H₅₀Cl₂Fe₂Ir₂O₄ × CHCl₃ (1353.32): Ber. C 41.71 H 3.80; Gef. 41.35 H 4.13%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1666 cm⁻¹ w, 1533 vs, 1497 vs (C–O), 1447 vs, (C=C), 1403 vs, 1371 vs, 1275 vs. – IR (PE): $\tilde{\nu}$ = 495 m (Ir–O), 294 w (Ir–Cl). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.68, 1.81 (s, 30H, Cp*), 4.20 (s, 5H, Cp), 4.22 (s, 5H, C₅H₅), 4.50 (t, 4H, C₅H₄), 4.76 (t, 4H, C₅H₄), 6.50 (s, 2H, COCHCO). – ¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl₃): δ = 8.92, 9.45, 9.97 (Cp*), 69.85, 69.87, 69.95, 70.22, 70.40 (C₅H₅), 83.62 (C₅H₄), 86.31 (Cp*), 89.05

(COCHCO), 185.85 (CO). – FAB⁺-MS: $m/z = 1233$ [(M)⁺], 1199 [(M–Cl)⁺], 1164 [(M–2Cl)⁺].

(η^3 -C₃H₅)Pd[η^2 -FcC(O)CHC(O)C(O)CHC(O)Fc- η^2]. Pd(η^3 -C₃H₅) (13). Es werden 255 mg (0.5 mmol) der Verbindung FcC(O)CHC(O)C(O)CHC(O)Fc [12] in CH₂Cl₂ gelöst und mit 40 mg (1 mmol) KH in das Dianion überführt. Nach 1½ h erfolgt die Zugabe von 182 mg (0.5 mmol) des dimeren Komplexes [(η^3 -C₃H₅)PdCl]₂. Nach 3 h wird die Reaktionslösung auf wenige ml eingeeengt und unter Luftaustausch über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein zinnberotes Pulver in 67% Ausbeute. Schmp. 128 °C (Zers.). – FAB⁺-MS: $m/z = 510$ [(Lig.)⁺]. – C₃₂H₃₀Fe₂O₄Pd₂ × 2 CH₂Cl₂ (972.99): Ber. C 41.97 H 3.52; Gef. C 41.95 H 3.26%.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1539$ cm⁻¹ vs (C–O), 1493 vs, 1444 vs (C–C), 1407 vs, (as. C–O), 1386 vs, 1270 m, (C–O). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.98$ (d, 4H, ³J = 12.3 Hz, CH₂), 3.94 (d, 4H, ³J = 6.0 Hz, CH₂), 4.22 (s, 10H, C₅H₅), 4.40 (t, 4H, C₅H₄), 4.81 (t, 4H, C₅H₄), 5.63 (m, 2H, CH), 6.51 (s, 2H, COCHCO). – ¹³C-NMR (67.9 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 50.17$ (CH₂), 69.86, 70.18, 71.24 (C₅H₅), 84.21 (C₅H₄), 88.52 (CH), 97.86 (COCHCO), 145.22, 185.42 (CO).

Darstellung der O,O-Chelat-Komplexe 14–19

{(PPh₃)CIPd[η^2 -FcCOCHCO–(CH₂)₄]}₂ (14). 222 mg (0.36 mmol) der Verbindung FcC(O)CHC(O)(CH₂)₈C(O)CHC(O)Fc [12] werden in 20 ml THF gelöst und mit 56 mg (1.40 mmol) Kaliumhydrid deprotoniert. Nach 1 h Rühren bei RT werden 222 mg (0.36 mmol) des dimeren chloroverbrückten Komplexes [(PPh₃)PdCl₂]₂ zugegeben und über Nacht gerührt. Die rote Lösung wird über Celite filtriert. Nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels und Trocknung im Hochvakuum isoliert man **14 als dunkelrotes Pulver in 62% Ausbeute.**

Schmp. 121 °C. – C₇₀H₅₆Cl₂Fe₂O₄P₂Pd₂ (1416.65): Ber. C 59.35 H 3.98; Gef. C 59.70 H 4.94%.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1547$ cm⁻¹ vs (C–O), 1511 vs (C–C), 1435 vs, (P(C₆H₅)₃), 1286 m (C–O), 1099 m (C–C), 456 m (Pd–O), 339 w (Pd–Cl). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.89$ –1.80 (m, 12H, CH₂), 2.27 (m, 4H, CH₂), 3.83, 3.93, 4.15 (s, 10H, C₅H₅), 4.25 (s, 4H, C₅H₄), 4.79 (s, 4H, C₅H₄), 5.56, 5.62 (m, 2H, COCHCO), 7.32, 7.78 (m, 30H, P(C₆H₅)₃). – ³¹P-NMR (109.3 MHz, CDCl₃): $\delta = 26.15$, 29.64, 30.04.

1,4-C₆H₄(PPh₃)CIPd[η^2 -C(O)CHC(O)Fc]}₂ (15). Zu einer Lösung von 100 mg (0.17 mmol) der Verbindung FcC(O)CHC(O)C(O)CHC(O)Fc [12] und 70 µl (0.5 mmol) Triethylamin in 10 ml THF werden nach 30 min. 109 mg (0.17 mmol) des dimeren Metallkomplexes [(Ph₃P)PdCl₂]₂ zugegeben und 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand in CH₂Cl₂ gelöst. Die Lösung wird über Celite filtriert und im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Der rote Rückstand wird zweimal mit Pentan gewaschen und bei ca. 50 °C getrocknet. **15 fällt als dunkelrotes Pulver in 42% Ausbeute an.**

C₆₈H₅₄Cl₂Fe₂O₄P₂Pd₂ × 1¼ CH₂Cl₂ (1498.73): Ber. C 55.50 H 3.80; Gef. C 55.62 H 3.74%.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1631$ cm⁻¹ w, (C=C), 1541 vs, 1516 vs (C–O), 1490 vs, 1435 vs (C–C), 1373 m. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.01$ (s, 5H, C₅H₅), 4.25 (s, 5H, C₅H₅), 4.51 (t, 2H, C₅H₄), 4.59 (t, 2H, C₅H₄), 4.90 (t, 4H, C₅H₄), 6.35, 6.37 (s, 2H, COCHCO), 7.49, 7.70, 7.84 (m, 34H, C₆H₄, P(C₆H₅)₃). – ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 69.39$, 70.21, 70.42, 70.65, 71.59 (C₅H₅), 80.83 (C₅H₄), 103.47 (COCHCO), 128.13 (C₆H₄), 128.55 (d, ³J_{PC} = 15.2 Hz, P(C₆H₅)₃), 131.31 (d, ⁴J_{PC} = 2.5 Hz, P(C₆H₅)₃), 134.73 (d, ²J_{PC} = 5.9 Hz, P(C₆H₅)₃), 134.87 (C₆H₄), 134.93 (d, ¹J_{PC} = 11.1 Hz, P(C₆H₅)₃), 198.32 (CO). – ³¹P-NMR (109.3 MHz, CDCl₃): $\delta = 27.48$, 29.73, 30.25.

1,4-C₆H₄(p-Cymol)CIRu[η^2 -C(O)CHC(O)Fc]}₂ (16). Bei –78 °C wird eine Lösung von 100 mg (0.15 mmol) FcC(O)CHC(O)C(O)CHC(O)Fc [12] suspendiert in 10 ml THF, mit einer Lösung von 90 mg (0.15 mmol) des chlorverbrückten para-Cymol-Ruthenium-Komplexes in 10 ml THF/CH₃OH (1:1) versetzt. Die zunächst trübe Suspension klärt bald zu einer roten Lösung auf. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wird ausgefallenes Kaliumchlorid durch Zentrifugieren abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Rotes Pulver, 105 mg (0.09 mmol) Ausb. 60%.

C₅₂H₅₂Cl₂Fe₂O₄Ru₂ × ¼ CH₂Cl₂ (1146.93): Ber. C 54.72 H 4.61; Gef. C 54.50 H 4.80%.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1514$ cm⁻¹ vs, br (CO). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.43$ (m, 12H, CH(CH₃)₆), 2.27 (m, 6H, CH₃), 3.0 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 4.21 (s, 10H, C₅H₅), 4.33, 4.68, 4.87 (m, 8H, C₅H₄), 5.24, 5.57 (m, 8H, C₆H₄, Cymol), 6.01, 6.05 (s, 2H, COCHCO), 7.86 (s, 4H, C₆H₄). – ¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl₃): $\delta = 15.1$, 17.6, 22.4, (CH₃), 30.8 (CH(CH₃)₂), 67.9, 68.9, 70.1, 70.9 (C₅H₅, C₅H₄), 79.9, 80.8, 83.2, 83.5, 93.3, 96.9 (C_{arom}, Cymol), 99.04, 99.07 (OCCHCO), 126.7 (C₆H₄), 140.9 (C₆H₄), 186.1 (CO).

1,3,5-C₆H₃(PPh₃)CIPd[η^2 -C(O)CHC(O)Fc]}₃ (17). 100 mg (0.12 mmol) der Verbindung 1,3,5-C₆H₃[C(O)CHC(O)Fc]₃ [12] werden in 10 ml CH₂Cl₂ mit 89 mg (0.72 mmol) Kaliumhydrid bei RT zur Reaktion gebracht. Bei nachlassender Gasentwicklung werden 110 mg (0.18 mmol) des dimeren Metallkomplexes [(Ph₃P)PdCl₂]₂ zugegeben und 3 d bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wird auf 3 ml eingeeengt und über Celite filtriert. Mit Pentan wird das Produkt gefällt und gewaschen. Dunkelrotes Pulver. Ausbeute 49%.

Schmp. 154 °C. – C₉₉H₇₈Cl₃Fe₃O₆P₃Pd₃ × ½ CH₂Cl₂ (2092.25): Ber. C 57.12 H 3.81; Gef. C 56.99 H 3.75%.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1665$ cm⁻¹ m (C=C), 1541 vs, 1505 vs (C–O), 1436 vs (C–C), 1374 m. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.19$, 4.24 (s, 15H, C₅H₅), 4.49 (t, 6H, C₅H₄), 4.76 (t, 6H, C₅H₄), 6.60 (s, 3H, COCHCO), 7.29–7.78 (m, 48H, C₆H₅, P(C₆H₅)₃). – ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 69.73$, 70.18, 70.25, 70.36, 70.46 (C₅H₅), 99.63 (COCHCO), 128.64, 131.44, 134.88 (br, C₆H₅, P(C₆H₅)₃), 194.28, 199.75 (CO). – ³¹P-NMR (109.3 MHz, CDCl₃): $\delta = 29.74$, 29.78, 29.82, 29.86, 30.06, 30.23.

1,2,4,5-C₆H₂(PPh₃)CIPd[η^2 -C(O)CHC(O)Fc]}₄ (18). 200 mg (0.19 mmol) der Verbindung 1,2,4,5-C₆H₂[C(O)CHC(O)Fc]₄ [12] werden in einem Überschuß von 140 µl (1.0 mmol) Triethylamin in 10 ml THF deprotoniert. Nach 30 min. erfolgt die Zugabe von 243 mg (0.38 mmol) des dimeren Metallkomplexes [(Ph₃P)PdCl₂]₂. Die Lösung wird 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand zweimal mit Wasser gewaschen. Das getrocknete Pulver wird nochmals in 3 ml CH₂Cl₂ gelöst und über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknung erhält man ein dunkelrotes Pulver in 67% Ausbeute.

Schmp. 156 °C. – C₁₃₀H₁₀₂Cl₄Fe₄O₈P₄Pd₄ × CH₂Cl₂ (2791.93): Ber. C 56.36 H 3.75; Gef. C 56.35 H 4.14%.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1662$ cm⁻¹ m (C=C), 1534 vs, 1513 vs (C–O), 1435 vs, 1374 vs, 1262 m (C–C). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.19$, 4.28 (s, 20H, C₅H₅), 4.49 (t, 8H, C₅H₄), 4.73 (t, 8H, C₅H₄), 5.69 (s, 4H, COCHCO), 7.41–7.71 (m, 62H, C₆H₅, P(C₆H₅)₃). – ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 69.53$, 69.65, 69.83, 70.19, 70.37, 72.30 (C₅H₅), 103.30 (COCHCO), 128.08, 131.23, 134.81, 135.03 (C₆H₅, P(C₆H₅)₃), 198.82, 202.56 (CO). – ³¹P-NMR (109.3 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 24.12$, 27.35, 28.64, 29.57, 29.95, 31.00.

[η^2 -FcC(O)CBrC(O)Fc]PdCl(PPh₃) (19). Zur Lösung von 150 mg (0.18 mmol) der Verbindung **3 in 10 ml CHCl₃ werden 35 mg (0.20 mmol) NBS bei RT zugegeben. Nach 2 h**

wird zweimal mit 15 ml Wasser gewaschen bzw. ausgeschüttelt und die vereinigten roten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet. Das Trockenmittel wird durch Filtration abgetrennt. Die klare rote Lösung wird im Vakuum einrotiert. Es bleibt ein ölig-rostroter Rückstand, der nach dem Umkristallisieren aus wenig CH₂Cl₂ als braunes Pulver in 63% Ausbeute anfällt.

C₄₁H₃₃BrClFe₂O₂PPd × 1/2 CH₂Cl₂ (964.40): Ber. C 51.69 H 3.55; Gef. C 51.78 H 3.55%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1645 cm⁻¹m, 1606 vs (C–O), 1538 m, 1517 m, 1435 m (C–C). – ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 4.16, 4.19 (s, 10 H, C₅H₅), 4.61, 4.65, 4.91, 4.96 (t, 8 H, C₅H₄), 7.39, 7.78, 7.95 (m, 15 H, PPh₃). – ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = 69.75, 69.78, 70.22, 70.63, 70.69, 70.85, 73.45, 73.53 (C₅H₅), 76.34 (CBr), 80.33 (C₅H₄), 127.93 (d, ³J_{PC} = 7.8 Hz, PPh₃), 131.18 (d, ³J_{PC} = 4.8 Hz, PPh₃), 134.56, 135.38 (PPh₃), 186.52, 192.72 (CO).

FcC(O)CHBrC(O)Fc (20). 90 mg (0.2 mmol) Diferrocenoylmethan werden mit 44 mg (0.5 mmol) NBS in 10 ml CHCl₃ umgesetzt und 2 h gerührt. Die Reinigung und Aufarbeitung erfolgt wie für **19** beschrieben. Verbindung **20** wird als rotes Pulver in 86% Ausbeute erhalten.

Schmp. 81 °C. – C₂₃H₁₉BrFe₂O₂ × 1/4 CH₂Cl₂ (544.29): Ber. C 51.31 H 3.61; Gef. C 51.45 H 3.74%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1681 cm⁻¹ vs, 1648 vs (C=O), 1443 vs, 1267 vs (C–C). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 4.17 (s, 10 H, C₅H₅), 4.64 (br, 4 H, C₅H₄), 5.01 (br, 4 H, C₅H₄), 5.65 (s, 1 H, CHBr). – ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = 70.44, 70.76, 71.21, 73.56, 73.66 (C₅H₅), 85.19 C₅H₄), 100.88 (CHBr), 195.36, 196.14 (C=O).

[FcC(O)]₂CHCH(CO₂tBu)NHC(O)OC(CH₃)₃ (21). 310 mg (1 mmol) α -Brom-N-Bocglycin-*t*-butylester [20] werden in 10 ml THF gelöst und auf –78 °C gekühlt. In einer zweiten Lösung werden 444 mg (1 mmol) Diferrocenoylmethan mit 274 μ l Triethylamin bei Raumtemperatur deprotoniert. Anschließend wird auch diese Lösung auf –78 °C abgekühlt und langsam unter weiterer Kühlung in die erste Reaktionslösung getropft. Nach 1 h wird auf Raumtemperatur erwärmt und 2 d weiter gerührt. Die Lösung wird mit 2 ml (2 n) HCl versetzt und mit Ethylacetat ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. Das Rohprodukt wird in wenig Ethylacetat aufgenommen und mittels Säulenchromatographie (20 cm, Petrolether/Ethylacetat 3:2) gereinigt. Rotes Pulver in 66% Ausbeute.

C₃₄H₃₉Fe₂NO₆ (669.38): Ber. C 61.01 H 5.87 N 2.09; Gef. C 60.68 H 6.50 N 2.05%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1717 cm⁻¹ vs, 1674 vs, 1654 sh (CO₂, NCO, C–O) 1491 vs, 1451 vs (C–C). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.41, 1.43 (s, 18 H, CH₃), 4.23, 4.26 (s, 10 H, C₅H₅), 4.53 (s, 4 H, C₅H₄), 4.61, 4.96 (m, 4 H, C₅H₄), 5.03 (s, 1 H, CH), 5.07 (d, ³J = 4 Hz, 1 H, NH), 5.88 (d, ³J = 8 Hz, 1 H, COCHRCO). – ¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl₃): δ = 27.84, 28.49 (C(CH₃)₃), 54.66 (CH), 61.59 (COCHRCO), 69.35, 69.72, 69.93, 70.14, 70.20, 72.46, 72.70 (C₅H₅), 79.91 (C₅H₄), 82.97 (C(CH₃)₃), 155.73 (CON), 169.57 (CO₂), 198.80, 199.43 (CO).

Cl(PPh₃)Pd[(O)CfC]CHCH(CO₂tBu)NHC(O)OC(CH₃)₃ (22). 134 mg (0.2 mmol) der Verbindung **21** werden in 5 ml Dichlormethan gelöst und mit 27 mg (0.4 mmol) K₂CO₃ deprotoniert. Nach 30 min erfolgt die Zugabe des dimeren Metallkomplexes [(Ph₃P)PdCl₂]₂ in 5 ml Dichlormethan. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß wird die Lösung auf wenige Milliliter eingengt und über Celite filtriert. Das klare, rote Eluat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und mehrere Stunden getrocknet. Rotes Pulver in 66% Ausbeute.

C₅₂H₅₃ClFe₂NO₆PPd (1071.54): Ber. C 58.23 H 4.98 N 1.31; Gef. C 58.09 H 6.09 N 1.59%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1719 cm⁻¹ vs, 1677 vs, 1654 sh (CO₂, NCO, C=O), 1490 vs, 1452 vs (C–C). – IR (PE): $\tilde{\nu}$ = 357 cm⁻¹w, 329 w (Pd–Cl). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.41, 1.42 (s, 18 H, CH₃), 4.22, 4.25 (s, 10 H, C₅H₅), 4.52 (s, 4 H, C₅H₄), 4.61, 4.95 (m, 4 H, C₅H₄), 5.04 (d, 1 H, ³J = 10 Hz, CH), 5.07 (d, 1 H, ³J = 4 Hz, NH), 7.43–7.52, 7.60–7.69 (m, 15 H, C₆H₅). – ³¹P-NMR (109.3 MHz, CDCl₃): δ = 29.86.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung. Herrn Professor R. Saalfrank, Erlangen, danken wir für wertvolle Diskussionen und Herrn Professor L. Beyer und Herrn Professor H. Hennig, Leipzig, für wichtige Literaturhinweise.

Literatur

- [1] 48. Mitteilung: O. E. Woisetschlager, A. Geisbauer, K. Polborn, K. Sünkel, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* im Druck.
- [2] Röntgenstrukturanalyse
- [3] G. Urbain, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1896**, *15*, 347; A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 2584.
- [4] A. R. Siedle in *Comprehensive Coordination Chemistry* (G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Ed.), Vol. 2, Pergamon **1987**, 365; R. E. Martell, M. Calvin, *Die Chemie der Metallchelativverbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim **1958**; M. Calvin, K. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 2003; K. C. Joshi, V. N. Pathak, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *22*, 37; R. C. Mehrotra, R. Bohra, C. P. Gaur, *Metal β -Diketonates and allied Derivatives*, Academic Press, London, **1978**, 272 und dort zit. Lit.; R. M. Pike, *Coord. Chem. Rev.* **1967**, *2*, 163; S. Kawaguchi, *Coord. Chem. Rev.* **1986**, *70*, 51; A. D. Garnovskii, A. P. Sadimenko, M. I. Sadimenko, D. A. Garnovskii, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *173*, 31.
- [5] J. P. Collman, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 132; E. Bayer, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 325; T. Sasaki, K. Kanematsu, G. Kinoshita, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 680; *J. Chem. Soc.* **1969**, C 951; P. R. Singh, R. Sahai, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1968**, *4*, 513; C. Djordjević, J. Lewis, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4778; J. P. Collman, R. L. Marshall, W. L. Young (III), *Chem. Ind. (London)* **1962**, 1380; M. Calvin, K. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 2003.
- [6] M. Kuhr, H. Musso, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 150; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 147; M. Kuhr, Dissertation, Bochum **1969**; R. H. Holm, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5658.
- [7] R. W. Saalfrank, N. Löw, F. Hampel, H.-D. Stachel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2209; R. W. Saalfrank, B. Hörner, D. Stalke, J. Salbeck, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1223; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1179; R. W. Saalfrank, R. Burak, St. Reihs, N. Löw, F. Hampel, H.-D. Stachel, J. Lentmaier, K. Peters, H. G. v. Schnering, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1085; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 993; R. W. Saalfrank, N. Löw, S. Kareth, V. Seitz, F. Hampel, D. Stalke, M. Teichert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 172; R. W. Saalfrank, N. Löw, B. Demleitner, D. Stalke, M. Teichert, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, No. 7, 1305.

- [8] W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 932.
- [9] L. Wolf, H. Hennig, *Z. Chem.* **1963**, *3*, 469; H. Hennig, O. Gürtler, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, 307; K. Schlögl, M. Widhalm, *Monatsh. Chem.* **1981**, *112*, 91; K. Schlögl, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 219; L. Wolf, H. Hennig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *341*, 1; O. Gürtler, H. Hennig, *J. Electroanal. Chem.* **1971**, *30*, 253, Übersichtsartikel über „Ferrocensubstituierte 1,3-bidentate Liganden und ihre heteronuklearen Übergangsmetallchelate“: L. Beyer, R. Richter, O. Seidelmann, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 704.
- [10] W. C. (Ina) du Plessis, T. G. Vosloo, J. C. Swarts, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2507. Der Komplex (COD)Rh[COC(Fc)CHC(Fc)O] wurde von uns unabhängig aus [(COD)RhCl]₂ hergestellt. Die spektroskopischen Daten dieser Verbindung stimmen sehr gut mit der von Swarts et al. beschriebenen Verbindung überein: O. E. Woissetschläger, Dissertation, Univ. München **1999**.
- [11] A. Abiko, G. Wang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 11405; A. Abiko, G. Wang, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2264.
- [12] O. E. Woissetschläger, A. Geisbauer, K. Polborn, K. Sünkel, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2164. – Die Bis(ferrocenyl)-Verbindung Fc–C(OH)=CH–C(O)–C(O)–CH=C(OH)–Fc wurde durch Deprotonierung von Acetylferrocen mit KH und Umsetzung mit Oxal säurediethylester erhalten. Unter anderen Bedingungen erfolgt nur Monokondensation unter Bildung von Fc–C(O)–CH=C(OH)–CO₂Et: P. Prokop, L. Quas, R. Richter, F. Dietze, L. Beyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1912; P. Prokop, R. Richter, L. Beyer, *Z. Naturforsch.* **1999**, *54b*, 849; N. Chabert-Couchouron, C. Reibel, C. Marzin, G. Tarago, *An. Quim. Int. Ed.* **1996**, *92*, 70; M. Lacan, B. Ropic, *Croat. Chem. Acta* **1970**, *42*, 411. – Wie in Fc–C(OH)=CH–C(O)–C(O)–CH=C(OH)–Fc bzw. Fc–C(O)–CH=C(OH)–C(OH)=CH–C(O)–Fc liegt auch der verwandte Ketipinsäurediester ROC(O)–CH=C(OH)–C(OH)=CH–C(O)OR nur in der Bisenolform vor: H. D. Stachel, *Liebigs Ann. Chem.* **1965**, 689, 118.
- [13] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, VCH, Weinheim **1992**.
- [14] W. Rigby, H.-B. Lee, P. B. Bailey, J. A. McCleverty, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 387.
- [15] R. W. Kluibler, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4839; J. P. Collman, R. A. Moss, H. Maltz, C. C. Heindel, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 531.
- [16] T. Weyland, C. Lapinte, G. Frapper, M. J. Calhorda, J.-F. Halet, L. Toupet, *Organometallics* **1997**, *16*, 2024.
- [17] Q. T. H. Le, S. Umetani, M. Suzuki, M. Matsui, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 643.
- [18] M. Cais, S. Dani, Y. Eden, O. Gandolfi, M. Horn, E. E. Isaacs, Y. Josephy, Y. Saar, E. Slovin, L. Snarsky, *Nature* **1977**, *270*, 534; M. Cais, *Actual. Chim.* **1979**, *7*, 14; M. Cais, *Metalloimmunoassay: Principles and Practice*, in J. J. Langone, H. Van Vunakis (eds.), *Methods in Enzymology*, Vol. 92, Part E: *Immunochemical Techniques*, Academic Press, New York, **1983**, 445; G. Jaouen, A. Vessières, I. S. Butler, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 361; A. J. Gleichmann, J. M. Wolff, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1549; K. Severin, R. Bergs, W. Beck, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1068.
- [19] T. Bretschneider, W. Miltz, P. Münster, W. Steglich, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 5403.
- [20] P. Münster, W. Steglich, *Synthesis* **1987**, 223.
- [21] F. R. Hartley, *Organomet. Chem. Rev.* **1970**, *A 6*, 119.
- [22] M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 74.
- [23] C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 228.
- [24] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter der Registrier-Nr. CCDC 134663 (**3**) und 134664 (**11**) angefordert werden.