

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)[☆]

Michael Wieser, Karlheinz Sünkel^[2], Christian Robl^[2] 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^[1]. – 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)[☆]

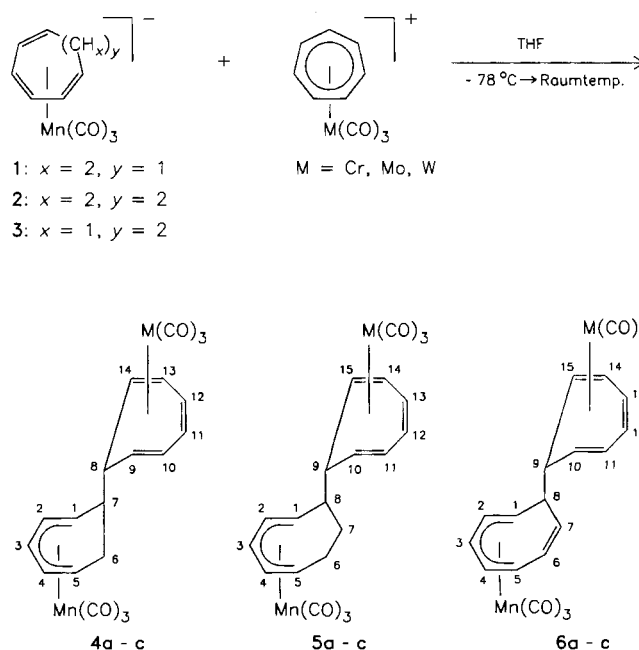
The addition of the anionic complexes $[(\eta^4-C_7H_8)Mn(CO)_3]^-$, $[(\eta^4-C_8H_{10})Mn(CO)_3]^-$ and $[(\eta^4-C_8H_8)Mn(CO)_3]^-$ to the cations $[(\eta^7-C_7H_7)M(CO)_3]^+$ (M = Cr, Mo, W) gives the hydrocarbon-bridged complexes $(OC)_3Mn(\mu-\eta^5:\eta^6-C_7H_8 - C_7H_7)M(CO)_3$,

$(OC)_3Mn(\mu-\eta^5:\eta^6-C_8H_{10} - C_7H_7)M(CO)_3$, 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.^[3] und in unserem Arbeitskreis^[1,4] zur Synthese von heterometallischen, Kohlenwasserstoff-verbrückten Komplexen eingesetzt. Durch Reduktion von $[(\eta^6-C_6H_6)Mn(CO)_3]^+$ konnten Cooper et al.^[5] 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^[6]. Die Reaktion des schon länger bekannten Anions $[(\eta^3-C_7H_7)Fe(CO)_3]^-$ ^[7] mit $[(\eta^7-C_7H_7)M(CO)_3]^+$ (M = Cr, Mo, W) führt unter C – C-Kupplung zu heterometallischen Dicycloheptatrien-Komplexen^[8]. Ähnliche Verbindungen werden durch Elektronen-Transfer zwischen kationischen Carbonyl-Komplexen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und anionischen Carbonylmetallaten erhalten^[9,10]. C – C-Kupplung fanden wir auch bei der Reaktion von anionischen Fischer-Carben-Komplexen $[(OC)_5M=C(OMe)CH_2]^-$ (M = Cr, W) mit $[(C_2H_4)Re(CO)_5]^+$ und $[(\eta^7-C_7H_7)M(CO)_3]^+$ (M = Cr, Mo)^[11].

Im Zuge unserer Arbeiten über Kohlenwasserstoff-verbrückte Komplexe setzten wir als Ausgangsverbindungen die von Brookhart et al.^[12] 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 $(\eta^3$ -Methallyl) $Mn(CO)_4$ mit 1,3,5-Cyclooctatrien in Gegenwart von $[Bis(2-methoxyethoxy)AlH_2]Na$ (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 ^1H -Shift-korrelierten und ^1H - ^{13}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 ^1H -NMR-Spektren unterschiedliche Verschiebungen. Entsprechendes beobachtet man in den ^{13}C -NMR-Spektren. Die Verbindungen **6a–c** zeigen wie die durch Methylierung von **3** erhaltenen Verbindungen^[12] fluktuierendes Verhalten. Deshalb fallen in den Hochtemperatur- ^1H -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}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}C -NMR-Spektren der Ver-

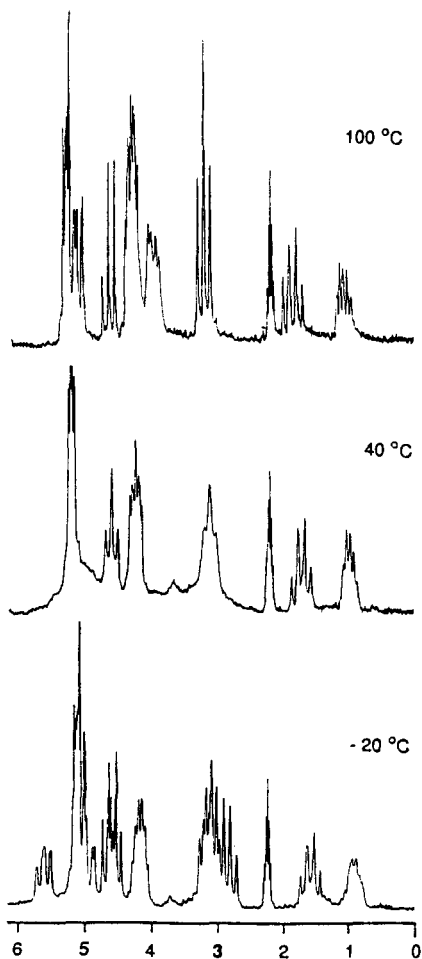


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren von **6a** bei verschiedenen Temperaturen (90 MHz, δ -Skala, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$)

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^[12] 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^[13] der ^1H -NMR-Signale von 8-H bei **4a–c** bzw. 9-H bei **5a–c** und **6a–c** und die gefundenen Kopplungskonstanten^[13,14] 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

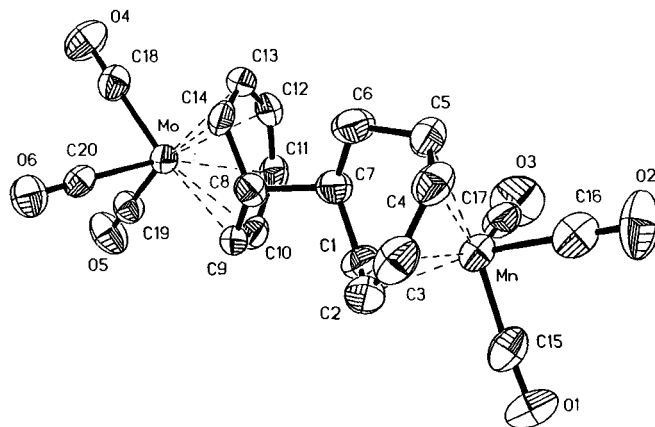


Abb. 2. Molekülstruktur von **4b** im Kristall (ohne H-Atome); die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel $[\circ]$: Mo–C9 246.3(5), Mo–C10 233.2(6), Mo–C11 233.2(5), Mn–C1 224.4(5), Mn–C2 213.3(5), Mn–C3 212.8(6), C1–C2 140.7(7), 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)

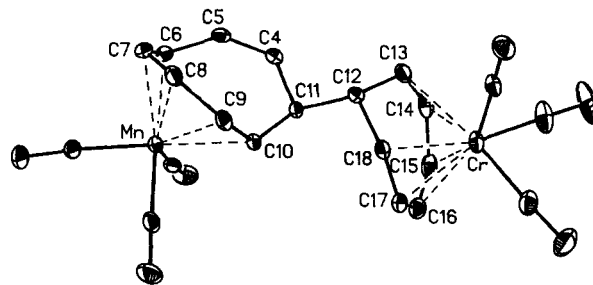


Abb. 3. Molekülstruktur von **6a** im Kristall (ohne H-Atome); die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel $[\circ]$: Cr–C13 231.9(5), Cr–C14 220.4(5), Cr–C15 220.3(6), Mn–C6 223.7(5), Mn–C7 210.7(5), Mn–C8 216.7(5), C4–C5 131.4(6), 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)^[10,15] 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 sp²-C-Bindungsabstände. Bei (OC)₅Re(μ-η¹:η⁵-C₇H₈)Mn(CO)₃ ist dieser leicht verkürzte Bindungsabstand zwischen C1 und C2 zu beobachten^[3]. Außerdem ist der Abstand C1–C7 bzw. C5–C6 in **4b** etwa gleich, während bei der an „Re(CO)₅“ gebundenen Cycloheptadienyl-Einheit ein Unterschied von ca. 6 pm gefunden wird. Die Struktur des (OC)₃Mn(η⁵-C₈H₉R)-Fragmentes in **6a** ähnelt erwartungsgemäß sehr stark der von (OC)₃Mn(μ-η¹:η⁵-C₇H₈–CH₃)^[12].

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)₃Mn(μ-η⁵:η⁶-C₇H₈–C₇H₇)Cr(CO)₃ (**4a**): Zu einer Lösung von 200 mg (0.91 mmol) (η³-C₄H₇)Mn(CO)₄^[16] 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)AlH₂]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) [(η⁷-C₇H₇)Cr(CO)₃]BF₄^[17] 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 orangefarbene Fraktion wird von einer zweiten braunen Fraktion abgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man ein orangefarbenes Pulver, das aus Ether umkristallisiert und mit Pentan gewaschen wird; Ausb. 189 mg (45%), Zers.-P. 119°C. – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2011 cm⁻¹ vs, 1975 s, 1939 vs, 1920 sh, 1910 s, 1876 s. – ¹H-NMR (90 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.59 (m, 1H, 6-H_{exo}), 1.37 (m, 1H, 7-H), 1.79 (m, 1H, 6-H_{endo}), 2.27 (q, 1H, 8-H, J_{8(7,9,14)} = 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_{3(2,4)} = 6.2 Hz), 6.06 (m, 2H, 11-, 12-H). – ¹³C-NMR (22.5 MHz, CD₂Cl₂): 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).

C₂₀H₁₅CrMnO₆ (458.2) Ber. C 52.42 H 3.30
Gef. C 50.19 H 3.50

(OC)₃Mn(μ-η⁵:η⁶-C₇H₈–C₇H₇)Mo(CO)₃ (**4b**): **4b** wird wie **4a** aus 200 mg (0.91 mmol) (η³-C₄H₇)Mn(CO)₄, 0.19 ml (1.82 mmol) Cycloheptatrien, 0.29 ml (1.00 mmol) Red-Al und 326 mg (0.91 mmol) [(η⁷-C₇H₇)Mo(CO)₃]BF₄^[18] dargestellt. Das Produkt ist ein rot oranges Pulver; Ausb. 202 mg (44%), Zers.-P. 131°C. – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2011 cm⁻¹ vs, 1980 s, 1938 vs, 1923 sh, 1910 s, 1877 s. – ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.56 (m, 1H, 6-H_{exo}), 1.80 (m, 2H, 6-H_{endo}, 7-H), 2.37 (q, 1H, 8-H, J_{8(7,9,14)} = 8.3 Hz), 3.52 (m, 1H, 5-H), 3.69 (m, 2H, 1-, 9-H), 3.93 (dd, 1H, 14-H, J_{14,8} = 8.3 Hz, J_{14,13} = 9.3 Hz), 4.86 (m, 2H, 10-, 2-H), 5.05 (dd, 1H, 13-H, J_{13,14} = 9.3 Hz, J_{13,12} = 8.2 Hz), 5.25 (dd, 1H, 4-H, J_{4,3} = 6.2 Hz, J_{4,5} = 11 Hz), 5.82 (t, 1H, 3-H, J_{3,2} = 6.2 Hz, J_{3,4} = 6.2 Hz), 6.06 (m, 2H,

11-, 12-H). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CD₂Cl₂): 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).

C₂₀H₁₅MnMoO₆ (502.1) Ber. C 47.48 H 2.98
Gef. C 46.08 H 3.29

(OC)₃Mn(μ-η⁵:η⁶-C₇H₈–C₇H₇)W(CO)₃ (**4c**): **4c** wird wie **4a** aus 200 mg (0.91 mmol) (η³-C₄H₇)Mn(CO)₄, 0.19 ml (1.82 mmol) Cycloheptatrien, 0.29 ml (1.00 mmol) Red-Al und 405 mg (0.91 mmol) [(η⁷-C₇H₇)W(CO)₃]BF₄^[19] dargestellt. Das Produkt ist ein rotviolett Pulver; Ausb. 295 mg (55%), Zers.-P. 145°C. – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2011 cm⁻¹ vs, 1978 s, 1937 vs, 1920 sh, 1908 s, 1869 vs. – ¹H-NMR (90 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.58 (m, 1H, 6-H_{exo}), 1.81 (m, 2H, 6-H_{endo}, 7-H), 2.50 (q, 1H, 8-H, J_{8(7,9,14)} = 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_{3(2,4)} = 6.2 Hz), 6.06 (m, 2H, 11-, 12-H). – ¹³C-NMR (22.5 MHz, CD₂Cl₂): 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).

C₂₀H₁₅MnO₆W (590.1) Ber. C 40.71 H 2.56
Gef. C 40.11 H 2.61

(OC)₃Mn(μ-η⁵:η⁶-C₈H₁₀–C₇H₇)Cr(CO)₃ (**5a**): **5a** wird wie **4a** aus 200 mg (0.91 mmol) (η³-C₄H₇)Mn(CO)₄, 0.22 ml (1.82 mmol) 1,3,5-Cyclooctatrien^[20], 0.29 ml (1.00 mmol) Red-Al und 285 mg (0.91 mmol) [(η⁷-C₇H₇)Cr(CO)₃]BF₄ dargestellt. Das Produkt ist ein orangefarbenes Pulver; Ausb. 217 mg (50%), Zers.-P. 141°C. – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2015 cm⁻¹ s, 1977 vs, 1934 s, 1915 s, 1894 s, 1871 s. – ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = –0.62 (m, 1H, 7-H_{exo}), 0.22 (m, 1H, 8-H), 0.99 (m, 1H, 7-H_{endo}), 1.55 (m, 1H, 6-H_{exo}), 2.23 (m, 1H, 6-H_{endo}), 2.43 (q, 1H, 9-H, J_{9(8,10,11)} = 8.8 Hz), 3.02 (m, 1H, 1-H), 3.40 (m, 1H, 5-H), 3.60 (t, 1H, 15-H, J_{15(9,14)} = 8.8 Hz), 3.86 (t, 1H, 10-H, J_{10(9,11)} = 8.8 Hz), 4.87 (m, 3H, 2-, 4-, 14-H), 5.01 (t, 1H, 11-H, J_{11(10,12)} = 8.8 Hz), 5.99 (m, 2H, 12-, 13-H), 6.17 (t, 1H, 3-H, J_{3(2,4)} = 6.6 Hz). – ¹³C-NMR (22.5 MHz, CD₂Cl₂): 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).

C₂₁H₁₇CrMnO₆ (472.2) Ber. C 53.41 H 3.63
Gef. C 53.07 H 3.66

(OC)₃Mn(μ-η⁵:η⁶-C₈H₁₀–C₇H₇)Mo(CO)₃ (**5b**): **5b** wird wie **4a** aus 200 mg (0.91 mmol) (η³-C₄H₇)Mn(CO)₄, 0.22 ml (1.82 mmol) 1,3,5-Cyclooctatrien, 0.29 ml (1.00 mmol) Red-Al und 326 mg (0.91 mmol) [(η⁷-C₇H₇)Mo(CO)₃]BF₄ dargestellt. Das Produkt ist ein orangefarbenes Pulver; Ausb. 204 mg (44%), Zers.-P. 152°C. – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2009 cm⁻¹ vs, 1994 s, 1976 s, 1930 vs, 1912 m, 1872 s, 1856 s. – ¹H-NMR (90 MHz, CD₂Cl₂): δ = –0.58 (m, 1H, 7-H_{exo}), 0.69 (m, 1H, 8-H), 0.90 (m, 1H, 7-H_{endo}), 1.65 (m, 1H, 6-H_{exo}), 2.28 (m, 1H, 6-H_{endo}), 2.61 (q, 1H, 9-H, J_{9(8,10,11)} = 8.8 Hz), 3.01 (m, 1H, 1-H), 3.41 (m, 1H, 5-H), 3.82 (t, 1H, 15-H, J_{15(9,14)} = 8.8 Hz), 4.05 (t, 1H, 10-H, J_{10(9,11)} = 8.8 Hz), 4.91 (m, 3H, 2-, 4-, 14-H), 5.11 (t, 1H, 11-H, J_{11(10,12)} = 8.8 Hz), 6.06 (m, 2H, 12-, 13-H), 6.18 (t, 1H, 3-H, J_{3(2,4)} = 6.7 Hz). – ¹³C-NMR (22.5 MHz, CD₂Cl₂): 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).

C₂₁H₁₇MnMoO₆ (516.2) Ber. C 48.86 H 3.32
Gef. C 47.97 H 3.31

(OC)₃Mn(μ-η⁵:η⁶-C₈H₁₀–C₇H₇)W(CO)₃ (**5c**): **5c** wird wie **4a** aus 200 mg (0.91 mmol) (η³-C₄H₇)Mn(CO)₄, 0.22 ml (1.82 mmol) 1,3,5-Cyclooctatrien, 0.29 ml (1.00 mmol) Red-Al und 405 mg (0.91 mmol) [(η⁷-C₇H₇)W(CO)₃]BF₄ 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. – ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ : –0.57 (m, 1H, 7-H_{exo}), 0.67 (m, 1H, 8-H), 1.02 (m, 1H, 7-H_{endo}), 1.65 (m, 1H, 6-H_{exo}), 2.29 (m, 1H, 6-H_{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, $J_{3,(2,4)} = 6.7 \text{ Hz}$). – ¹³C-NMR (22.5 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 19.71$ (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).

C₂₁H₁₇MnO₆W (604.1) Ber. C 41.75 H 2.84
Gef. C 41.16 H 2.79

(OC)₃Mn(μ-η⁵:η⁶-C₈H₈-C₇H₇)Cr(CO)₃ (**6a**): **6a** wird wie **4a** aus 200 mg (0.91 mmol) (η³-C₄H₇)Mn(CO)₄, 0.21 ml (1.82 mmol) Cyclooctatetraen, 0.29 ml (1.00 mmol) Red-Al und 285 mg (0.91 mmol) [(η⁷-C₇H₇)Cr(CO)₃]BF₄ 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. – ¹H-NMR (90 MHz, [D₈]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). – ¹³C-NMR (22.5 MHz, CH₂Cl₂, –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).

C₂₁H₁₅CrMnO₆ (470.2) Ber. C 53.64 H 3.22
Gef. C 52.89 H 3.17

(OC)₃Mn(μ-η⁵:η⁶-C₈H₈-C₇H₇)Mo(CO)₃ (**6b**): **6b** wird wie **4a** aus 200 mg (0.91 mmol) (η³-C₄H₇)Mn(CO)₄, 0.21 ml (1.82 mmol) Cyclooctatetraen, 0.29 ml (1.00 mmol) Red-Al und 326 mg (0.91 mmol) [(η⁷-C₇H₇)Mo(CO)₃]BF₄ 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. – ¹H-NMR (90 MHz, [D₈]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). – ¹³C-NMR (22.5 MHz, CH₂Cl₂, –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).

C₂₁H₁₅MnMoO₆ (514.2) Ber. C 49.05 H 2.94
Gef. C 47.65 H 2.94

(OC)₃Mn(μ-η⁵:η⁶-C₈H₈-C₇H₇)W(CO)₃ (**6c**): **6c** wird wie **4a** aus 200 mg (0.91 mmol) (η³-C₄H₇)Mn(CO)₄, 0.21 ml (1.82 mmol) Cyclooctatetraen, 0.29 ml (1.00 mmol) Red-Al und 405 mg (0.91 mmol) [(η⁷-C₇H₇)W(CO)₃]BF₄ 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**^[21]

	4b	6a
Summenformel	C ₂₀ H ₁₅ MnMoO ₆	C ₂₁ H ₁₅ 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)
β [°]	100.35(2)	102.47(2)
V [nm ³]; Z	1.9275(9); 4	1.9234(8); 4
ρ _{ber.} [g/cm ³]	1.731	1.624
μ [mm ⁻¹]	1.297	1.216
Diffraktometer	Siemens R3m/V	Siemens R3m/V
Meßtemperatur [°C]	22	20
Meßbereich 2θ [°]	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 > 3σ(F)]	1906 [F > 4σ(F)]
Programme	SHELXTL PLUS 3.43	SHELXTL PLUS 4.11
R	0.0439	0.0381
R _w	0.0311	0.0373
R _g ^[a]	0.0257	0.0425
Gewichtung	1/σ ² (F)	1/σ ² (F) + 0.0004(F) ²
Verfeinerte Parameter	255	262
Extrema der letzten Differenz-Fourier-Synthese [e · 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	0.81/–0.50	0.34/–0.47
Numerische Absorptionskorrektur (min./max. Transmission)	0.87/0.95	–

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

Tab. 2. Atomkoordinaten (× 10⁴) und äquivalente isotrope Thermalparameter (× 10⁻¹) [pm²] von **4b**; U(eq) berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-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 ($\times 10^{-1}$) [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, [D_8]Toluol, -20°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°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, [D_8]Toluol, -20°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).

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{MnO}_6\text{W}$ (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. Airoldi, 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. McClellan, H. H. Hoehn, H. N. Cripps, E. L. Muettterties, B. W. Howk, *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 CH_2Cl_2 -Lösung auf -25°C erhalten. Eine Absorptionskorrektur erschien für **6a** wegen des relativ niedrigen linearen Absorptionskoeffizienten nicht notwendig. Darüber hinaus erbrachte die empirische Absorptionskorrektur mit Ψ -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 / [$(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Cr}(\text{CO})_3$] BF_4 : 12170-19-3 / [$(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3$] BF_4 : 12170-21-7 / [$(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{W}(\text{CO})_3$] BF_4 : 12083-17-9 / Cycloheptatrien: 544-25-2 / 1,3,5-Cyclooctatrien: 1871-52-9 / Cyclooctatetraen: 629-20-9