

**A**

**Teil A: Anorganische und elementorganische Chemie / Part A: Inorganic and Organometallic Chemistry**

- |   |      |   |   |
|---|------|---|---|
| Lang*, H., Imhof, W.  | 1307 | ▶ Darstellung und Reaktivität von $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{Ni}(\text{CO})$   | Synthesis and Reactivity of $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{Ni}(\text{CO})$   |
| Wedler, M., Knösel, F.,<br>Edelmann*, F. T., Behrens, U.  | 1313 | ▶ Stabilisierung von Uran(IV)-Alkylen durch raumerfüllende Chelatliganden: Molekülstruktur von $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{UMe}$   | Stabilization of Uranium(IV) Alkyls of Bulky Chelating Ligands: Molecular Structure of $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{UMe}$   |
| Schoeller*, W. W., Busch, T.  | 1319 | Bis(methylen)phosphoran und verwandte Verbindungen: Elektrocyclisierung zu Ringssystemen  | ▶ Bis(methylene)phosphorane and Related Compounds: Electrocyclization to Ring Systems   |
| Shevchenko, I. V., Fischer, A.,<br>Jones, P. G., Schmutzler*, R.  | 1325 | Die ungewöhnliche Oxidation eines 1,5,2,4-Diazadiphosphorinan-6-ons mit Tetrachloro-ortho-benzoquinon   | ▶ The Unusual Oxidation of a 1,5,2,4-Diazadiphosphorinan-6-one with Tetrachloro-ortho-benzoquinone  |
| Karsch*, H. H., Baumgartner, G.,<br>Gamper, S., Lachmann, J.,<br>Müller, G.                                 | 1333 | ▶ Ringerweiterung in spirocyclischen Germanium(II)-di(phosphanyl)methanid-Verbindungen durch Einschlebung von Schwefel und Selen in Germanium-Phosphor-Bindungen  | Ring Expansion of Spirocyclic Germanium(II) Di(phosphanyl)methanide Complexes by Insertion of Sulfur and Selenium into Germanium-Phosphorus Bonds   |
| Frankhauser, P., Drieß, M.,<br>Pritzkow, H., Siebert*, W.   | 1341 | ▶ Synthesen, Strukturen und Eigenschaften von 2,5-Dihydro-1H-1,2,5-phosphadiborolen   | Syntheses, Structures, and Properties of 2,5-Dihydro-1H-1,2,5-phosphadiboroles  |
| Köster*, R., Seidel, G.   | 1351 | ▶ Substituierte 2,5-Dihydro-1,2,5-oxoniadiboratoles, cis-1,2-Diborylalkene und 1,2,5-Oxadiborolane – Herstellung und Charakterisierung  | Substituted 2,5-Dihydro-1,2,5-oxoniadiboratoles, cis-1,2-Diborylalkenes, and 1,2,5-Oxadiborolanes – Preparation and Characterization  |
| Lindner*, E., Möckel, A.,<br>Mayer, H. A., Fawzi, R.  | 1363 | ▶ Synthese, Kristallstruktur und fluktuierendes Verhalten von cis-Cl <sub>2</sub> Ru(CO)(P~O)-(P^O) mit cis-ständigen (Ether-Phosphan)-Liganden   | Synthesis, Crystal Structure, and Fluxional Behavior of cis-Cl <sub>2</sub> Ru(CO)(P~O)-(P^O) with cis-Positioned (Ether-Phosphane) Ligands   |
| Wieser, M., Sünkel, K.,<br>Robl, C., Beck*, W.  | 1369 | ▶ Kohlenwasserstoffverbrückte Komplexe, XXV. – C–C-Kupplung von anionischen Tricarbonylmangan-Komplexen cyclischer Polyene mit kationischen Tropylium-Metallverbindungen; Darstellung und Struktur von (OC) <sub>3</sub> Mn(μ-η <sup>5</sup> :η <sup>6</sup> -C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )M(CO) <sub>3</sub> , (OC) <sub>3</sub> Mn(μ-η <sup>5</sup> :η <sup>6</sup> -C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )M(CO) <sub>3</sub> und (OC) <sub>3</sub> Mn(μ-η <sup>5</sup> :η <sup>6</sup> -C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )M(CO) <sub>3</sub> (M = Cr, Mo, W) | Hydrocarbon-Bridged Complexes, XXV. – C–C Coupling of Anionic Tricarbonyl Manganese Complexes of Cyclic Polyenes with Cationic Tropylium Metal Compounds; Preparation and Structure of (OC) <sub>3</sub> Mn(μ-η <sup>5</sup> :η <sup>6</sup> -C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )M(CO) <sub>3</sub> , (OC) <sub>3</sub> Mn(μ-η <sup>5</sup> :η <sup>6</sup> -C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )M(CO) <sub>3</sub> , and (OC) <sub>3</sub> Mn(μ-η <sup>5</sup> :η <sup>6</sup> -C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )M(CO) <sub>3</sub> (M = Cr, Mo, W) |
| Veith*, M., Werle, E.,<br>Lisowsky, R., Köppe, R.,<br>Schnöckel, H.   | 1375 | ▶ Spektroskopischer Nachweis eines Bis(amino)silylens   | Spectroscopic Identification of a Bis(amino)silylene  |
| Walther*, B., Hartung*, H.,<br>Reinhold*, J., Jones, P. G.,<br>Böttcher, H.-C., Baumeister, U.,<br>Krug, A. | 1379 | ▶ Ein ungewöhnliches Paar Bis(phosphido)-verbrückter Diironcarbonylkomplexe: $[\text{Fe}_2(\text{CO})_n\{\mu\text{-P}(\text{tBu})_2\}(\mu\text{-PCy}_2)]$ (n = 5 und 6)   | An Unusual Pair of Bis(phosphido)-Bridged Diiron Carbonyl Complexes: $[\text{Fe}_2(\text{CO})_n\{\mu\text{-P}(\text{tBu})_2\}(\mu\text{-PCy}_2)]$ (n = 5 and 6)   |
| Korber, N., Jansen*, M.   | 1383 | ▶ Synthesewege zu neuen ionischen Ozoniden  | Synthetic Routes to New Ionic Ozonides  |
| <b>Notizen / Notes</b>  |      |   |   |
| Radics, U., Liebscher*, J.,<br>Ziemer, B., Rybakov, V.  | 1389 | Ring–Ketten-Umwandlungen, IX. – Synthese und Ring–Ketten-Tautomerie von 2-(ω-Aminoalkyl)-1,3,4-thiadiazolen   | ▶ Ring-Chain Transformations, IX. – Synthesis and Ring-Chain Tautomerism of 2-(ω-Aminoalkyl)-1,3,4-thiadiazoles   |

- |  |      |  |   |
|--|------|--|---|
| Denis*, J.-M., Guenot, P.,<br>Letulle, M., Pellerin, B.,<br>Ripoll*, J.-L. | 1397 | Erster Nachweis von ungehinderten Silaniminen, die durch Blitz-Vakuum-Thermolyse und Gas/Festphasen-Reaktion im Vakuum erhalten wurden | ▶ First Evidence of Unhindered Silanimines Obtained by Flash Vacuum Thermolysis and Vacuum Gas-Solid Reaction |
| Rüdinger, C., Beruda, H.,<br>Schmidbaur*, H.                               | 1401 | Hexasilylbenzol, C <sub>6</sub> (SiH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>   | ▶ Hexasilylbenzene, C <sub>6</sub> (SiH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>   |

**Kurzmitteilungen / Short Communications**

- |   |      |  |  |
|---|------|--|--|
| Herrmann*, W. A., Huber, N. W.,<br>Behm, J.                         | 1405 | ▶ Ein Zirconiumamid-Komplex mit Si-β-H-Zr-Wechselwirkung   | ▶ A Zirconium Amide Complex with Si-β-H-Zr Interactions  |
| Adam*, W., Azzena, U.,<br>Prechtl, F., Hindahl, K.,<br>Malisch*, W. | 1409 | Umwandlung von Ferriosilanen in Ferriosilane durch selektive Oxidation der SiH-Funktion mit Dimethyldioxiran | ▶ Conversion of Ferriosilanes to Ferriosilanes by Selective Oxidation of the SiH Function by Dimethyldioxirane |

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

- |  |      |  |   |
|--|------|--|---|
| Hoffmann, J., Voß*, J.   | 1415 | ▶ Darstellung von Bicyclo[n.1.0]alkanen durch elektrochemische Reduktion von 1,3-Dibromcycloalkanen  | ▶ Preparation of Bicyclo[n.1.0]alkanes by Electrochemical Reduction of 1,3-Dibromocycloalkanes  |
| Peschke, B., Lüßmann, J.,<br>Dyrbusch, M., Hoppe*, D.  | 1421 | Diastereo- und enantioselektive Synthese von 1,2:5,6-Diepoxy-4-hydroxyalkyl-carbamat. – Regioselektive Ringöffnung und Umwandlung in doppelt C-verzweigte Desoxyzucker-Analoga | ▶ Diastereo- and Enantioselective Synthesis of 1,2:5,6-Diepoxy-4-hydroxyalkyl Carbamates. – Regioselective Ring Opening and Their Transformation into Doubly C-Branched Deoxy Sugar Analogues |
| Gerres, T., Heesing*, A.   | 1431 | ▶ Wasserstoffübertragungen, 20. – Konkurrierende pericyclische Reaktionen von Dihydroarenen mit gespannten Cycloalkanen und -alkinen   | ▶ Hydrogen Transfer Reactions, 20. – Competitive Pericyclic Reactions of Dihydro Arenes with Strained Cycloalkenes and Cycloalkynes   |
| Gerres, T., Heesing*, A.   | 1439 | ▶ Wasserstoffübertragungen, 21. – Pericyclische Wasserstoff-Übertragung von 1,2-Dihydroarenen auf ein Cycloheptin  | ▶ Hydrogen Transfer Reactions, 21. – On the Pericyclic Hydrogen Transfer from 1,2-Dihydroarenes to a Cycloheptyne   |
| Kuck*, D., Lindenthal, T.,<br>Schuster, A.   | 1449 | Benzo-anellierte Centropolyquinane, 11. – Synthese von Tribenzotriquinacen und einigen <i>centro</i> -substituierten Derivaten   | ▶ Benzoannellated Centropolyquinanes, 11. – Synthesis of Tribenzotriquinacene and Some <i>centro</i> -Substituted Derivatives   |
| Kuck*, D., Seifert, M.   | 1461 | Benzo-anellierte Centropolyquinane, 12. – <i>trifuso</i> -Centrotetraindan – Zwei Synthesen eines neuen Centropolyindans   | ▶ Benzoannellated Centropolyquinanes, 12. – <i>trifuso</i> -Centrotetraindan – Two Syntheses of a New Centropolyindan   |
| Hoffmann, R., Brückner*, R.  | 1471 | Asymmetrische Induktion bei reductiv eingeleiteten [2,3]-Wittig- und Retro-[1,4]-Brook-Umlagerungen sekundärer Carbanionen   | ▶ Asymmetric Induction in Reductively Initiated [2,3]-Wittig and Retro [1,4]-Brook Rearrangements of Secondary Carbanions   |
| Tochtermann*, W., Luttmann, K.,<br>Sdunnus, N., Peters, E.-M.,<br>Peters, K., von Schnering, H. G. | 1485 | ▶ Synthese mittlerer und großer Ringe, XXXI. – Die [6](3,6)Oxepinophan-[6](2,5)-Furanophan-Ringverengung mit Rutheniumtetroxid   | ▶ Synthesis of Medium and Large Rings, XXXI. – The [6](3,6)Oxepinophane-[6](2,5)Furanophane Ring Contraction with Ruthenium Tetroxide   |
| Kistenmacher, A., Adam, M.,<br>Baumgarten, M., Pawlik, J.,<br>Räder, H.-J., Müllen*, K.            | 1495 | Synthese neuer löslicher Triphenodithiazine und Untersuchung ihrer Donor-Eigenschaften   | ▶ Synthesis of New Soluble Triphenodithiazines and Investigation of Their Donor Properties  |
| Schmidt, B., Hoffmann*, H. M. R.   | 1501 | Regioselektive Darstellung iodierter Phloroglucine   | ▶ Regioselective Preparation of Iodinated Phloroglucinols   |
| Tietze*, L. F., Fennen, J.,<br>Wichmann, J.  | 1507 | Einfluß von Phenylthio- und Alkylthio-Substituenten auf die Reaktivität von 1-Oxa-1,3-butadienen bei Hetero-Diels-Alder-Reaktionen   | ▶ Influence of Phenylthio and Alkylthio Substituents on the Reactivity of 1-Oxa-1,3-butadienes in Hetero Diels-Alder Reactions  |
| Ipaktschi*, J., Heydari, A.  | 1513 | ▶ Alkylierung von Chinonen mit <i>O</i> -silylierten Ketenacetalen in LiClO <sub>4</sub> /Ether als Reaktionsmedium  | ▶ Alkylation of Quinones by <i>O</i> -Silylated Ketene Acetals in LiClO <sub>4</sub> /Ether as Reaction Medium  |

**Kurzmitteilung / Short Communication**

- |  |      |   |   |
|--|------|---|---|
| Muedas, C. A., Sülzle, D.,<br>Schwarz*, H. | 1517 | Massenspektrometrische Charakterisierung isomerer NNCCN- und NCNCN-Ionen und -Neutralteilchen | ▶ Mass-Spectrometric Characterization of Isomeric NNCCN and NCNCN Ions and Neutrals |
|--|------|---|---|

Kohlenwasserstoffverbrückte Komplexe, XXV<sup>[1]</sup>

# C – C-Kupplung von anionischen Tricarbonylmangan-Komplexen cyclischer Polyene mit kationischen Tropylium-Metallverbindungen; Darstellung und Struktur von $(OC)_3Mn(\mu-\eta^5:\eta^6-C_7H_8-C_7H_7)M(CO)_3$ , $(OC)_3Mn(\mu-\eta^5:\eta^6-C_8H_{10}-C_7H_7)M(CO)_3$ und $(OC)_3Mn(\mu-\eta^5:\eta^6-C_8H_8-C_7H_7)M(CO)_3$ (M = Cr, Mo, W)<sup>☆</sup>

Michael Wieser, Karlheinz Sünkel<sup>[2]</sup>, Christian Robl<sup>[2]</sup> und Wolfgang Beck\*Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

Eingegangen am 16. Januar 1992

**Key Words:** Manganese complexes / Chromium complexes / Molybdenum complexes / Tungsten complexes / Cycloheptatriene / Cyclooctatriene / Cyclooctatetraene / Hydrocarbon-bridged complexes

**Hydrocarbon-Bridged Complexes, XXV<sup>[1]</sup>. – C – C Coupling of Anionic Tricarbonyl Manganese Complexes of Cyclic Polyenes with Cationic Tropylium Metal Compounds; Preparation and Structure of  $(OC)_3Mn(\mu-\eta^5:\eta^6-C_7H_8-C_7H_7)M(CO)_3$ ,  $(OC)_3Mn(\mu-\eta^5:\eta^6-C_8H_{10}-C_7H_7)M(CO)_3$ , and  $(OC)_3Mn(\mu-\eta^5:\eta^6-C_8H_8-C_7H_7)M(CO)_3$  (M = Cr, Mo, W)<sup>☆</sup>**

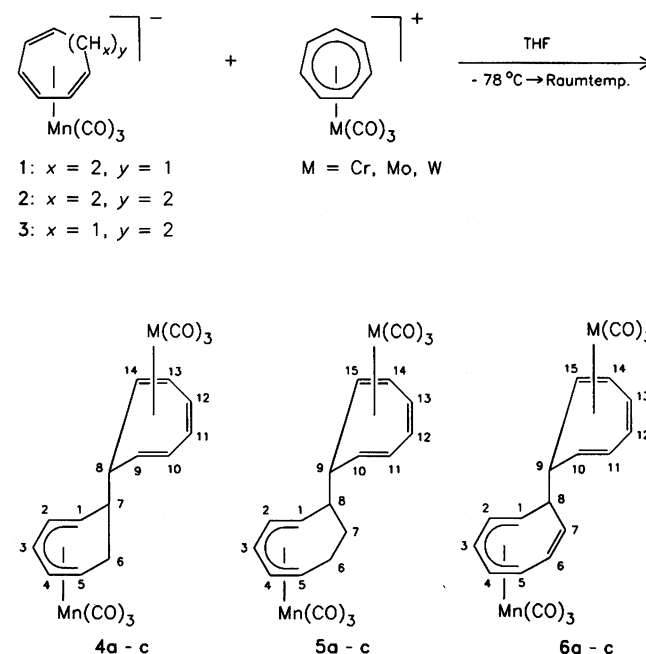
The addition of the anionic complexes  $[(\eta^4-C_7H_8)Mn(CO)_3]^-$ ,  $[(\eta^4-C_8H_{10})Mn(CO)_3]^-$  and  $[(\eta^4-C_8H_8)Mn(CO)_3]^-$  to the cations  $[(\eta^7-C_7H_7)M(CO)_3]^+$  (M = Cr, Mo, W) gives the hydrocarbon-bridged complexes  $(OC)_3Mn(\mu-\eta^5:\eta^6-C_7H_8-C_7H_7)M(CO)_3$ ,

$(OC)_3Mn(\mu-\eta^5:\eta^6-C_8H_{10}-C_7H_7)M(CO)_3$ , and  $(OC)_3Mn(\mu-\eta^5:\eta^6-C_8H_8-C_7H_7)M(CO)_3$  (M = Cr, Mo, W). The structures of **4b** and **6a** have been determined by X-ray diffraction.

Kationische Tricarbonylmangan-Komplexe von cyclischen Polyenen wurden von Angelici et al.<sup>[3]</sup> und in unserem Arbeitskreis<sup>[1,4]</sup> zur Synthese von heterometallischen, Kohlenwasserstoff-verbrückten Komplexen eingesetzt. Durch Reduktion von  $[(\eta^6-C_6H_6)Mn(CO)_3]^+$  konnten Cooper et al.<sup>[5]</sup> die bimetallicen Komplexe  $(OC)_3Mn(\mu-\eta^5:\eta^5-C_6H_6-C_6H_6)Mn(CO)_3$  und  $[(OC)_3Mn(\mu-\eta^4:\eta^4-C_6H_6-C_6H_6)Mn(CO)_3]^{2-}$  darstellen.  $(OC)_3Mn(\mu-\eta^5:\eta^5-C_9H_{12}-C_9H_{12})Mn(CO)_3$  wurde bei der Reaktion von  $[(\eta^6-C_9H_{12})Mn(CO)_3]^+$  mit  $AlR_3$  (R = Me, Et) als Nebenprodukt nachgewiesen<sup>[6]</sup>. Die Reaktion des schon länger bekannten Anions  $[(\eta^3-C_7H_7)Fe(CO)_3]^-$ <sup>[7]</sup> mit  $[(\eta^7-C_7H_7)M(CO)_3]^+$  (M = Cr, Mo, W) führt unter C – C-Kupplung zu heterometallischen Dicycloheptatrien-Komplexen<sup>[8]</sup>. Ähnliche Verbindungen werden durch Elektronen-Transfer zwischen kationischen Carbonyl-Komplexen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und anionischen Carbonylmetallaten erhalten<sup>[9,10]</sup>. C – C-Kupplung fanden wir auch bei der Reaktion von anionischen Fischer-Carben-Komplexen  $[(OC)_3M=C(OMe)CH_2]^-$  (M = Cr, W) mit  $[(C_2H_4)Re(CO)_5]^+$  und  $[(\eta^7-C_7H_7)M(CO)_3]^+$  (M = Cr, Mo)<sup>[11]</sup>.

Im Zuge unserer Arbeiten über Kohlenwasserstoff-verbrückte Komplexe setzten wir als Ausgangsverbindungen die von Brookhart et al.<sup>[12]</sup> beschriebenen anionischen Komplexe  $[(\eta^4-C_7H_8)Mn(CO)_3]^-$  (**1**) und  $[(\eta^4-C_8H_8)Mn(CO)_3]^-$  (**3**) ein. Analog ist durch Umsetzung von  $(\eta^3$ -Methylal)Mn(CO)<sub>4</sub> mit 1,3,5-Cyclooctatrien in Gegenwart von [Bis(2-methoxyethoxy)AlH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Na (Red-Al) das Anion  $[(\eta^4-C_8H_{10})Mn(CO)_3]^-$  (**2**) zugänglich. Die Anionen **1** – **3** wurden

nicht isoliert, sondern in situ mit den kationischen Tropylium-Komplexen  $[(\eta^7-C_7H_7)M(CO)_3]^+$  (M = Cr, Mo, W) umgesetzt. Sie reagieren unter C – C-Kupplung mit dem Tropylium-Liganden der Kationen  $[(\eta^7-C_7H_7)M(CO)_3]^+$  (M = Cr, Mo, W) unter Bildung der Komplexe **4a** – **c**, **5a** – **c** und **6a** – **c**.



In den IR-Spektren von 4–6 sind die  $\nu(\text{CO})$ -Banden der  $\text{Mn}(\text{CO})_3$ - bzw. der  $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gruppen ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) charakteristisch. Die genaue Zuordnung der NMR-spektroskopischen Daten gelang mit Hilfe von  $^1\text{H}$ -Shift-korrelierten und  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Shift-korrelierten 2D-NMR-Spektren. Die an sich symmetrische Cycloheptatrienyl-Einheit ist bei den Verbindungen 4–6 an Fragmente mit einem Chiralitätszentrum (C-7 bei 4, C-8 bei 5 und 6) gebunden. Deshalb zeigen sowohl die Signale von 9-H und 14-H, 10-H und 13-H bzw. 11-H und 12-H bei 4a–c als auch von 15-H und 10-H, 14-H und 11-H bzw. 12-H und 13-H bei 5 und 6 in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren unterschiedliche Verschiebungen. Entsprechendes beobachtet man in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren. Die Verbindungen 6a–c zeigen wie die durch Methylierung von 3 erhaltenen Verbindungen<sup>[12]</sup> fluktuierendes Verhalten. Deshalb fallen in den Hochtemperatur- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 6a–c die Signale von 1-H und 7-H, 2-H und 6-H, 3-H und 5-H, 12-H und 13-H, 11-H und 14-H bzw. 10-H und 15-H zusammen (Abb. 1). Hochtemperatur- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren konnten nicht aufgenommen werden, da sich die Verbindungen 6a–c bei 100 °C in Lösung rasch zersetzen. Die Signale der Carbonyl-Kohlenstoff-Atome der Tricarbonylmangan-Gruppen sind in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Ver-

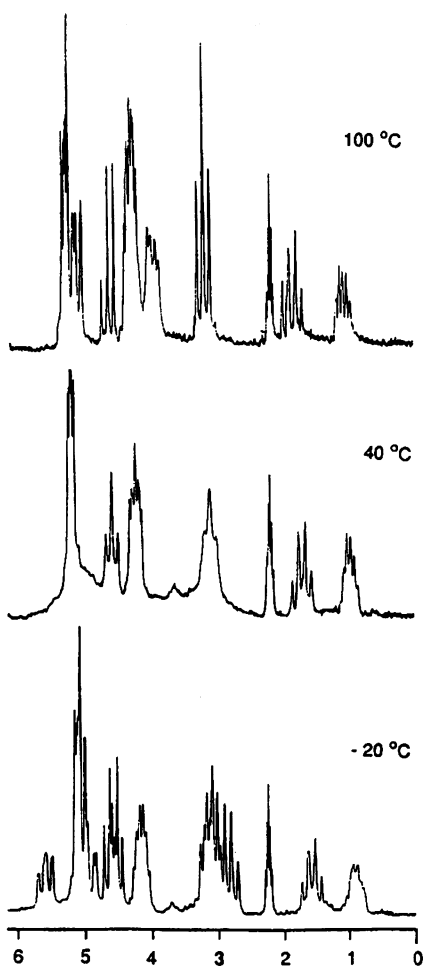


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 6a bei verschiedenen Temperaturen (90 MHz,  $\delta$ -Skala,  $[\text{D}_6]$ Toluol)

bindungen 4–6 nicht oder nur stark verbreitert bei  $\delta \approx 220$  zu erkennen.

Der elektrophile Angriff von  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3]^+$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) an die koordinierten cyclischen Polyene in 1–3 erfolgt wie bei der Protonierung bzw. Methylierung<sup>[12]</sup> auf der dem Metall-Atom gegenüberliegenden Seite („exo“). Dies wird durch die Röntgenstrukturanalysen von 4b und 6a bestätigt (Abb. 2, 3). Außerdem sind die Verschiebungen<sup>[13]</sup> der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale von 8-H bei 4a–c bzw. 9-H bei 5a–c und 6a–c und die gefundenen Kopplungskonstanten<sup>[13,14]</sup> charakteristisch für die Lage eines Restes auf der dem Metall-Atom gegenüberliegenden Cycloheptatrien-Ringseite („exo“) des  $(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_7\text{R})\text{M}(\text{CO})_3$ -Fragmentes ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ).

Im Kristall von 4b und 6a stehen die über C7 und C8 bzw. C8 und C9 verknüpften Polyen-Ringe nicht übereinander. Wie in anderen  $(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_7\text{R})\text{M}(\text{CO})_3$ -Komplexen

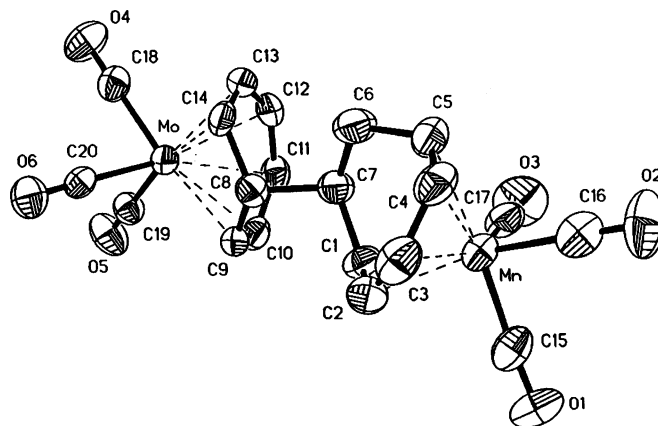


Abb. 2. Molekülstruktur von 4b im Kristall (ohne H-Atome); die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Mo–C9 246.3(5), Mo–C10 233.2(6), Mo–C11 233.2(5), Mn–C1 224.4(5), Mn–C2 213.3(5), Mn–C3 212.8(6), C1–C2 140.7(7), C1–C7 150.2(7), C4–C5 136.9(7), C5–C6 150.9(7), C6–C7 153.1(8), C7–C8 156.5(7), C8–C9 151.4(7), C9–C10 137.6(7), C10–C11 142.9(7), C11–C12 138.7(8); C1–C7–C8 109.1(4), C6–C7–C8 110.3(4), C7–C8–C9 112.8(4), C9–C8–C14 109.9(4), C1–C7–C6 111.9(4)

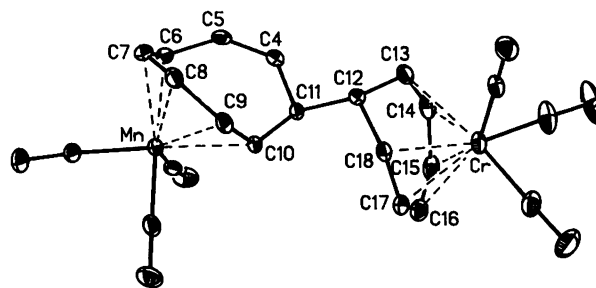


Abb. 3. Molekülstruktur von 6a im Kristall (ohne H-Atome); die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Cr–C13 231.9(5), Cr–C14 220.4(5), Cr–C15 220.3(6), Mn–C6 223.7(5), Mn–C7 210.7(5), Mn–C8 216.7(5), C4–C5 131.4(6), C6–C7 140.3(8), C10–C11 150.2(6), C11–C4 148.5(6), C11–C12 157.2(5), C12–C13 150.7(7), C13–C14 138.7(8), C14–C15 143.3(8), C15–C16 136.5(8); C13–C12–C18 107.3(3), C11–C12–C18 113.5(4), C10–C11–C12 107.2(3), C4–C11–C12 109.8(4), C4–C11–C10 119.1(4)

(M = Cr, Mo, W)<sup>[10,15]</sup> wird bei **4b** und **6a** eine Alternanz der C–C-Bindungen im Cycloheptatrien-Ring beobachtet. In **4b** ist die Bindungslänge C4–C5 etwas kürzer als die anderen sp<sup>2</sup>-C-Bindungsabstände. Bei (OC)<sub>3</sub>Re(μ-η<sup>1</sup>:η<sup>5</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub> ist dieser leicht verkürzte Bindungsabstand zwischen C1 und C2 zu beobachten<sup>[3]</sup>. Außerdem ist der Abstand C1–C7 bzw. C5–C6 in **4b** etwa gleich, während bei der an „Re(CO)<sub>3</sub>“ gebundenen Cycloheptadienyl-Einheit ein Unterschied von ca. 6 pm gefunden wird. Die Struktur des (OC)<sub>3</sub>Mn(η<sup>5</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>R)-Fragmentes in **6a** ähnelt erwartungsgemäß sehr stark der von (OC)<sub>3</sub>Mn(μ-η<sup>1</sup>:η<sup>5</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>–CH<sub>3</sub>)<sup>[12]</sup>.

Die beschriebenen Reaktionen beweisen, daß sich die Umsetzungen von kationischen mit anionischen Komplexen ungesättigter Kohlenwasserstoffe zur C–C-Verknüpfung größerer Ringsysteme eignen. Weitere Arbeiten sollen zeigen, ob über diese mehrkernigen Komplexe neuartige, metallfreie Kohlenwasserstoffe zugänglich sind.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ar mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. – IR: Perkin-Elmer 841. – NMR: Joel FX 90 Q, GSX 270, GT 400. – CH-Analysen: Heraeus VT, CHN-O-Rapid.

(OC)<sub>3</sub>Mn(μ-η<sup>5</sup>:η<sup>6</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>–C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub> (**4a**): Zu einer Lösung von 200 mg (0.91 mmol) (η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)Mn(CO)<sub>4</sub><sup>[16]</sup> in 15 ml THF werden bei 0°C 0.19 ml (1.82 mmol) Cycloheptatrien und 0.29 ml (1.00 mmol) [Bis(2-methoxyethoxy)AlH<sub>2</sub>]Na (Red-Al) (3.6 M Lösung in Toluol) zugetropft und 15 min gerührt. Die dunkelrote Lösung wird auf –78°C abgekühlt und mit 285 mg (0.91 mmol) [(η<sup>7</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>]BF<sub>4</sub><sup>[17]</sup> versetzt. Man läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der ölige dunkelrote Rückstand wird zweimal mit je 15 ml Ether extrahiert und auf eine Chromatographiesäule (Durchmesser 1 cm, Länge 20 cm; Kieselgel; Ether) aufgebracht. Die erste orangerote Fraktion wird von einer zweiten braunen Fraktion abgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man ein orangerotes Pulver, das aus Ether umkristallisiert und mit Pentan gewaschen wird; Ausb. 189 mg (45%), Zers.-P. 119°C. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 2011 cm<sup>-1</sup> vs, 1975 s, 1939 vs, 1920 sh, 1910 s, 1876 s. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 0.59 (m, 1H, 6-H<sub>exo</sub>), 1.37 (m, 1H, 7-H), 1.79 (m, 1H, 6-H<sub>endo</sub>), 2.27 (q, 1H, 8-H, J<sub>8,(7,9,14)</sub> = 8.3 Hz), 3.57 (m, 4H, 1-, 5-, 9-, 14-H), 4.84 (m, 3H, 2-, 10-, 13-H), 5.25 (m, 1H, 4-H), 5.86 (t, 1H, 3-H, J<sub>3,(2,4)</sub> = 6.2 Hz), 6.06 (m, 2H, 11-, 12-H). – <sup>13</sup>C-NMR (22.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 28.24 (C-6), 44.72 (C-8), 58.41 (C-7), 66.96 (C-14), 67.29 (C-9), 73.95 (C-5), 78.70 (C-1), 92.62 (C-3), 98.44 (C-11, -12), 98.79 (C-2), 99.12 (C-4), 99.58 (C-10), 99.84 (C-13), 232.04 (Cr-CO).

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>CrMnO<sub>6</sub> (458.2) Ber. C 52.42 H 3.30  
Gef. C 50.19 H 3.50

(OC)<sub>3</sub>Mn(μ-η<sup>5</sup>:η<sup>6</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>–C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Mo(CO)<sub>3</sub> (**4b**): **4b** wird wie **4a** aus 200 mg (0.91 mmol) (η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)Mn(CO)<sub>4</sub>, 0.19 ml (1.82 mmol) Cycloheptatrien, 0.29 ml (1.00 mmol) Red-Al und 326 mg (0.91 mmol) [(η<sup>7</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Mo(CO)<sub>3</sub>]BF<sub>4</sub><sup>[18]</sup> dargestellt. Das Produkt ist ein rot oranges Pulver; Ausb. 202 mg (44%), Zers.-P. 131°C. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 2011 cm<sup>-1</sup> vs, 1980 s, 1938 vs, 1923 sh, 1910 s, 1877 s. – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 0.56 (m, 1H, 6-H<sub>exo</sub>), 1.80 (m, 2H, 6-H<sub>endo</sub>, 7-H), 2.37 (q, 1H, 8-H, J<sub>8,(7,9,14)</sub> = 8.3 Hz), 3.52 (m, 1H, 5-H), 3.69 (m, 2H, 1-, 9-H), 3.93 (dd, 1H, 14-H, J<sub>14,8</sub> = 8.3 Hz, J<sub>14,13</sub> = 9.3 Hz), 4.86 (m, 2H, 10-, 2-H), 5.05 (dd, 1H, 13-H, J<sub>13,14</sub> = 9.3 Hz, J<sub>13,12</sub> = 8.2 Hz), 5.25 (dd, 1H, 4-H, J<sub>4,3</sub> = 6.2 Hz, J<sub>4,5</sub> = 11 Hz), 5.82 (t, 1H, 3-H, J<sub>3,2</sub> = 6.2 Hz, J<sub>3,4</sub> = 6.2 Hz), 6.06 (m, 2H,

11-, 12-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 28.31 (C-6), 47.95 (C-8), 60.68 (C-7), 69.64 (C-14), 70.02 (C-9), 73.90 (C-5), 79.04 (C-1), 92.86 (C-3), 97.62 (C-11), 97.68 (C-12), 100.01 (C-2), 100.67 (C-4), 101.31 (C-10), 101.42 (C-13), 220.41 (Mo-CO).

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>MnMoO<sub>6</sub> (502.1) Ber. C 47.48 H 2.98  
Gef. C 46.08 H 3.29

(OC)<sub>3</sub>Mn(μ-η<sup>5</sup>:η<sup>6</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>–C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)W(CO)<sub>3</sub> (**4c**): **4c** wird wie **4a** aus 200 mg (0.91 mmol) (η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)Mn(CO)<sub>4</sub>, 0.19 ml (1.82 mmol) Cycloheptatrien, 0.29 ml (1.00 mmol) Red-Al und 405 mg (0.91 mmol) [(η<sup>7</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)W(CO)<sub>3</sub>]BF<sub>4</sub><sup>[19]</sup> dargestellt. Das Produkt ist ein rotviolett Pulver; Ausb. 295 mg (55%), Zers.-P. 145°C. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 2011 cm<sup>-1</sup> vs, 1978 s, 1937 vs, 1920 sh, 1908 s, 1869 vs. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 0.58 (m, 1H, 6-H<sub>exo</sub>), 1.81 (m, 2H, 6-H<sub>endo</sub>, 7-H), 2.50 (q, 1H, 8-H, J<sub>8,(7,9,14)</sub> = 8.3 Hz), 3.70 (m, 4H, 1-, 5-, 9-, 14-H), 4.86 (m, 3H, 2-, 10-, 13-H), 5.33 (m, 1H, 4-H), 5.82 (t, 1H, 3-H, J<sub>3,(2,4)</sub> = 6.2 Hz), 6.06 (m, 2H, 11-, 12-H). – <sup>13</sup>C-NMR (22.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 27.95 (C-6), 48.46 (C-8), 61.40 (C-7), 61.83 (C-14), 63.26 (C-9), 73.63 (C-5), 78.28 (C-1), 92.75 (C-12), 93.69 (C-11), 98.50 (C-2), 99.22 (C-4), 99.28 (C-10), 99.87 (C-13).

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>MnO<sub>6</sub>W (590.1) Ber. C 40.71 H 2.56  
Gef. C 40.11 H 2.61

(OC)<sub>3</sub>Mn(μ-η<sup>5</sup>:η<sup>6</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>–C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub> (**5a**): **5a** wird wie **4a** aus 200 mg (0.91 mmol) (η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)Mn(CO)<sub>4</sub>, 0.22 ml (1.82 mmol) 1,3,5-Cyclooctatrien<sup>[20]</sup>, 0.29 ml (1.00 mmol) Red-Al und 285 mg (0.91 mmol) [(η<sup>7</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>]BF<sub>4</sub> dargestellt. Das Produkt ist ein orangerotes Pulver; Ausb. 217 mg (50%), Zers.-P. 141°C. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 2015 cm<sup>-1</sup> s, 1977 vs, 1934 s, 1915 s, 1894 s, 1871 s. – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = –0.62 (m, 1H, 7-H<sub>exo</sub>), 0.22 (m, 1H, 8-H), 0.99 (m, 1H, 7-H<sub>endo</sub>), 1.55 (m, 1H, 6-H<sub>exo</sub>), 2.23 (m, 1H, 6-H<sub>endo</sub>), 2.43 (q, 1H, 9-H, J<sub>9,(8,10,11)</sub> = 8.8 Hz), 3.02 (m, 1H, 1-H), 3.40 (m, 1H, 5-H), 3.60 (t, 1H, 15-H, J<sub>15,(9,14)</sub> = 8.8 Hz), 3.86 (t, 1H, 10-H, J<sub>10,(9,11)</sub> = 8.8 Hz), 4.87 (m, 3H, 2-, 4-, 14-H), 5.01 (t, 1H, 11-H, J<sub>11,(10,12)</sub> = 8.8 Hz), 5.99 (m, 2H, 12-, 13-H), 6.17 (t, 1H, 3-H, J<sub>3,(2,4)</sub> = 6.6 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (22.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 19.31 (C-7), 26.89 (C-6), 46.13 (C-9), 47.57 (C-8), 61.38 (C-1), 66.57 (C-5), 67.79 (C-14), 68.32 (C-10), 91.23 (C-4), 92.56 (C-2), 98.55 (C-13), 98.78 (C-12), 99.50 (C-14), 99.69 (C-11), 104.65 (C-3), 232.07 (Cr-CO).

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>CrMnO<sub>6</sub> (472.2) Ber. C 53.41 H 3.63  
Gef. C 53.07 H 3.66

(OC)<sub>3</sub>Mn(μ-η<sup>5</sup>:η<sup>6</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>–C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Mo(CO)<sub>3</sub> (**5b**): **5b** wird wie **4a** aus 200 mg (0.91 mmol) (η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)Mn(CO)<sub>4</sub>, 0.22 ml (1.82 mmol) 1,3,5-Cyclooctatrien, 0.29 ml (1.00 mmol) Red-Al und 326 mg (0.91 mmol) [(η<sup>7</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Mo(CO)<sub>3</sub>]BF<sub>4</sub> dargestellt. Das Produkt ist ein orangerotes Pulver; Ausb. 204 mg (44%), Zers.-P. 152°C. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 2009 cm<sup>-1</sup> vs, 1994 s, 1976 s, 1930 vs, 1912 m, 1872 s, 1856 s. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = –0.58 (m, 1H, 7-H<sub>exo</sub>), 0.69 (m, 1H, 8-H), 0.90 (m, 1H, 7-H<sub>endo</sub>), 1.65 (m, 1H, 6-H<sub>exo</sub>), 2.28 (m, 1H, 6-H<sub>endo</sub>), 2.61 (q, 1H, 9-H, J<sub>9,(8,10,11)</sub> = 8.8 Hz), 3.01 (m, 1H, 1-H), 3.41 (m, 1H, 5-H), 3.82 (t, 1H, 15-H, J<sub>15,(9,14)</sub> = 8.8 Hz), 4.05 (t, 1H, 10-H, J<sub>10,(9,11)</sub> = 8.8 Hz), 4.91 (m, 3H, 2-, 4-, 14-H), 5.11 (t, 1H, 11-H, J<sub>11,(10,12)</sub> = 8.8 Hz), 6.06 (m, 2H, 12-, 13-H), 6.18 (t, 1H, 3-H, J<sub>3,(2,4)</sub> = 6.7 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (22.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 19.65 (C-7), 27.01 (C-6), 48.14 (C-9), 50.56 (C-8), 61.38 (C-1), 66.65 (C-5), 70.33 (C-14), 70.94 (C-10), 91.42 (C-4), 92.59 (C-2), 97.30 (C-13), 97.53 (C-12), 100.60 (C-14), 101.40 (C-11), 104.62 (C-3), 219.78 (Mo-CO).

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>MnMoO<sub>6</sub> (516.2) Ber. C 48.86 H 3.32  
Gef. C 47.97 H 3.31

(OC)<sub>3</sub>Mn(μ-η<sup>5</sup>:η<sup>6</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>–C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)W(CO)<sub>3</sub> (**5c**): **5c** wird wie **4a** aus 200 mg (0.91 mmol) (η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)Mn(CO)<sub>4</sub>, 0.22 ml (1.82 mmol) 1,3,5-Cyclooctatrien, 0.29 ml (1.00 mmol) Red-Al und 405 mg (0.91 mmol) [(η<sup>7</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)W(CO)<sub>3</sub>]BF<sub>4</sub> dargestellt. Das Produkt ist ein rot-

violettes Pulver; Ausb. 310 mg (57%), Zers.-P. 154°C. — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2009 \text{ cm}^{-1}$  s, 1988 s, 1974 s, 1927 vs, 1908 s, 1864 s, 1848 s. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$ : -0.57 (m, 1H, 7- $\text{H}_{\text{exo}}$ ), 0.67 (m, 1H, 8-H), 1.02 (m, 1H, 7- $\text{H}_{\text{endo}}$ ), 1.65 (m, 1H, 6- $\text{H}_{\text{exo}}$ ), 2.29 (m, 1H, 6- $\text{H}_{\text{endo}}$ ), 2.69 (q, 1H, 9-H,  $J_{9,(8,10,11)} = 8.8 \text{ Hz}$ ), 3.00 (m, 1H, 1-H), 3.42 (m, 1H, 5-H), 3.77 (t, 1H, 15-H,  $J_{15,(9,14)} = 8.8 \text{ Hz}$ ), 3.77 (t, 1H, 15-H,  $J_{15,(9,14)} = 8.8 \text{ Hz}$ ), 4.03 (t, 1H, 10-H,  $J_{10,(9,11)} = 8.8 \text{ Hz}$ ), 4.89 (m, 3H, 2-, 4-, 14-H), 5.04 (t, 1H, 11-H,  $J_{11,(10,12)} = 8.8 \text{ Hz}$ ), 6.02 (m, 2H, 12-, 13-H), 6.18 (t, 1H, 3-H,  $J_{3,(2,4)} = 6.7 \text{ Hz}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$ : 19.71 (C-7), 26.92 (C-6), 50.83 (C-8), 51.21 (C-9), 60.69 (C-1), 62.29 (C-19), 62.89 (C-10), 66.72 (C-5), 91.27 (C-4), 92.63 (C-2), 93.66 (C-13), 93.92 (C-12), 98.51 (C-14), 99.35 (C-11), 104.73 (C-3), 210.69 (W-CO).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{MnO}_6\text{W}$  (604.1) Ber. C 41.75 H 2.84  
Gef. C 41.16 H 2.79

$(\text{OC})_3\text{Mn}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Cr}(\text{CO})_3$  (**6a**): **6a** wird wie **4a** aus 200 mg (0.91 mmol)  $(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Mn}(\text{CO})_4$ , 0.21 ml (1.82 mmol) Cyclooctatetraen, 0.29 ml (1.00 mmol) Red-Al und 285 mg (0.91 mmol)  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Cr}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$  dargestellt. Das Produkt ist ein orangefarbenes Pulver; Ausb. 191 mg (45%), Zers.-P. 171°C. — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2014 \text{ cm}^{-1}$  s, 1979 vs, 1946 s, 1931 s, 1920 s, 1895 m, 1864 s. —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ , -20°C):  $\delta$ : 0.96 (m, 1H, 8-H), 1.62 (t, 1H, 9-H,  $J_{9,(8,10,15)} = 8.3 \text{ Hz}$ ), 2.96 (m, 4H, 1-, 5-, 10-, 15-H), 4.19 (m, 2H, 11-, 14-H), 4.55 (t, 1H, 4-H,  $J_{4,(3,5)} = 8.4 \text{ Hz}$ ), 4.69 (t, 1H, 2-H,  $J_{2,(1,3)} = 8.4 \text{ Hz}$ ), 4.91 (m, 1H, 3-H), 5.06 (m, 1H, 7-H), 5.13 (m, 2H, 12-, 13-H), 5.66 (t, 1H, 6-H,  $J_{6,(5,7)} = 8.4 \text{ Hz}$ ); (100°C):  $\delta$ : 1.15 (m, 1H, 8-H), 1.90 (q, 1H, 9-H,  $J_{9,(8,10,15)} = 8.3 \text{ Hz}$ ), 3.28 (t, 2H, 10-, 15-H,  $J_{10(15),9,11(14)} = 8.3 \text{ Hz}$ ), 4.06 (m, 2H, 1-, 7-H), 4.35 (m, 4H, 2-, 6-, 11-, 14-H), 4.83 (t, 1H, 4-H,  $J_{4,(3,5)} = 8.2 \text{ Hz}$ ), 5.25 (m, 2H, 3-, 5-H), 5.37 (m, 2H, 12-, 13-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.5 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , -20°C):  $\delta$ : 45.02 (C-8), 46.12 (C-9), 61.05 (C-1), 63.32 (C-5), 66.25 (C-15), 67.32 (C-10), 93.40 (C-4), 93.63 (C-2), 98.47 (C-12, -13), 98.57 (C-14), 99.02 (C-11), 101.53 (C-3), 123.93 (C-7), 125.46 (C-6), 232.12 (Cr-CO).

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{CrMnO}_6$  (470.2) Ber. C 53.64 H 3.22  
Gef. C 52.89 H 3.17

$(\text{OC})_3\text{Mn}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3$  (**6b**): **6b** wird wie **4a** aus 200 mg (0.91 mmol)  $(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Mn}(\text{CO})_4$ , 0.21 ml (1.82 mmol) Cyclooctatetraen, 0.29 ml (1.00 mmol) Red-Al und 326 mg (0.91 mmol)  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$  dargestellt. Das Produkt ist ein orangefarbenes Pulver; Ausb. 199 mg (42%), Zers.-P. 165°C. — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2014 \text{ cm}^{-1}$  s, 1988 s, 1974 m, 1944 s, 1931 vs, 1896 s, 1867 s. —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ , -20°C):  $\delta$ : 1.39 (m, 1H, 8-H), 1.82 (q, 1H, 9-H,  $J_{9,(8,10,15)} = 8.3 \text{ Hz}$ ), 3.25 (m, 4H, 1-, 5-, 10-, 15-H), 4.28 (m, 2H, 11-, 14-H), 4.58 (t, 1H, 4-H,  $J_{4,(3,5)} = 8.4 \text{ Hz}$ ), 4.69 (t, 1H, 2-H,  $J_{2,(1,3)} = 8.4 \text{ Hz}$ ), 4.94 (m, 1H, 3-H), 5.05 (m, 1H, 7-H), 5.17 (m, 2H, 12-, 13-H), 5.66 (t, 1H, 6-H,  $J_{6,(5,7)} = 8.4 \text{ Hz}$ ); (100°C):  $\delta$ : 1.60 (m, 1H, 8-H), 2.13 (q, 1H, 9-H,  $J_{9,(8,10,15)} = 8.3 \text{ Hz}$ ), 3.47 (t, 2H, 10-, 15-H,  $J_{10(15),9,11(14)} = 8.3 \text{ Hz}$ ), 4.11 (m, 2H, 1-, 7-H), 4.45 (m, 4H, 2-, 6-, 11-, 14-H), 4.79 (t, 1H, 4-H,  $J_{4,(3,5)} = 8.2 \text{ Hz}$ ), 5.28 (m, 2H, 3-, 5-H), 5.42 (m, 2H, 12-, 13-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.5 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , -20°C):  $\delta$ : 46.87 (C-8), 48.98 (C-9), 61.08 (C-1), 63.39 (C-5), 68.85 (C-15), 69.89 (C-10), 93.50 (C-4), 93.66 (C-2), 97.75 (C-12, -13), 100.10 (C-14), 100.68 (C-11), 101.53 (C-3), 123.96 (C-7), 125.75 (C-6), 220.36 (Mo-CO).

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{MnMoO}_6$  (514.2) Ber. C 49.05 H 2.94  
Gef. C 47.65 H 2.94

$(\text{OC})_3\text{Mn}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8\text{-C}_7\text{H}_7)\text{W}(\text{CO})_3$  (**6c**): **6c** wird wie **4a** aus 200 mg (0.91 mmol)  $(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Mn}(\text{CO})_4$ , 0.21 ml (1.82 mmol) Cyclooctatetraen, 0.29 ml (1.00 mmol) Red-Al und 405 mg (0.91 mmol)  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{W}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$  dargestellt. Das Produkt ist ein rotviolett Pulver; Ausb. 287 mg (52%), Zers.-P. 159°C. — IR (Nujol):

Tab. 1. Kristallographische Daten von **4b** und **6a**<sup>[21]</sup>

	<b>4b</b>	<b>6a</b>
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{MnMoO}_6$	$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{CrMnO}_6$
Molmasse [g/mol]	502.2	470.28
Kristallgröße [mm]	0.04 × 0.08 × 0.7	0.05 × 0.25 × 0.52
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a [pm]	1147.3(3)	1269.2(3)
b [pm]	1381.1(3)	1162.9(3)
c [pm]	1236.6(3)	1334.6(3)
$\beta$ [°]	100.35(2)	102.47(2)
V [nm <sup>3</sup> ]; Z	1.9275(9); 4	1.9234(8); 4
$\rho_{\text{ber}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.731	1.624
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.297	1.216
Diffraktometer	Siemens R3m/V	Siemens R3m/V
Meßtemperatur [°C]	22	20
Meßbereich 2 $\theta$ [°]	5–50	2–45
Scanbreite [°]	1.2	1
hkl-Bereich	-13 ≤ h ≤ 13 0 ≤ k ≤ 16 0 ≤ l ≤ 14	-13 ≤ h ≤ 0 0 ≤ k ≤ 12 -14 ≤ l ≤ 14
Gemessene Reflexe	3840	2838
Symmetrie unabhängige Reflexe	3414	2541
Beobachtete Reflexe	2656 [F > 3 $\sigma$ (F)]	1906 [F > 4 $\sigma$ (F)]
Programme	SHELXTL PLUS 3.43	SHELXTL PLUS 4.11
R	0.0439	0.0381
R <sub>w</sub>	0.0311	0.0373
R <sub>i</sub> <sup>[a]</sup>	0.0257	0.0425
Gewichtung	1/ $\sigma^2$ (F)	1/ $\sigma^2$ (F) + 0.0004(F) <sup>2</sup>
Verfeinerte Parameter	255	262
Extrema der letzten Differenz-Fourier-Synthese		
[e · 10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup> ]	0.81/-0.50	0.34/-0.47
Numerische Absorptionskorrektur		
(min./max. Transmission)	0.87/0.95	—

$$[a] R_g = \{[\sum w(F_o - F_c)^2]/[\sum w(F_o)^2]\}^{1/2}; w = [\sigma^2(F) + g(F)^2]^{-1}.$$

Tab. 2. Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Thermalparameter (× 10<sup>-1</sup>) [pm<sup>2</sup>] von **4b**; U(eq) berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors

	x	y	z	U(eq)
Mo	536(1)	5375(1)	7881(1)	35(1)
Mn	5956(1)	8126(1)	9534(1)	43(1)
C(1)	4776(4)	6849(3)	9018(4)	47(2)
C(2)	5774(5)	6614(4)	9814(5)	58(2)
C(3)	6167(5)	7086(4)	825(5)	58(2)
C(4)	5644(5)	7929(4)	1156(4)	55(2)
C(5)	4584(4)	8282(4)	611(4)	48(2)
C(6)	3531(4)	7629(4)	252(5)	59(2)
C(7)	3540(4)	7087(3)	9173(4)	44(2)
C(8)	2807(4)	6129(3)	9141(4)	40(2)
C(9)	2690(4)	5605(3)	8051(5)	48(2)
C(10)	2083(5)	5941(4)	7061(5)	49(2)
C(11)	1159(5)	6648(4)	6885(4)	49(2)
C(12)	563(5)	7046(3)	7660(4)	46(2)
C(13)	719(4)	6839(3)	8815(4)	40(2)
C(14)	1595(4)	6301(3)	9418(4)	41(2)
C(15)	7116(4)	7857(4)	8779(4)	51(2)
C(16)	6838(5)	9168(5)	89(4)	58(2)
C(17)	5078(5)	8790(4)	8468(5)	57(2)
C(18)	-1141(4)	5334(4)	8073(4)	48(2)
C(19)	36(4)	4560(4)	6570(4)	44(2)
C(20)	834(4)	4220(4)	8819(4)	40(2)
O(1)	7893(3)	7729(3)	8316(3)	72(2)
O(2)	7396(4)	9817(3)	424(3)	91(2)
O(3)	4507(4)	9228(3)	7754(4)	90(2)
O(4)	-2113(3)	5307(3)	8159(3)	77(2)
O(5)	-270(3)	4082(3)	5807(3)	68(2)
O(6)	1040(3)	3551(3)	9372(3)	61(2)

Tab. 3. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter ( $\times 10^{-1}$ ) [ $\text{pm}^2$ ] von **6a**;  $U(\text{eq})$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Mn	-1498(1)	1940(1)	460(1)	32(1)
C(1)	-2945(4)	1753(4)	62(3)	39(2)
O(1)	-3850(3)	1566(3)	-153(3)	59(2)
C(2)	-1553(4)	728(5)	1287(4)	47(2)
O(2)	-1580(3)	-63(4)	1787(3)	80(2)
C(3)	-1116(4)	1133(4)	-542(4)	39(2)
O(3)	-819(3)	671(3)	-1187(3)	63(2)
C(4)	701(4)	3398(4)	-325(3)	36(2)
C(5)	-283(4)	3720(4)	-761(3)	38(2)
C(6)	-1340(4)	3422(4)	-566(4)	40(2)
C(7)	-1756(4)	3725(4)	291(4)	44(2)
C(8)	-1266(4)	3530(4)	1325(4)	41(2)
C(9)	-401(3)	2776(4)	1680(3)	38(2)
C(10)	221(3)	2145(4)	1104(3)	32(2)
C(11)	1042(3)	2569(4)	531(3)	31(2)
C(12)	2007(3)	3086(4)	1347(3)	33(2)
C(13)	2986(4)	3376(4)	929(3)	45(2)
C(14)	3598(4)	2579(5)	530(4)	51(2)
C(15)	3719(4)	1380(5)	774(4)	54(2)
C(16)	3349(4)	804(5)	1520(4)	51(2)
C(17)	2794(4)	1245(4)	2240(4)	44(2)
C(18)	2376(3)	2323(4)	2269(3)	36(2)
Cr	4172(1)	2383(1)	2202(1)	41(1)
C(19)	4132(4)	3713(5)	2961(4)	43(2)
O(4)	4089(3)	4544(3)	3414(3)	61(2)
C(20)	5534(5)	2773(6)	2054(5)	74(3)
O(5)	6400(4)	3042(5)	2042(4)	123(3)
C(21)	4926(5)	1559(5)	3302(5)	60(2)
O(6)	5453(4)	1020(4)	3949(3)	89(2)

$\tilde{\nu} = 2017 \text{ cm}^{-1}$  s, 1971 s, 1942 vs, 1931 s, 1893 s, 1879 s, 1863 m. —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $[\text{D}_8]$ Toluol,  $-20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.33$  (m, 1H, 8-H), 1.83 (q, 1H, 9-H,  $J_{9,(8,10,15)} = 8.3$  Hz), 3.19 (m, 4H, 5-, 15-, 1-, 10-H), 4.13 (m, 2H, 11-, 14-H), 4.57 (t, 1H, 4-H,  $J_{4,(3,5)} = 8.4$  Hz), 4.69 (t, 1H, 2-H,  $J_{2,(1,3)} = 8.4$  Hz), 5.03 (m, 1H, 3-H), 5.05 (m, 1H, 7-H), 5.10 (m, 2H, 12-, 13-H), 5.69 (t, 1H, 6-H,  $J_{6,(5,7)} = 8.4$  Hz); ( $100^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.57$  (m, 1H, 8-H), 2.28 (q, 1H, 9-H,  $J_{9,(8,10,15)} = 8.3$  Hz), 3.51 (t, 2H, 10-, 15-H,  $J_{10,(15),9,11(14)} = 8.3$  Hz), 4.17 (m, 2H, 1-, 7-H), 4.44 (m, 4H, 2-, 6-, 11-, 14-H), 4.83 (t, 1H, 4-H,  $J_{4,(3,5)} = 8.2$  Hz), 5.33 (m, 2H, 3-, 5-H), 5.40 (m, 2H, 12-, 13-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.5 MHz,  $[\text{D}_8]$ Toluol,  $-20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 49.76$  (C-8), 49.99 (C-9), 59.55 (C-1), 61.01 (C-5), 61.24 (C-15), 62.73 (C-10), 93.17 (C-12, -13), 93.23 (C-2), 93.36 (C-4), 97.46 (C-14), 97.95 (C-11), 101.17 (C-3), 125.42 (C-7), 128.15 (C-6).

$\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{MnO}_6\text{W}$  (602.1) Ber. C 41.89 H 2.51  
Gef. C 41.97 H 2.57

Röntgenstrukturanalysen von **4b** und **6a**: Kristallographische Daten finden sich in Tab. 1, Atomparameter in Tab. 2, 3.

\* Herrn Professor Anton Meller zum 60. Geburtstag gewidmet.  
[1] XXIV. Mitteilung: B. Niemer, T. Weidmann, W. Beck, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

- [2] Röntgenstrukturanalysen.  
[3] R. C. Bush, R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 323, C25–C28.  
[4] B. Niemer, M. Steimann, W. Beck, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1767–1769; W. Beck, B. Niemer, J. Breimair, J. Heidrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 372, 79–83.  
[5] R. L. Thompson, S. J. Geib, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8961–8963.  
[6] M. V. Gaudet, A. W. Hanson, P. S. White, M. J. Zaworotko, *Organometallics*, **1989**, 8, 286–293.  
[7] H. Maltz, B. A. Kelly, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1390–1391.  
[8] M. Airoidi, G. Deganello, G. Dia, P. Saccone, J. Takats, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, 41, 171–178.  
[9] B. Olgemöller, W. Beck, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 867–876; R. E. Lehmann, T. M. Bockmann, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 458–459; R. E. Lehmann, J. K. Kochi, *Organometallics* **1991**, 10, 190–202; B. Niemer, J. Breimair, B. Wagner, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1989**, 124, 2227–2236.  
[10] H.-J. Müller, U. Nagel, M. Steimann, W. Beck, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1387–1393.  
[11] J. Breimair, T. Weidmann, B. Wagner, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2431–2434.  
[12] M. Brookhart, S. K. Noh, F. J. Timmers, Y. H. Hong, *Organometallics* **1988**, 7, 2458–2465.  
[13] P. L. Pauson, G. H. Smith, J. H. Valentine, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1061–1065.  
[14] M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **1959**, 30, 11–15.  
[15] J. D. Dunitz, P. Pauling, *Helv. Chim. Acta* **1960**, 43, 2188–2197.  
[16] W. R. Mc Clellan, H. H. Hoehn, H. N. Cripps, E. L. Muettterties, B. W. Hawk, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1601–1607.  
[17] J. D. Munro, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3475–3479; R. B. King, M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 785–790.  
[18] H. J. Dauben, R. L. Honnen, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5570–5571.  
[19] R. B. King, A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1837–1846.  
[20] A. C. Cope, C. L. Stevens, F. A. Hochstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 2510–2514.  
[21] Die Kristalle von **4b** und **6a** wurden durch Kühlen einer gesättigten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung auf  $-25^\circ\text{C}$  erhalten. Eine Absorptionskorrektur erschien für **6a** wegen des relativ niedrigen linearen Absorptionskoeffizienten nicht notwendig. Darüber hinaus erbrachte die empirische Absorptionskorrektur mit  $\Psi$ -Scan keine Verbesserungen der Ergebnisse. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56131, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[22/92]

#### CAS-Registry-Nummern

**4a**: 139582-72-2 / **4b**: 139565-23-4 / **4c**: 139565-19-8 / **5a**: 139582-73-3 / **5b**: 139582-74-4 / **5c**: 139565-20-1 / **6a**: 139565-24-5 / **6b**: 139565-21-2 / **6c**: 139565-22-3 /  $(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Mn}(\text{CO})_4$ : 33307-32-3 /  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Cr}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ : 12170-19-3 /  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ : 12170-21-7 /  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{W}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ : 12083-17-9 / Cycloheptatrien: 544-25-2 / 1,3,5-Cyclooctatrien: 1871-52-9 / Cyclooctatetraen: 629-20-9