

Kohlenwasserstoffverbrückte Komplexe, XXVII^[1]

C–C-Kupplung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in anionischen und kationischen Komplexen. Addition der Anionen von μ -(Diphenylmethan)-, μ -Fluoren- und μ -(9,10-Dihydroanthracen)-bis(tricarbonylchrom) an koordinierte Olefin-, Benzol-, Cyclohexadienyl-, Cycloheptadienyl- und Cycloheptatrienyl-Liganden[☆]

Michael Wieser, Konstantin Karaghiosoff und Wolfgang Beck*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

Eingegangen am 25. November 1992

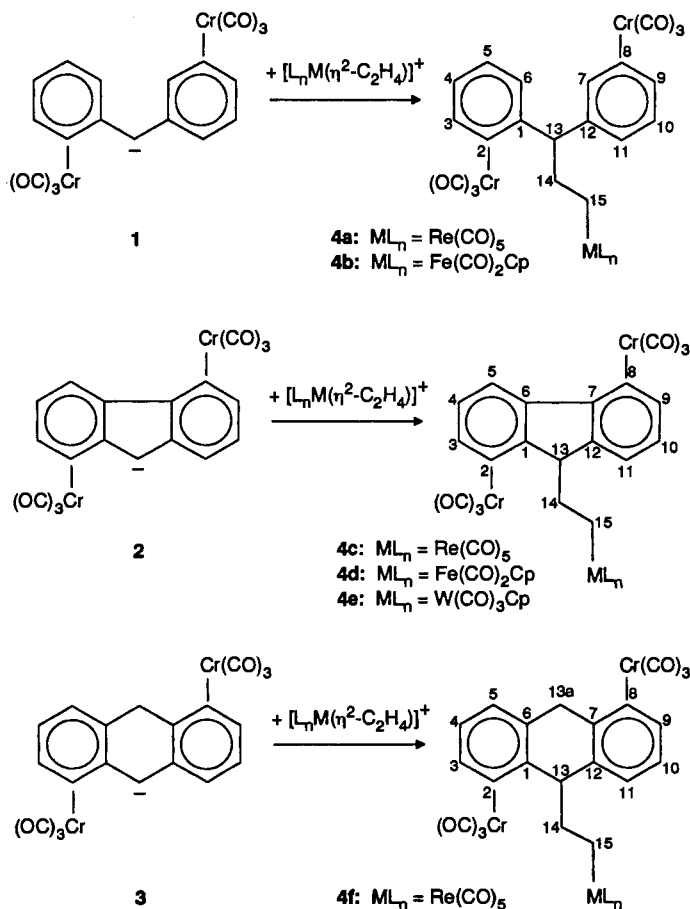
Key Words: Chromium / Molybdenum / Tungsten / Manganese / Rhenium / Iron / Cobalt / Diphenylmethane / Fluorene / 9,10-Dihydroanthracene / Cyclohexadiene / Cyclohexadienyl / Cycloheptadiene / Cycloheptatriene

Hydrocarbon-Bridged Complexes, XXVII^[1]. – C–C Coupling of Unsaturated Hydrocarbons of Anionic and Cationic Complexes. Addition of Anions from μ -(Diphenylmethane)-, μ -Fluorene-, and μ -(9,10-Dihydroanthracene)-bis(tricarbonylchromium) to Coordinated Olefin, Benzene, Cyclohexadienyl, Cycloheptadienyl, and Cycloheptatrienyl Ligands^{*}

The addition of the anions 1–3 of μ -(diphenylmethane)-, μ -fluorene-, and μ -(9,10-dihydroanthracene)-bis(tricarbonylchromium) to π -bonded hydrocarbons (olefin, benzene, cyclohexadienyl, cycloheptadienyl, and cycloheptatrienyl) in

cationic complexes of manganese, rhenium, iron, chromium, molybdenum, tungsten, and cobalt provides a synthesis of new hydrocarbon-bridged heterometallic complexes 4–10.

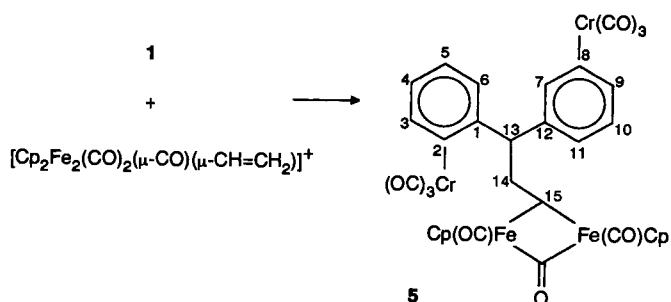
Die Addition von Nucleophilen an π -koordinierte, ungesättigte Kohlenwasserstoffe^[2a] ist eine besonders eingehend untersuchte, sehr nützliche Reaktion in der metallorganischen Chemie und wird zunehmend in der organischen Synthese angewendet^[2b]. Die Regioselektivität der Addition verläuft im allgemeinen nach den Regeln von Davies, Green und Mingos^[2c]. Die Verwendung von Carbonylmetallaten als Nucleophile ermöglicht die Synthese einer Vielzahl von neuen heterometallischen Komplexen mit σ, π -Kohlenwasserstoffbrücken^[3]. Unter C–C-Kupplung addieren sich elektrophile Übergangsmetall-Verbindungen, wie die Anionen von Fischer-Carben-Komplexen^[4a], metallorganische Enolate^[4b] und anionische Eisen- und Mangan-Komplexe^[4c] an π -koordinierte, ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Vor kurzem berichteten wir über die Reaktionen von $[(OC)_3Cr(\eta^6-C_6H_5)]^-$, $[(OC)_3Cr(\text{Inden})]^-$, $[(OC)_3Cr(\text{Benzo}[b]\text{thiophen})]^-$, $[(OC)_3Cr(\text{Diphenylmethan})]^-$ und $[(OC)_3Cr(\text{Fluoren})]^-$ mit $[(OC)_3Mn(\eta^6-C_6H_6)]^+$ und $[(OC)_3M(\eta^7-C_7H_7)]^+$ ($M = Cr, Mo, W$)^[1]. In Fortführung dieser Arbeiten setzten wir die Anionen 1–3 von μ -(Diphenylmethan)-^[5], μ -Fluoren-^[6] und μ -(9,10-Dihydroanthracen)-bis(tricarbonylchrom) als Nucleophile ein. Jaouen untersuchte die Reaktivität von 1^[5]. Mit D_2O als Elektrophil erhält man nahezu quantitativ den in α -Position deuterierten Ausgangskomplex. Mit Methyljodid werden teilweise und mit Benzoylchlorid ausschließlich beide α -H-Atome ersetzt. μ -[Diphenyl(trimethylsilyl)methan]-bis(tricarbonylchrom) erhält man entweder durch Umsetzung von 1 mit Trimethylsilylchlorid^[7] oder aus Hexacarbonylchrom und Diphenyl(trimethylsilyl)methan^[8].



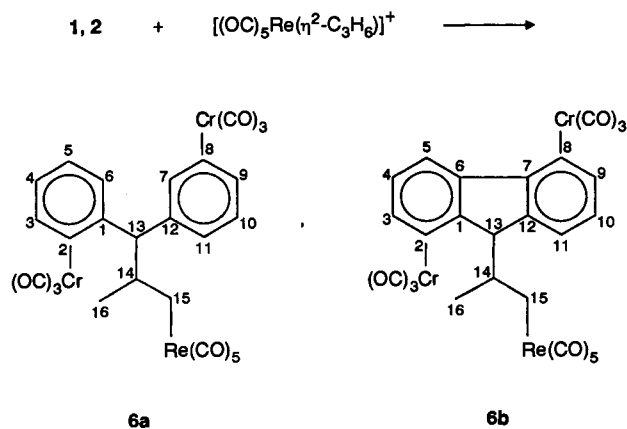
Ergebnisse und Diskussion

Die Deprotonierung von μ -(9,10-Dihydroanthracen)-bis-(tricarbonylchrom) ist unseres Wissens noch nicht beschrieben, läßt sich aber wie bei den Komplexen mit Diphenylmethan und Fluoren mit einem Überschuß KH in THF durchführen. Die Anionen **1**, **2** und **3** addieren sich unter C-C-Kupplung an kationische, ungesättigte, Übergangsmetallkoordinierte Kohlenwasserstoffe; auf diese Weise sind zahlreiche neue Kohlenwasserstoff-verbrückte dreikernige Komplexe zugänglich. Durch Umsetzung mit kationischen Ethylen-Komplexen von Rhenium, Eisen und Wolfram werden die Verbindungen **4a–f** erhalten.

In $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\sigma,\pi\text{-CH=CH}_2)]^{+9]}$ bildet der Vinyl-Ligand eine σ - π -Brücke zwischen zwei Fe-Atomen. Durch die Addition von Nucleophilen lassen sich alkydenverbrückte Diisenkomplexe darstellen^[9,10]. Mit **1** reagiert $(\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\sigma,\pi\text{-CH=CH}_2))^{+9]}$ zu dem vierkernigen Komplex **5**.

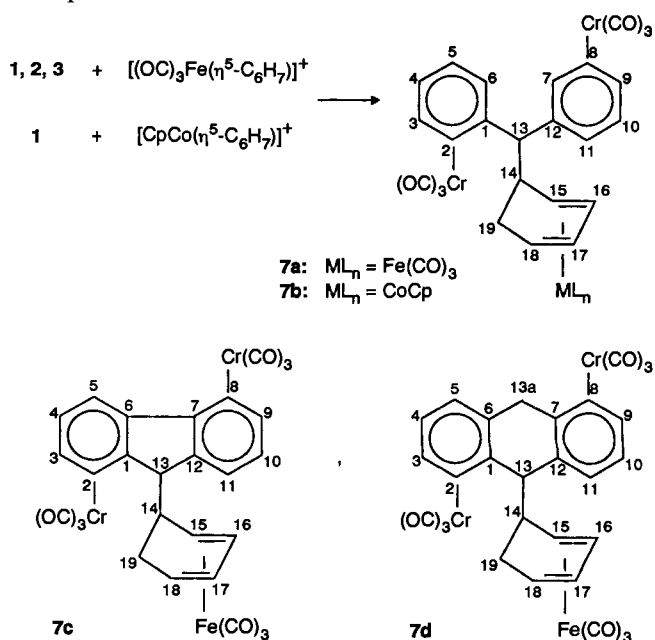


Die Regioselektivität der Reaktion von Nucleophilen mit $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{CH}_2=\text{CHMe})]^{+11]}$ wurde von Rosenblum et al.^[11] untersucht. Durch die Addition eines Nucleophils an das sekundäre C-Atom des Propenliganden entsteht das thermodynamisch stabilere Produkt. Da bei Umsetzungen von **1**, **2** und **3** mit $[(\text{OC})_2\text{CpFe}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHMe})]^{+11]}$ keine reinen Verbindungen isoliert werden konnten, setzten wir den Rhenium-Komplex $[(\text{OC})_5\text{Re}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHMe})]^{+11]}$ ein. Durch Addition dieses Kations an **1** und **2** sind die Verbindungen **6a**, **b** zugänglich.

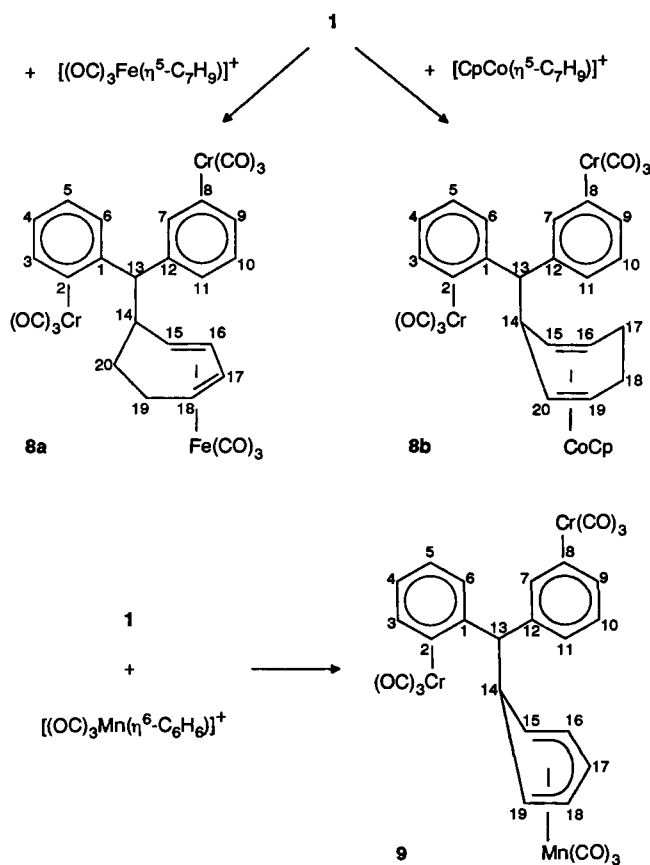


Ebenso lassen sich die Nucleophile **1**, **2** und **3** an das terminale Kohlenstoff-Atom^[2c] des Cyclohexadienylliganden von $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]^{+12]}$ addieren. Analog verläuft die

Addition von **1** an $[\text{CpCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]^{+12]}$. Dabei entstehen die Komplexe **7a–d**.



Mit $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]^{+12]}$ reagieren organische Nucleophile unter Bildung von η^4 - und $(\eta^1\text{-}\eta^3\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexen^[12]. Die Konkurrenz aus Ladungs- und Orbitalkontrolle ist die Ursache für das Auftreten von zwei unterschiedlichen Produkten. Das Anion **1** reagiert wie andere weiche Nucleophile^[12,13] am terminalen Kohlenstoff-Atom der Cy-



cloheptadienyl-Einheit von $[(OC)_3Fe(\eta^5-C_7H_9)]^+$ zu **8a**. Ebenso läßt sich $[CpCo(\eta^5-C_7H_9)]^+$ mit **1** zu **8b** umsetzen. Allerdings greift **1** nicht am terminalen Kohlenstoff-Atom, sondern wie das Hydrid-Ion^[14] an der 3-Position des η^5 -gebundenen Cycloheptadienyl-Liganden an. Dieselbe Regioselektivität wird auch bei den Umsetzungen von $[(\eta^4-C_6H_8)(OC)Fe(\eta^5-C_7H_9)]^+$ mit $NaBH_4$ und $NaCN$ ^[15] und von $[(OC)_3Mo(\eta^5-C_7H_9)]^+$ mit PPh_3 beobachtet^[16].

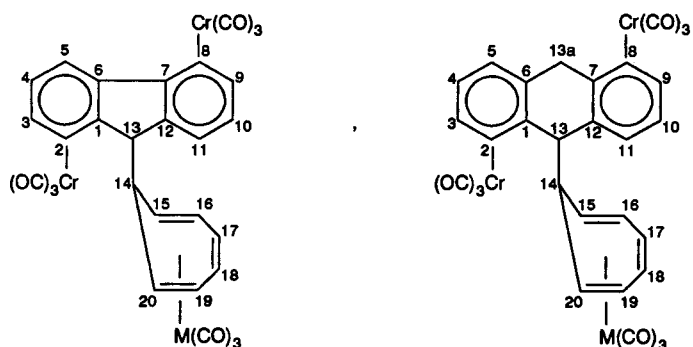
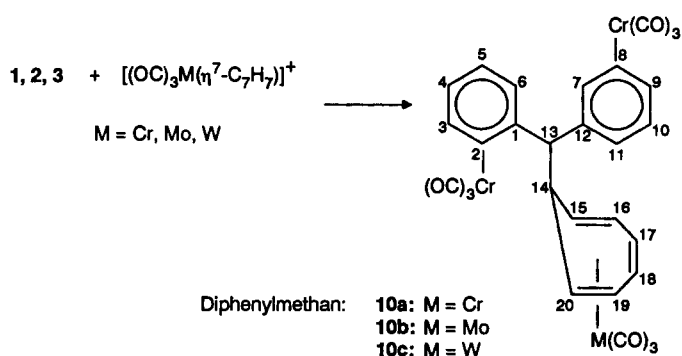
1 läßt sich auch an π -koordiniertes Benzol in $[(OC)_3Mn(\eta^6-C_6H_6)]^+$ addieren, wobei die Verbindung **9** entsteht. Schließlich setzen sich **1**, **2** und **3** mit kationischen Tropyliumkomplexen $[(OC)_3M(\eta^7-C_7H_7)]^+$ ($M = Cr, Mo, W$) zu den Verbindungen **10a–i** um.

Radikalkomplexe die homometallischen Dimere entstehen können^[19].

Spektroskopische Daten

In den *IR-Spektren* der Verbindungen **4a, c, f** und **6a, b** sind die Bandenmuster für die $Re(CO)_5$ - und $Cr(CO)_3$ -Gruppen charakteristisch, während man bei **4b, d, e** zahlreiche sich überlagernde Absorptionen der $FeCp(CO)_2$ - bzw. $WCp(CO)_3$ und der $Cr(CO)_3$ -Einheiten findet. Bei **5** ist die Bande bei 1788 cm^{-1} für die CO-Brücke neben den übereinanderliegenden Absorptionen für die $Fe(CO)$ - und die $Cr(CO)_3$ -Gruppen zu erkennen. Auch in den Komplexen **7–10** überlagern sich die für die jeweiligen Metalltricarbylfragmente typischen νCO -Banden.

Zur Zuordnung der 1H - und ^{13}C -NMR-Daten wurden von **7c, 8b** und **10a, d** und **g** 1H -Shift-korrelierte 2D-NMR-Spektren und zusätzlich von **10a** und **d** 1H - ^{13}C -Shift-korrelierte 2D-NMR-Spektren aufgenommen. Die NMR-Daten der übrigen Verbindungen können analog interpretiert werden. Dabei fällt auf, daß bei **4c–f** und **10d–i** die 1H - und ^{13}C -NMR-Signale der beiden aromatischen Systeme im Fluoren bzw. 9,10-Dihydroanthracen getrennt zu beobachten sind. Dies deutet darauf hin, daß hier, im Gegensatz zu den Verbindungen **4a, b** und **10a–c** mit Diphenylmethan-Frag-



Das nur am Cycloheptatrienfragment mit einer Chromtricarbylgruppe substituierte und das freie Kohlenwasserstoff-Gerüst von **10a** wurde von Lewis et al.^[17] beschrieben. Fluorenylcycloheptatrien, die Kohlenwasserstoffbrücke von **10d–e**, kann aus dem Anion von Fluoren und Tropyliumbromid dargestellt werden^[18].

Bei den oben aufgeführten Reaktionen entstanden in keinem Fall Redoxprodukte wie $Re_2(CO)_{10}$, $[(OC)_2CpFe]_2$, $[(OC)_3CpW]_2$, $[(OC)_3Fe(\eta^4-C_6H_7)]_2$ ^[19], $[CpCo(\eta^4-C_6H_7)]_2$, $[(OC)_3Fe(\eta^4-C_7H_9)]_2$ ^[3], $[CpCo(\eta^4-C_7H_9)]_2$ ^[20], $[(OC)_3Mn(\eta^5-C_6H_6)]_2$ ^[21] oder $[(OC)_3M(\eta^6-C_7H_7)]_2$ ($M = Cr, Mo, W$)^[22]. Es liegt daher kein Hinweis auf einen Elektronentransfer zwischen Anion und Kation vor, wobei über die entsprechenden

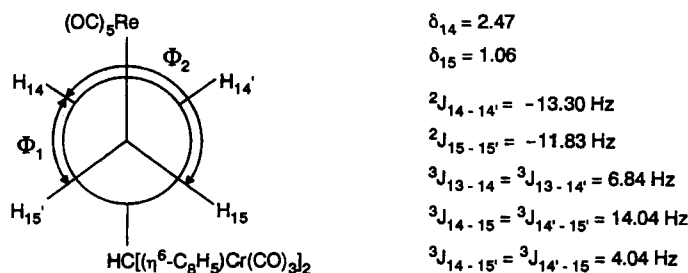
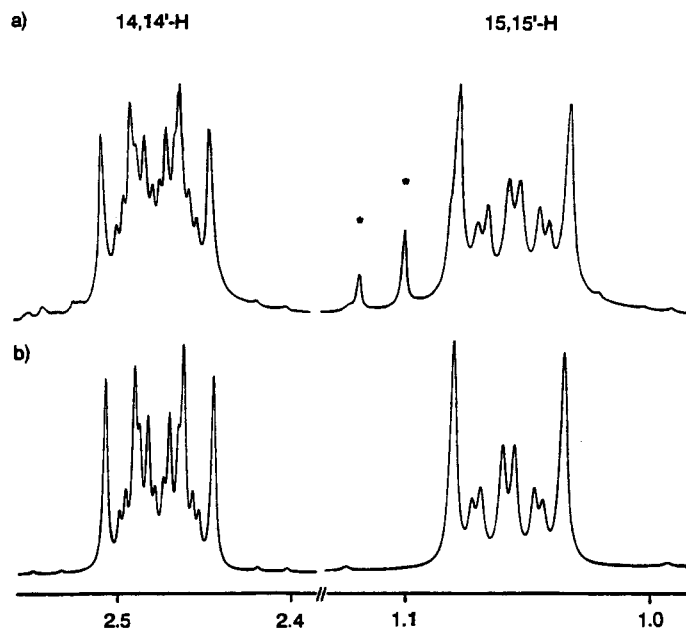


Abb. 1. Gemessenes (a) und simuliertes (b) 1H -NMR-Spektrum von **4a**, δ -Skala (400 MHz, $[D_6]Aceton$, *Ether)

ment, die freie Drehbarkeit um die Bindung C-13–C-14 in Lösung eingeschränkt ist. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4a–f** findet man für 13-H ein Triplett, während bei **6–10** ein Dublett zu beobachten ist. Dies ist ein eindeutiger Hinweis auf eine Addition der Nucleophile **1–3** an die Kohlenwasserstoff-Liganden der kationischen Übergangsmetall-Komplexe.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4f**, **7d** und **10g–i** beobachtet man die Signale für 13a-H und 13a'-H bei unterschiedlichen Verschiebungen und die Kopplungen $^2J_{13a,13a'} = 17.1$ Hz bei **4f** und **10g–i** bzw. $^2J_{13a,13a'} = 17.2$ Hz bei **7d**, da wegen der Substitution eines Wasserstoff-Atoms an C-13 ein chirales Zentrum im 9,10-Dihydroanthracen-Fragment vorhanden ist und so 13a-H und 13a'-H diastereotop sind. Bei **5** bildet das Signal von 13-H mit den beiden 14-H-Atomen ein Multiplett. Bei **5** ergibt das Signal von 13-H mit den beiden 14-H-Atomen ein Multiplett.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4a** wird ein charakteristisches AA'MM'X-System beobachtet (Abb. 1). Die Kopplungskonstanten wurden durch Spektrensimulation ermittelt.

Aus dem großen Wert für $^3J_{14,15} = ^3J_{14,15'} = 14.04$ Hz folgt in Zusammenhang mit der Karplus-Kurve^[23], daß der Diederwinkel etwa 180° beträgt. Dann muß Φ_1 etwa 60° sein, was durch den Wert $^3J_{14,15'} = ^3J_{14,15} = 4.04$ Hz bestätigt wird. **4a** liegt somit, wie auch ähnliche Verbindungen des Typs „M-CH₂-CH₂-M“^[24,25] in einer gestaffelten Antikonformation vor. Dies entspricht wegen der sterisch anspruchsvollen Substituenten am Ethanfragment der Erwartung. Die Zuordnung der Signale in den NMR-Spektren von **5** erfolgt durch den Vergleich mit bekannten Daten^[9]. Für 15-H am Alkylden-Kohlenstoffatom ist das stark tieffeldverschobene Signal bei $\delta = 11.66$ charakteristisch. Die Verbindung **6a** zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für 13-H ein Dublett. Dies belegt den Angriff des Nucleophils **1** am methylsubstituierten Kohlenstoffatom des Propenliganden. Für 15-H und 15-H' findet man in **6** zwei unterschiedliche Signale bei $\delta = 1.67$ und 0.77 . Die Kopplungskonstante beträgt $^2J_{15,15'} = -12.2$ Hz, da aufgrund des chiralen Zentrums an C-14, 15-H und 15-H' diastereotop sind.

Die Zuordnung der Signale des Cyclohexadienfragments im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7c** gelang durch die Aufnahme eines $^1\text{H-Shift}$ -korrelierten 2D-NMR-Spektrums. Die entsprechenden Signale von **7a**, **b** und **d** wurden analog zugeordnet. Die Interpretation der NMR-spektroskopischen Daten von **8a** und **9** gelingt durch den Vergleich mit den Spektren der Verbindungen $[(\mu-\eta^1:\eta^4\text{-C}_7\text{H}_9\text{R})\text{Fe}(\text{CO})_3]^{[12,13]}$ und $[(\text{OC})_3\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6)]_2^{[20]}$. Die für **8b** vorgeschlagene Struktur wird durch die NMR-Spektren bestätigt. Im Gegensatz zu **8a** ist in **8b** das C-14-Atom nicht stereogen. Dementsprechend sind in den $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren die Verschiebungen der entsprechenden Signale der beiden Phenyl-Cr(CO)₃-Gruppen und der sich gegenüberliegenden H- und C-Atome im 1,4-Cyclohexadienfragment identisch.

Im allgemeinen werden Nucleophile an cyclische Polyene kationischer Übergangsmetall-Komplexe an der dem Metallatom gegenüberliegenden Seite („*exo*“) addiert^[2]. Auch in den Verbindungen **10a–i** sind die $^1\text{H-NMR}$ -spektrosko-

pischen Daten für eine *exo*-Substitution am Cycloheptatrienring typisch. Die chemischen Verschiebungen der Signale für 14-H betragen $\delta = 3.25–3.95$ und die Kopplungskonstanten $^3J_{13,14} = 8.3–10.7$ Hz. Das Signal eines in *exo*-Position stehenden H-Atoms wäre gegenüber einem in *endo*-Position stehenden deutlich hochfeldverschoben. Für $^3J_{13,14}$ wäre bei einem in *exo*-Position stehendem H-Atom ein Wert von etwa 4 Hz zu erwarten^[23,26].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden in Schlenkrohren unter Argon mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Zersetzungspunkte (nicht korrigiert): Schmelzpunktapparat der Fa. Büchi (Typ 5). – IR: Perkin-Elmer-Spektrometer (Modell 841). – $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-NMR}$: Jeol FX 90 Q, Jeol GSX 270 und Jeol EX 400. – Elementaranalysen: Heraeus VT, CHN-O-Rapid. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektrensimulation: QCPE-Programm Nr. 518 (Programmpaket DAISY; G. Hägele, M. Engelhardt, W. Boening).

Die Ausgangskomplexe $[(\text{OC})_3\text{Re}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]\text{BF}_4^{[24]}$, $[(\text{OC})_3\text{CpFe}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6^{[27]}$, $[(\text{OC})_3\text{CpW}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]\text{BF}_4^{[27]}$, $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CH}=\text{CH}_2)]\text{BF}_4^{[9]}$, $[(\text{OC})_3\text{Re}(\eta^2\text{-C}_3\text{H}_5)]\text{BF}_4^{[24]}$, $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]\text{BF}_4^{[28]}$, $[\text{CpCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]\text{PF}_6^{[29]}$, $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]\text{BF}_4^{[30]}$, $[\text{CpCo}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]\text{BF}_4^{[14]}$, $[(\text{OC})_3\text{Mn}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6^{[31]}$, $[(\text{OC})_3\text{M}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{BF}_4$ (M = Cr, Mo, W)^[32] wurden nach Literaturangaben dargestellt.

Anionen **1**, **2** und **3** von μ -(Diphenylmethan)-, μ -(Fluoren)- und μ -(9,10-Dihydroanthracen)-bis(tricarbonylchrom) wurden in Anlehnung an Literaturvorschriften^[5,6] auf folgende Weise erhalten: Eine Lösung von 220 mg μ -(Diphenylmethan)-bis(tricarbonylchrom) bzw. 219 mg μ -Fluoren-bis(tricarbonylchrom) bzw. 226 mg μ -(9,10-Dihydroanthracen)-bis(tricarbonylchrom) (0.5 mmol) in 15 ml THF wird bei Raumtemp. (Diphenylmethan-Komplex) bzw. bei -20°C (Fluoren- und 9,10-Dihydroanthracen-Komplex) mit einem 10–20fachen Überschuß KH versetzt und 2 h bei gleichbleibender Temp. gerührt. Überschüssiges KH wird durch Zentrifugieren abgetrennt und die orangefarbene Lösung von **1** bzw. rote Lösung von **2** und **3** direkt für die weitere Umsetzung verwendet.

Zur Reinigung der Rohprodukte wurde in Abhängigkeit von der Löslichkeit der Verbindungen **4–10** eine der im folgenden beschriebenen Methoden angewendet.

Methode A: Es wird so lange mit je 20 ml Ether gewaschen, bis alle in Ether löslichen Nebenprodukte entfernt sind. Der Rückstand wird dreimal mit je 10 ml CH_2Cl_2 extrahiert und über Kieselgel filtriert. Nach Einengen der CH_2Cl_2 -Lösung auf 4–5 ml wird das Produkt durch Zugabe von 20 ml Pentan ausgefällt. Es wird zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 6 h i. Hochvak. getrocknet.

Methode B: Es wird so lange mit je 20 ml Pentan gewaschen, bis alle in Pentan löslichen Nebenprodukte entfernt sind. Der Rückstand wird dreimal mit je 10 ml Ether extrahiert, und die vereinigten Lösungen werden auf 10 ml eingengt. Nach Aufbringen auf eine Chromatographiesäule (Durchmesser 1 cm, 30 cm lang, Kieselgel, Ether/Pentan 1:1) werden mit Ether/Pentan (1:1) zwei Fraktionen getrennt eluiert. Die zweite Fraktion ist nicht umgesetztes μ -(Diphenylmethan)-, μ -Fluoren-, μ -(9,10-Dihydroanthracen)-bis(tricarbonylchrom). Die erste Fraktion wird vom Lösungsmittel befreit,

der Rückstand zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 6 h i. Hochvak. getrocknet.

$[Cr(CO)_3]_2(\mu-\eta^6:\eta^6:\eta^1-C_{13}H_{11}CH_2CH_2)Re(CO)_5$ (**4a**): Zu einer wie oben beschrieben hergestellten Lösung von **1** werden bei $-78^\circ C$ 221 mg (0.5 mmol) $[(OC)_5Re(\eta^2-C_2H_4)]BF_4$ gegeben. Nach 15 min wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 30 min gerührt. Von der klaren, gelben Lösung wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird nach Methode B gereinigt. Man erhält **4a** als blaßgelbes Pulver. Ausb. 241 mg (61%), Zers. ab $198^\circ C$. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2129\text{ cm}^{-1}$ w, 2052 w, 2023 s, 2001 vs, 1987 s, 1962 vs, 1904 vs, 1887 vs, 1861 m (CO). — 1H -NMR (400 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = 1.06$ (m, 2H, 15,15'-H), 2.47 (m, 2H, 14,14'-H), 3.11 (t, 1H, 13-H, $^3J_{13,14} = 6.8$ Hz), 5.48 (t, 2H, 5,8-H, $^3J_{5,4,6} = ^3J_{8,7,9} = 6.6$ Hz), 5.53 (t, 2H, 3,10-H, $^3J_{3,4,2} = ^3J_{10,9,11} = 6.6$ Hz), 5.73 (t, 2H, 4,9-H, $^3J_{4,3,5} = ^3J_{9,8,11} = 6.6$ Hz), 5.77 (d, 2H, 6,7-H, $^3J_{5,6} = ^3J_{7,8} = 6.6$ Hz), 6.00 (d, 2H, 2,11-H, $^3J_{2,3} = ^3J_{11,10} = 6.6$ Hz). — ^{13}C -NMR (22.5 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = -12.13$ (C-15), 40.92 (C-14), 55.42 (C-13), 91.25, 91.78 (C-3,5,8,10), 96.03, 96.56, 96.79 (C-2,4,6,7,9,11), 116.63 (C-1,12), 185.63 (Re-CO_{aq}), 233.90 (Cr-CO).

$C_{26}H_{15}Cr_2O_{11}Re$ (793.5) Ber. C 39.35 H 1.91
Gef. C 38.53 H 2.33

$[Cr(CO)_3]_2(\mu-\eta^6:\eta^6:\eta^1-C_{13}H_{11}CH_2CH_2)Fe(CO)_2Cp$ (**4b**): Zu einer Lösung von **1** werden bei $-78^\circ C$ 147 mg (0.5 mmol) $[(OC)_2CpFe(\eta^2-C_2H_4)]PF_6$ gegeben. Nach 15 min wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 30 min gerührt. Von der klaren, hellbraunen Lösung wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird nach Methode B gereinigt. Man erhält **4b** als hellbraunes Pulver. Ausb. 105 mg (33%), Zers. ab $185^\circ C$. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2004\text{ cm}^{-1}$ s, 1968 vs, 1960 vs, 1946 vs, 1894 vs, 1865 vs, 1860 vs (CO). — 1H -NMR (90 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = 1.43$ (m, 2H, 15,15'-H), 2.17 (m, 2H, 14,14'-H), 3.21 (t, 1H, 13-H, $^3J_{13,14} = 6.8$ Hz), 4.94 (s, 5H, Cp), 5.38–6.08 (m, 10H, 2–6,7–11-H). — ^{13}C -NMR (22.5 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = -0.25$ (C-15), 45.18 (C-14), 54.19 (C-13), 86.13 (Cp), 91.13, 91.70 (C-3,5,8,10), 96.33, 96.83, 96.94 (C-2,4,6,7,9,11), 116.71 (C-1,12), 217.93 (Fe-CO), 233.97 (Cr-CO).

$C_{28}H_{20}Cr_2FeO_8$ (644.2) Ber. C 52.20 H 3.13
Gef. C 52.42 H 2.83

$[Cr(CO)_3]_2(\mu-\eta^6:\eta^6:\eta^1-C_{13}H_9CH_2CH_2)Re(CO)_5$ (**4c**): Zu einer wie oben beschrieben hergestellten Lösung von **2** werden bei $-78^\circ C$ 221 mg (0.5 mmol) $[(OC)_5Re(\eta^2-C_2H_4)]BF_4$ gegeben. Nach 15 min wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 30 min gerührt. Von der klaren, gelben Lösung wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird nach Methode A gereinigt. Man erhält **4c** als gelbes Pulver. Ausb. 111 mg (28%), Zers. ab $196^\circ C$. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2130\text{ cm}^{-1}$ w, 2021 s, 2006 s, 1977 m, 1955 vs, 1887 s, 1868 s (CO). — 1H -NMR (90 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = 1.50$ (m, 2H, 15,15'-H), 2.27 (m, 2H, 14,14'-H), 3.85 (t, 1H, 13-H, $^3J_{13,14} = 7.0$ Hz), 5.43–6.47 (m, 8H, 2–5,8–11-H). — ^{13}C -NMR: Wegen der geringen Löslichkeit von **4c** in den gängigen Lösungsmitteln konnte kein ^{13}C -NMR-Spektrum gemessen werden.

$C_{26}H_{13}Cr_2O_{11}Re$ (791.4) Ber. C 39.45 H 1.66
Gef. C 39.16 H 2.24

$[Cr(CO)_3]_2(\mu-\eta^6:\eta^6:\eta^1-C_{13}H_9CH_2CH_2)Fe(CO)_2Cp$ (**4d**): Zu einer wie oben beschrieben hergestellten Lösung von **2** werden bei $-78^\circ C$ 147 mg (0.5 mmol) $[(OC)_2CpFe(\eta^2-C_2H_4)]PF_6$ gegeben. Nach 15 min wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 30 min gerührt. Von der klaren, dunkelgelben Lösung wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird nach Methode A gereinigt. Man erhält **4d** als gelbes Pulver. Ausb. 81 mg (25.2%), Zers. ab $209^\circ C$. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2002\text{ cm}^{-1}$ m, 1943 vs,

1892 m, 1879 s, 1862 m (CO). — 1H -NMR (90 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = 1.88$ (m, 2H, 15,15'-H), 2.33 (m, 2H, 14,14'-H), 3.91 (t, 1H, 13-H, $^3J_{13,14} = 7$ Hz), 5.02 (s, 5H, Cp), 5.34–6.46 (m, 8H, 2–5,8–11-H). — ^{13}C -NMR (22.5 MHz, $[D_6]Aceton/THF$): $\delta = 7.36$ (C-15), 48.12 (C-14), 51.47 (C-13), 82.39 (C-11), 86.07 (Cp), 88.41, 88.70, 90.29, 91.98, 94.33, 96.15 (C-2–5,8–11), 106.75, 111.98, 116.24, 118.52 (C-1,6,7,12), 217.88 (Fe-CO), 233.26, 233.98 (Cr-CO).

$C_{28}H_{18}Cr_2FeO_8$ (642.2) Ber. C 52.36 H 2.83
Gef. C 52.18 H 2.99

$[Cr(CO)_3]_2(\mu-\eta^6:\eta^6:\eta^1-C_{13}H_9CH_2CH_2)W(CO)_3Cp$ (**4e**): Zu einer wie oben beschrieben hergestellten Lösung von **2** werden bei $-78^\circ C$ 224 mg (0.5 mmol) $[(OC)_3CpW(\eta^2-C_2H_4)]BF_4$ gegeben. Nach 15 min wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 30 min gerührt. Von der klaren, dunkelgelben Lösung wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird nach Methode A gereinigt. Man erhält **4e** als gelbes Pulver. Ausb. 147 mg (37%), Zers. ab $245^\circ C$. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2006\text{ cm}^{-1}$ s, 1979 s, 1957 s, 1942 s, 1917 s, 1885 vs, 1866 s (CO). — 1H -NMR (90 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = 2.21$ (m, 4H, 14,14',15,15'-H), 3.89 (t, 1H, 13-H, $^3J_{13,14} = 7$ Hz), 5.68 (s, 5H, Cp), 5.38–6.45 (m, 8H, 2–5,8–11-H). — ^{13}C -NMR (22.5 MHz, $[D_6]Aceton/THF$): $\delta = 26.63$ (C-15), 47.65 (C-14), 52.45 (C-13), 82.26 (C-11), 92.47 (Cp), 88.37, 88.57, 90.10, 91.76, 94.26, 95.85, 96.18 (C-2–5,8–11), 106.68, 111.98, 115.72, 118.29 (C-1,6,7,12), 221.10 (W-CO), 233.19, 233.98 (Cr-CO).

$C_{29}H_{18}Cr_2O_9W$ (798.2) Ber. C 43.64 H 2.29
Gef. C 42.93 H 2.36

$[Cr(CO)_3]_2(\mu-\eta^6:\eta^6:\eta^1-C_{14}H_{11}CH_2CH_2)Re(CO)_5$ (**4f**): Zu einer wie oben beschrieben hergestellten Lösung von **3** werden bei $-78^\circ C$ 221 mg (0.5 mmol) $[(OC)_5Re(\eta^2-C_2H_4)]BF_4$ gegeben. Nach 15 min wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 30 min gerührt. Von der klaren, gelben Lösung wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird nach Methode A gereinigt. Man erhält **4f** als gelbes Pulver. Ausb. 188 mg (46.6%), Zers. ab $201^\circ C$. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2131\text{ cm}^{-1}$ w, 2051 m, 2023 s, 1992 s, 1960 sh, 1955 vs, 1891 s, 1882 vs, 1865 vs, 1857 sh (CO). — 1H -NMR (90 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = 2.28$ (m, 2H, 15,15'-H), 2.49 (m, 2H, 14,14'-H), 3.51 (t, 1H, 13-H, $^3J_{13,14} = 7.1$ Hz), 3.60 (d, 1H, 13a-H, $^2J_{13a,13a'} = -17.1$ Hz), 4.08 (d, 1H, 13a'-H, $^2J_{13a',13a} = -17.1$ Hz), 5.35 (dt, 1H, 3-H, $^3J_{3,2,4} = 6.4$, $^4J_{3,5} = 1.2$ Hz), 5.44–5.94 (m, 6H, 2,4,5,9,10,11-H), 6.13 (d, 1H, 8-H, $^3J_{8,9} = 6.4$ Hz). — ^{13}C -NMR (22.5 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = -12.05$ (C-15), 33.49 (C-14), 51.17, 51.40 (C-13,13a), 88.40, 89.99, 92.99, 94.81, 95.00, 97.05, 99.48 (C-2–5,8–11), 106.39, 111.17, 111.51, 114.81 (C-1,6,7,12), 185.55 (Re-CO_{aq}), 233.56, 234.62 (Cr-CO).

$C_{27}H_{15}Cr_2O_{11}Re$ (805.6) Ber. C 40.26 H 1.88
Gef. C 40.69 H 2.08

$[Cr(CO)_3]_2(\mu-\eta^6:\eta^6-C_{13}H_{11}-\mu-CH_2CH)Fe_2(\mu-CO)(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)_2$ (**5**): Zu einer wie oben beschrieben hergestellten Lösung von **1** werden bei $-78^\circ C$ 220 mg (0.5 mmol) $[Cp_2Fe_2(CO)_2(\mu-CO)(\mu-CH=CH_2)]BF_4$ gegeben. Nach 15 min wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 30 min gerührt. Von der klaren, roten Lösung wird das THF i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird nach Methode B gereinigt. Man erhält **5** als rotes Pulver. Ausb. 229 mg (58%), Zers. ab $190^\circ C$. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1975\text{ cm}^{-1}$ s, 1963 vs, 1934 m, 1900 s, 1885 s, 1868 s, 1848 m, 1788 m (CO). — 1H -NMR (90 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = 3.93$ (m, 3H, 13,14,14'-H), 4.83 (s, 10H, Cp), 5.56 (m, 4H, 3,5,8,10-H), 5.83 (t, 2H, 4,9-H, $^3J_{4,3,5} = ^3J_{9,8,10} = 6.4$ Hz), 6.14 (d, 2H, 6,7-H, $^3J_{6,5} = ^3J_{7,8} = 6.4$ Hz), 6.33 (d, 2H, 2,11-H, $^3J_{2,3} = ^3J_{11,10} = 6.4$ Hz). — ^{13}C -NMR (22.5 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = 52.83$ (C-14), 62.43 (C-13), 87.89 (Cp), 90.28, 90.77 (C-3,5,9,11), 97.16,

97.87 (C-2,4,6,7,9,11), 118.46 (C-1,12), 169.57 (C-15), 213.31 (Fe-CO), 233.90 (Cr-CO), 271.37 (Fe-CO-Fe).

$C_{34}H_{24}Cr_2Fe_2O_9$ (792.1) Ber. C 51.55 H 3.05
Gef. C 50.73 H 3.40

$[Cr(CO)_3]_2(\mu-\eta^6:\eta^6:\eta^4-C_{13}H_{11}CH(CH_3)CH_2)Re(CO)_5$ (**6a**): Zu einer wie oben beschriebenen hergestellten Lösung von **1** werden bei $-78^\circ C$ 228 mg (0.5 mmol) $[(OC)_3Re(\eta^2-C_3H_6)]BF_4$ gegeben. Nach 15 min wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 30 min gerührt. Von der klaren, gelben Lösung wird das THF i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird nach Methode B gereinigt. Man erhält **6a** als blaßgelbes Pulver. Ausb. 230 mg (57%), Zers. ab $192^\circ C$. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2129\text{ cm}^{-1}$ w, 2053 w, 2010 s, 2003 vs, 1967 sh, 1975 vs, 1910 m, 1885 sh, 1876 vs (CO). — 1H -NMR (400 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = 0.77$ (t, 1H, 15'-H, $^2J_{15,15} = -12.1$, $^3J_{15,14} = 12.1$ Hz), 1.17 (d, 3H, 16,16',16''-H, $^3J_{16,16':16'-14} = 6.6$ Hz), 1.67 (d, 1H, 15-H, $^2J_{15,15'} = -12.2$ Hz), 2.67 (m, 1H, 14-H), 3.41 (d, 1H, 13-H, $^3J_{13,14} = 2.9$ Hz), 5.43–5.79 (m, 8H, 3–6,7–10-H), 5.95 (d, 1H, 11-H, $^3J_{11,10} = 6.4$ Hz), 6.10 (d, 1H, 2-H, $^3J_{2,3} = 6.4$ Hz). — ^{13}C -NMR (22.5 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = 0.47$ (C-15), 26.62 (C-16), 45.25 (C-14), 58.34 (C-13), 91.25, 91.47, 91.70, 96.03, 96.41, 96.56, 97.20, 97.43, 97.93 (C-2–6,7–11), 114.89, 115.42 (C-1,12), 185.78 (Re-CO_{aq}), 233.86 (Cr-CO).

$C_{27}H_{17}Cr_2O_{11}Re$ (807.4) Ber. C 40.16 H 2.12
Gef. C 38.98 H 2.49

$[Cr(CO)_3]_2(\mu-\eta^6:\eta^6:\eta^4-C_{13}H_9CH(CH_3)CH_2)Re(CO)_5$ (**6b**): Zu einer wie oben beschriebenen hergestellten Lösung von **2** werden bei $-78^\circ C$ 228 mg (0.5 mmol) $[(OC)_3Re(\eta^2-C_3H_6)]BF_4$ gegeben. Nach 15 min wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 30 min gerührt. Von der klaren, gelben Lösung wird das THF i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird nach Methode A gereinigt. Man erhält **6b** als blaßgelbes Pulver. Ausb. 77 mg (19%), Zers. ab $203^\circ C$. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2130\text{ cm}^{-1}$ w, 2008 vs, 1984 m, 1953 vs, 1895 m, 1870 s (CO). — 1H - und ^{13}C -NMR: Wegen der geringen Löslichkeit von **6b** in den gängigen Lösungsmitteln konnten keine NMR-Spektren gemessen werden.

$C_{27}H_{15}Cr_2O_{11}Re$ (805.5) Ber. C 40.26 H 1.88
Gef. C 40.22 H 2.30

$[Cr(CO)_3]_2(\mu-\eta^6:\eta^6:\eta^4-C_{13}H_{11}-C_6H_7)Fe(CO)_3$ (**7a**): Zu einer wie oben beschriebenen hergestellten Lösung von **1** werden bei $-78^\circ C$ 153 mg (0.5 mmol) $[(OC)_3Fe(\eta^5-C_6H_7)]BF_4$ gegeben. Nach 15 min wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 30 min gerührt. Von der klaren, gelben Lösung wird das THF i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird nach Methode A gereinigt. Man erhält **7a** als gelbes Pulver. Ausb. 164 mg (50%), Zers. ab $241^\circ C$. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2039\text{ cm}^{-1}$ s, 1979 vs, 1966 vs, 1899 vs, 1881 s, 1830 s (CO). — 1H -NMR (400 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = 1.78$ (m, 1H, 19-H_(exo)), 2.15 (m, 1H, 19-H_(endo)), 2.90 (m, 1H, 14-H), 3.14 (m, 1H, 18-H), 3.30 (m, 1H, 13,15-H), 5.42 (m, 2H, 5,8-H), 5.54 (m, 4H, 3,10,16,17-H), 5.64 (d, 1H, 7-H, $^3J_{7,8} = 6.4$ Hz), 5.73 (d, 1H, 6-H, $^3J_{6,5} = 6.6$ Hz), 5.78 (t, 1H, 9-H, $^3J_{9,8,10} = 6.4$ Hz), 5.83 (t, 1H, 4-H, $^3J_{4,3,5} = 6.4$ Hz), 5.88 (d, 1H, 11-H, $^3J_{11,10} = 6.4$ Hz), 6.18 (d, 1H, 2-H, $^3J_{2,3} = 6.4$ Hz). — ^{13}C -NMR (22.5 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = 30.95$ (C-19), 43.96 (C-14), 54.66 (C-13), 59.90 (C-18), 64.34 (C-15), 85.74, 86.74 (C-16,17), 89.73, 90.45, 90.91, 91.40, 96.45, 96.83, 97.43, 97.93, 98.72 (C-2–6,7–11), 113.33, 114.85 (C-1,12), 212.23 (Fe-CO), 233.59 (Cr-CO).

$C_{28}H_{18}Cr_2FeO_9$ (658.2) Ber. C 51.09 H 2.76
Gef. C 51.18 H 3.10

$[Cr(CO)_3]_2(\mu-\eta^6:\eta^6:\eta^4-C_{13}H_{11}-C_6H_7)Co(\eta^5-C_5H_5)$ (**7b**): Zu einer wie oben beschriebenen hergestellten Lösung von **1** werden bei $-78^\circ C$ 174 mg (0.5 mmol) $[CpCo(\eta^5-C_6H_7)]PF_6$ gegeben. Nach 15

min wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 30 min gerührt. Von der klaren, orangefarbenen Lösung wird das THF i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird nach Methode B gereinigt. Man erhält **7b** als orangefarbenes Pulver. Ausb. 202 mg (63%), Zers. ab $173^\circ C$. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1960\text{ cm}^{-1}$ vs, 1882 vs, 1865 s (CO). — 1H -NMR (90 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = 0.78$ (m, 1H, 19-H_(exo)), 1.83 (m, 1H, 19-H_(endo)), 2.68–3.44 (m, 4H, 13,14,15,18-H), 4.79 (s, 5H, Cp), 4.98 (m, 2H, 16,17-H), 5.33–5.88 (m, 9H, 3–6,7–11-H), 5.98 (d, 1H, 2-H, $^3J_{2,3} = 6.5$ Hz). — ^{13}C -NMR (22.5 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = 45.14$ (C-14), 48.74 (C-13), 53.45 (C-18), 54.63 (C-15), 76.98, 77.85 (C-16,17), 79.94 (Cp), 89.94, 90.49, 90.91, 91.47, 96.18, 97.09, 97.20, 97.58, 98.27 (C-2–6,7–11), 114.02, 115.50 (C-1,12), 233.78 (Cr-CO).

$C_{30}H_{23}CoCr_2O_6$ (642.3) Ber. C 56.09 H 3.61
Gef. C 55.71 H 3.82

$[Cr(CO)_3]_2(\mu-\eta^6:\eta^6:\eta^4-C_{13}H_9-C_6H_7)Fe(CO)_3$ (**7c**): Zu einer wie oben beschriebenen hergestellten Lösung von **2** werden bei $-78^\circ C$ 153 mg (0.5 mmol) $[(OC)_3Fe(\eta^5-C_6H_7)]BF_4$ gegeben. Nach 15 min wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 30 min gerührt. Von der klaren, gelben Lösung wird das THF i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird nach Methode A gereinigt. Man erhält **7c** als orangefarbenes Pulver. Ausb. 92 mg (28%), Zers. ab $225^\circ C$. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2042\text{ cm}^{-1}$ s, 1990 m, 1979 s, 1943 vs, 1913 m, 1879 s, 1862 s (CO). — 1H -NMR (400 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = 1.97$ (m, 1H, 19-H_(exo)), 2.53 (m, 1H, 19-H_(endo)), 2.65 (m, 1H, 14-H), 3.33 (m, 1H, 18-H), 3.64 (m, 1H, 15-H), 3.89 (s, 1H, 13H, $^3J_{13,14} = 6.4$ Hz), 5.39 (t, 1H, 9-H, $^3J_{9,8,10} = 6.3$ Hz), 5.68 (m, 1H, 16-H), 5.74 (m, 2H, 4,17-H), 5.79 (t, 1H, 3-H, $^3J_{3,2,4} = 6.3$ Hz), 5.96 (d, 1H, 11-H, $^3J_{11,10} = 6.3$ Hz), 6.05 (t, 1H, 10-H, $^3J_{10,9,11} = 6.3$ Hz), 6.35 (d, 1H, 8-H, $^3J_{8,9} = 6.3$ Hz), 6.38 (d, 1H, 2-H, $^3J_{2,3} = 6.3$ Hz), 6.46 (d, 1H, 5-H, $^3J_{5,4} = 6.3$ Hz). — ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = 31.18$ (C-19), 45.61 (C-14), 53.72 (C-13), 59.23 (C-18), 61.93 (C-15), 80.05 (C-11), 86.73 (C-16), 86.84 (C-2), 87.69 (C-17), 87.98, 92.35, 92.84, 93.29, 95.95, 98.02 (C-2–5,8–11), 109.51, 115.12, 117.79, 119.66 (C-1,6,7,12), 212.63 (Fe-CO), 232.85, 233.65 (Cr-CO).

$C_{29}H_{16}Cr_2O_9W$ (778.2) Ber. C 44.76 H 2.07
Gef. C 44.10 H 2.34

$[Cr(CO)_3]_2(\mu-\eta^6:\eta^6:\eta^4-C_{14}H_{11}-C_6H_7)Fe(CO)_3$ (**7d**): Zu einer wie oben beschriebenen hergestellten Lösung von **3** werden bei $-78^\circ C$ 153 mg (0.5 mmol) $[(OC)_3Fe(\eta^5-C_6H_7)]BF_4$ gegeben. Nach 15 min wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 30 min gerührt. Von der klaren, gelben Lösung wird das THF i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird nach Methode A gereinigt. Man erhält **7d** als blaßgelbes Pulver. Ausb. 117 mg (35%), Zers. ab $216^\circ C$. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2049\text{ cm}^{-1}$ s, 1990 s, 1972 sh, 1964 vs, 1955 vs, 1899 s, 1879 vs (CO). — 1H -NMR (400 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = 1.95$ (m, 1H, 19-H_(exo)), 2.43 (m, 1H, 19-H_(endo)), 2.58 (m, 2H, 14,18-H), 2.97 (m, 1H, 15-H), 3.23 (d, 1H, 13-H, $^3J_{13,14} = 6.4$ Hz), 3.48 (d, 1H, 13-H, $^2J_{13,13'} = -17.2$ Hz), 4.05 (d, 1H, 13'-H, $^3J_{13',13} = -17.2$ Hz), 5.33–5.91 (m, 9H, 3–5,8–11,16,17-H), 6.12 (d, 1H, 2-H, $^3J_{2,3} = 6.4$ Hz). — ^{13}C -NMR (22.5 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = 32.48$, 33.67 (C-19–13a), 44.38 (C-13), 52.22 (C-14), 60.38 (C-18), 62.75 (C-15), 85.06 (C-17), 87.45 (C-16), 88.51, 90.03, 92.80, 93.45, 95.27, 95.59, 96.73, 100.08 (C-2–5,8–11), 107.01, 110.51, 111.53, 113.31 (C-1,6,7,12), 216.48 (Fe-CO), 233.13, 243.07 (Cr-CO).

$C_{29}H_{18}Cr_2FeO_9$ (670.3) Ber. C 51.97 H 2.71
Gef. C 50.40 H 2.83

$[Cr(CO)_3]_2(\mu-\eta^6:\eta^6:\eta^4-C_{13}H_{11}-C_7H_9)Fe(CO)_3$ (**8a**): Zu einer wie oben beschriebenen hergestellten Lösung von **1** werden bei $-78^\circ C$ 160 mg (0.5 mmol) $[(OC)_3Fe(\eta^5-C_7H_9)]BF_4$ gegeben. Nach 15 min wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 30 min gerührt. Von der klaren, gelben Lösung wird das THF i. Vak. ent-

fernt. Das Rohprodukt wird nach Methode B gereinigt. Man erhält **8a** als blaßgelbes Pulver. Ausb. 141 mg (42%), Zers. ab 229°C. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2043 \text{ cm}^{-1}$ s, 1968 vs, 1900 sh, 1889 s, 1865 s (CO). — ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]Aceton): $\delta = 1.69$ (m, 1H, 20-H_(exo)), 1.87 (m, 1H, 20-H_(endo)), 2.13 (m, 1H, 19-H_(exo)), 2.35 (m, 1H, 19-H_(endo)), 3.03 (d, 1H, 13-H, ³J_{13,14} = 9.3 Hz), 4.55–4.92 (m, 3H, 15,17,18-H), 5.24–6.14 (m, 10H, 3–6,7–11,16-H), 6.39 (d, 1H, 2-H, ³J_{2,3} = 6.8 Hz). — ¹³C-NMR (22.5 MHz, [D₆]Aceton): $\delta = 22.79$ (C-20), 37.81 (C-19), 47.80 (C-14), 52.61 (C-13), 66.28 (C-18), 79.48 (C-15), 87.91, 88.63, 90.75, 91.51, 96.41, 97.05, 97.74, 98.68, 98.95, 99.03, 99.14 (C-2–5,7–11,16,17), 113.52, 114.24 (C-1,7), 233.52, 233.82 (Cr-CO).

C₂₉H₂₀Cr₂FeO₉ (672.2) Ber. C 51.81 H 3.00
Gef. C 52.02 H 2.83

[Cr(CO)₃]₂(μ-η⁶:η⁶:η⁴-C₁₃H₁₁-C₇H₇)Co(η⁵-C₅H₅) (**8b**): Zu einer wie oben beschrieben hergestellten Lösung von **1** werden bei –78°C 181 mg (0.5 mmol) [CpCo(η⁵-C₅H₅)]PF₆ gegeben. Nach 15 min wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 30 min gerührt. Von der klaren, orangefarbenen Lösung wird das THF i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird nach Methode B gereinigt. Man erhält **8b** als dunkelgelbes Pulver. Ausb. 115 mg (35%), Zers. ab 125°C. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1964 \text{ cm}^{-1}$ vs, 1910 vs, 1880 sh, 1867 vs (CO). — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Aceton): $\delta = 1.90$ (m, 2H, 17,18-H_(exo)), 2.37 (m, 2H, 17,18-H_(endo)), 2.87 (m, 4H, 15,16,19,20-H), 3.04 (d, 1H, 13-H, ³J_{13,14} = 11.7 Hz), 3.83 (m, 1H, 14-H), 4.72 (s, 5H, Cp), 5.40 (m, 4H, 3,5,8,10-H), 5.65 (d, 2H, 6,7-H, ³J_{6,5} = ³J_{7,8} = 6.2 Hz), 5.80 (t, 2H, 4,9-H, ³J_{4,3,5} = ³J_{9,8,10} = 6.2 Hz), 6.06 (d, 2H, 2,11-H, ³J_{2,3} = ³J_{11,10} = 6.2 Hz). — ¹³C-NMR (67.8 MHz, [D₆]Aceton): $\delta = 30.23$ (C-17,18), 31.48 (C-14), 44.06 (C-16,19), 48.96 (C-15,20), 62.11 (C-13), 82.76 (Cp), 89.88, 90.95, 98.03, 98.20, 98.40 (C-2–6,7–11), 113.22 (C-1,12), 234.33 (Cr-CO).

C₃₁H₂₅CoCr₂O₆ (656.4) Ber. C 56.72 H 3.84
Gef. C 55.23 H 4.51

[Cr(CO)₃]₂(μ-η⁶:η⁶:η⁵-C₁₃H₁₁-C₆H₆)Mn(CO)₃ (**9**): Zu einer wie oben beschrieben hergestellten Lösung von **1** werden bei –78°C 181 mg (0.5 mmol) [(OC)₃Mn(η⁶-C₆H₆)]PF₆ gegeben. Nach 15 min wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 30 min gerührt. Von der klaren, gelben Lösung wird das THF i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird nach Methode A gereinigt. Man erhält **9** als blaßgelbes Pulver. Ausb. 197 mg (60%), Zers. ab 224°C. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2014 \text{ cm}^{-1}$ s, 1976 s, 1962 vs, 1938 s, 1919 s, 1891 s, 1885 vs, 1871 vs (CO). — ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Aceton): $\delta = 2.56$ (d, 1H, 13-H, ³J_{13,14} = 8.7 Hz), 3.18 (m, 1H, 14-H), 3.39 (m, 2H, 15,19-H), 5.17 (t, 2H, 16,18-H, ³J_{16,15,17} = ³J_{18,17,19} = 6.1 Hz), 5.43 (t, 2H, 5,8-H, ³J_{5,4,6} = ³J_{8,7,9} = 6.3 Hz), 5.48 (t, 2H, 3,10-H, ³J_{3,2,4} = ³J_{10,9,11} = 6.3 Hz), 5.56 (d, 2H, 6,7-H, ³J_{6,5} = ³J_{7,8} = 6.3 Hz), 5.81 (t, 2H, 4,9-H, ³J_{4,3,5} = ³J_{9,8,10} = 6.3 Hz), 5.99 (t, 1H, 17-H, ³J_{17,16,18} = 6.1 Hz), 6.05 (d, 2H, 2,11-H, ³J_{2,3} = ³J_{11,10} = 6.3 Hz). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]Aceton): $\delta = 39.26$ (C-14), 55.48, 57.98 (C-13,15,19), 82.59 (C-16,18), 90.60, 91.62, 97.62, 97.76, 97.81, 98.78 (C-2–6,7–11,17), 111.43 (C-1,12), 223.68, 234.21 (Cr-CO).

C₂₈H₁₇Cr₂MnO₉ (656.4) Ber. C 51.23 H 2.61
Gef. C 50.82 H 2.86

[Cr(CO)₃]₂(μ-η⁶:η⁶:η⁶-C₁₃H₁₁-C₇H₇)Cr(CO)₃ (**10a**): Zu einer wie oben beschrieben hergestellten Lösung von **1** werden bei –78°C 157 mg (0.5 mmol) [(OC)₃Cr(η⁷-C₇H₇)]BF₄ gegeben. Nach 15 min wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 30 min gerührt. Von der klaren, orangefarbenen Lösung wird das THF i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird nach Methode A gereinigt. Man erhält **10a** als orangefarbenes Pulver. Ausb. 229 mg (71%), Zers. ab 235°C. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1968 \text{ cm}^{-1}$ vs, 1958 s, 1900 vs, 1878 vs, 1860 s (CO). — ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Aceton): $\delta = 1.85$

(d, 1H, 13-H, ³J_{13,14} = 8.3 Hz), 3.77 (m, 3H, 14,15,20-H), 5.19 (m, 2H, 16,19-H), 5.37 (dt, 2H, 5,8-H, ³J_{5,6,4} = ³J_{8,7,9} = 6.5, ⁴J_{4,3} = ⁴J_{8,10} = 1.2 Hz), 5.42 (dt, 2H, 3,10-H, ³J_{3,2,4} = ³J_{10,5,11} = 6.5, ⁴J_{3,5} = ⁴J_{10,8} = 1.2 Hz), 5.61 (d, 2H, 6,7-H, ³J_{6,5} = ³J_{7,8} = 6.5 Hz), 5.85 (t, 2H, 4,9-H, ³J_{4,3,5} = ³J_{9,8,10} = 6.5 Hz), 6.07 (d, 2H, 2,11-H, ³J_{2,3} = ³J_{11,10} = 6.5 Hz), 6.23 (m, 2H, 17,18-H). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]Aceton): $\delta = 40.30$ (C-14), 54.30 (C-13), 65.93 (C-15,20), 89.55 (C-3,10), 90.70 (C-5,8), 98.23 (C-6,7), 98.62 (C-4,9), 99.50 (C-2,11), 99.96 (C-17,18), 100.67 (C-16,19), 110.64 (C-1,12), 232.56, 233.67 (Cr-CO).

C₂₉H₁₈Cr₃O₉ (644.3) Ber. C 54.06 H 2.82
Gef. C 53.48 H 3.01

[Cr(CO)₃]₂(μ-η⁶:η⁶:η⁶-C₁₃H₁₁-C₇H₇)Mo(CO)₃ (**10b**): Zu einer wie oben beschrieben hergestellten Lösung von **1** werden bei –78°C 179 mg (0.5 mmol) [(OC)₃Mo(η⁷-C₇H₇)]BF₄ gegeben. Nach 15 min wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 30 min gerührt. Von der klaren, orangefarbenen Lösung wird das THF i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird nach Methode A gereinigt. Man erhält **10b** als orangefarbenes Pulver. Ausb. 210 mg (61%), Zers. ab 239°C. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1969 \text{ cm}^{-1}$ vs, 1961 sh, 1899 vs, 1878 vs, 1859 s (CO). — ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]Aceton): $\delta = 2.28$ (d, 1H, ³J_{13,14} = 8.3 Hz), 3.89 (m, 3H, 14,15,20-H), 5.19–5.96 (m, 10H, 3–6,7–10,16,19-H), 6.15 (d, 2H, 2,11-H, ³J_{2,3} = ³J_{11,10} = 6.6 Hz), 6.29 (m, 2H, 17,18-H). — **10b** zersetzt sich in Lösung sehr rasch, so daß keine sauberen ¹³C-NMR-Spektren aufgenommen werden konnten.

C₂₉H₁₈Cr₂MoO₉ (688.2) Ber. C 50.60 H 2.64
Gef. C 49.13 H 2.93

[Cr(CO)₃]₂(μ-η⁶:η⁶:η⁶-C₁₃H₁₁-C₇H₇)W(CO)₃ (**10c**): Zu einer wie oben beschrieben hergestellten Lösung von **1** werden bei –78°C 223 mg (0.5 mmol) [(OC)₃W(η⁷-C₇H₇)]BF₄ gegeben. Nach 15 min wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 30 min gerührt. Von der klaren, orangefarbenen Lösung wird das THF i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird nach Methode A gereinigt. Man erhält **10c** als rotes Pulver. Ausb. 237 mg (61%), Zers. ab 236°C. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1967 \text{ cm}^{-1}$ vs, 1897 vs, 1879 s, 1851 s (CO). — ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]Aceton): $\delta = 2.32$ (d, 1H, 13-H, ³J_{13,14} = 6.8 Hz), 3.95 (m, 3H, 14,15–20H), 5.22 (m, 2H, 16,19-H), 5.32–5.93 (m, 8H, 3–6,7–10-H), 6.14 (dd, 2H, 2,11-H, ³J_{2,3} = ³J_{11,10} = 6.6, ⁴J_{2,4} = ⁴J_{11,9} = 1.2 Hz), 6.31 (m, 2H, 17,18-H). — ¹³C-NMR (22.5 MHz, [D₆]Aceton): $\delta = 58.93$ (C-13), 60.13 (C-15,20), 89.20 (C-3,10), 90.26 (C-5,8), 95.12 (C-17,18), 97.70 (C-6,7), 97.89 (C-4,9), 98.91 (C-2,11), 99.67 (C-16,19), 110.68 (C-1,12), 210.48 (W-CO), 233.67 (Cr-CO).

C₂₉H₁₈Cr₂O₉W (776.1) Ber. C 44.88 H 2.34
Gef. C 44.44 H 2.55

[Cr(CO)₃]₂(μ-η⁶:η⁶:η⁶-C₁₃H₉-C₇H₇)Cr(CO)₃ (**10d**): Zu einer wie oben beschrieben hergestellten Lösung von **2** werden bei –78°C 157 mg (0.5 mmol) [(OC)₃Cr(η⁷-C₇H₇)]BF₄ gegeben. Nach 15 min wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 30 min gerührt. Von der klaren, orangefarbenen Lösung wird das THF i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird nach Methode A gereinigt. Man erhält **10d** als orangefarbenes Pulver. Ausb. 236 mg (73%), Zers. ab 211°C. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1991 \text{ cm}^{-1}$ s, 1965 s, 1938 sh, 1900 vs, 1869 m (CO). — ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Aceton): $\delta = 2.45$ (d, 1H, 13-H, ³J_{13,14} = 11 Hz), 3.34 (dt, 1H, 14-H, ³J_{14,13} = 11, ³J_{14,15,20} = 8.3 Hz), 4.23 (t, 1H, 15-H, ³J_{15,14,16} = 8.3 Hz), 4.26 (t, 1H, 20-H, ³J_{20,14,19} = 8.3 Hz), 5.43 (dt, 1H, 9-H, ³J_{9,8,10} = 6.6, ⁴J_{9,11} = 1.2 Hz), 5.53 (m, 2H, 16,19-H), 5.71 (m, 2H, 3,4-H), 5.98 (dt, 1H, 10-H, ³J_{10,9,11} = 6.6, ⁴J_{10,8} = 0.6 Hz), 6.03 (dd, 1H, 11-H, ³J_{11,10} = 6.6, ⁴J_{11,9} = 1.2 Hz), 6.37 (dd, 1H, 2-H, ³J_{2,3} = 6.2, ⁴J_{2,4} = 1.6 Hz), 6.48 (m, 3H, 5,17,18-H), 6.56 (d, 1H, 8-H, ³J_{8,9} = 6.6 Hz). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]Aceton): $\delta = 43.60$ (C-13), 52.09 (C-14), 62.59 (C-15), 63.28 (C-20), 82.75 (C-11), 87.95 (C-2), 89.12 (C-9), 91.04

(C-5), 92.90 (C-3), 93.59 (C-4), 96.37 (C-10), 96.83 (C-8), 100.08 (C-17,18), 100.15 (C-19), 100.34 (C-16), 105.82, 100.43, 111.43, 113.44 (C-1,6,7,12), 231.57, 232.81, 233.58 (Cr-CO).

$C_{29}H_{16}Cr_3O_9$ (646.3) Ber. C 52.43 H 2.50
Gef. C 51.88 H 2.52

$[Cr(CO)_3]_2(\mu-\eta^6:\eta^6-C_{13}H_9-C_7H_7)Mo(CO)_3$ (**10e**): Zu einer wie oben beschrieben hergestellten Lösung von **2** werden bei $-78^\circ C$ 179 mg (0.5 mmol) $[(OC)_3Mo(\eta^7-C_7H_7)]BF_4$ gegeben. Nach 15 min wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 30 min gerührt. Von der klaren, orangefarbenen Lösung wird das THF i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird nach Methode A gereinigt. Man erhält **10e** als rotorangefarbenes Pulver. Ausb. 270 mg (76%), Zers. ab $188^\circ C$. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1997\text{ cm}^{-1}$ s, 1962 s, 1938 sh, 1898 vs, 1867 m (CO). — 1H -NMR (90 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = 2.89$ (d, 1H, 13-H), 3.34 (dt, 1H, 14-H, $^3J_{13,14} = 11$, $^3J_{14,15,20} = 8.3$ Hz), 4.46 (t, 2H, 15,20-H, $^3J_{15-14,16} = ^3J_{20-14,19} = 8.3$ Hz), 5.37–5.74 (m, 5H, 3,4,9,16,19-H), 6.04 (m, 2H, 10,11-H), 6.31–6.55 (m, 4H, 5,8,17,18-H). — **10e** zersetzt sich in Lösung sehr rasch, so daß keine sauberen ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen werden konnten.

$C_{29}H_{16}Cr_2MoO_9$ (708.2) Ber. C 49.18 H 2.28
Gef. C 49.21 H 2.34

$[Cr(CO)_3]_2(\mu-\eta^6:\eta^6-C_{13}H_9-C_7H_7)W(CO)_3$ (**10f**): Zu einer wie oben beschrieben hergestellten Lösung von **2** werden bei $-78^\circ C$ 223 mg (0.5 mmol) $[(OC)_3W(\eta^7-C_7H_7)]BF_4$ gegeben. Nach 15 min wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 30 min gerührt. Von der klaren, orangefarbenen Lösung wird das THF i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird nach Methode A gereinigt. Man erhält **10f** als rotes Pulver. Ausb. 280 mg (72%), Zers. ab $212^\circ C$. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1996\text{ cm}^{-1}$, 1964 s, 1905 vs, 1892 s, 1867 m (CO). — 1H -NMR (90 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = 2.97$ (d, 1H, 13-H, $^3J_{13,14} = 10.8$ Hz), 3.39 (dt, 1H, 14-H, $^3J_{14,13} = 10.8$, $^3J_{14,15,20} = 8.3$ Hz), 4.40 (t, 2H, 15,20-H, $^3J_{15-14,16} = ^3J_{20-14,19} = 8.3$ Hz), 5.29–5.72 (m, 5H, 3,4,9,16,19-H), 6.04 (m, 2H, 10,11-H), 6.27–6.59 (m, 4H, 5,8,17,18-H). — ^{13}C -NMR (22.5 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = 47.15$ (C-13), 56.74 (C-14), 57.00 (C-20), 57.58 (C-15), 82.72 (C-11), 87.92 (C-2), 89.25 (C-9), 91.30 (C-5), 92.96 (C-3), 93.61 (C-4), 95.85 (C-18), 96.08 (C-17), 96.31 (C-10), 97.02 (C-8), 99.20 (C-16), 99.37 (C-19), 105.71, 111.56, 112.01, 113.05 (C-1,6,7,12), 210.01 (W-CO), 232.84, 233.58 (Cr-CO).

$C_{29}H_{16}Cr_2O_9W$ (778.2) Ber. C 44.76 H 2.07
Gef. C 44.10 H 2.34

$[Cr(CO)_3]_2(\mu-\eta^6:\eta^6-C_{14}H_{11}-C_7H_7)Cr(CO)_3$ (**10g**): Zu einer wie oben beschrieben hergestellten Lösung von **3** werden bei $-78^\circ C$ 157 mg (0.5 mmol) $[(OC)_3Cr(\eta^7-C_7H_7)]BF_4$ gegeben. Nach 15 min wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 30 min gerührt. Von der klaren, orangefarbenen Lösung wird das THF i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird nach Methode A gereinigt. Man erhält **10g** als orangefarbenes Pulver. Ausb. 156 mg (46%), Zers. ab $220^\circ C$. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1995\text{ cm}^{-1}$ s, 1964 s, 1943 s, 1913 s, 1894 vs, 1874 s, 1862 s, 1850 s (CO). — 1H -NMR (270 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = 1.81$ (d, 1H, 13-H, $^3J_{13,14} = 10.6$ Hz), 3.39 (m, 1H, 14-H), 3.45 (d, 1H, 13a-H, $^2J_{13a,13a'} = -17.1$ Hz), 3.69 (t, 1H, 15-H, $^3J_{15-14,20} = 8.7$ Hz), 4.07 (d, 1H, 13a', $^3J_{13a',13a} = -17.1$ Hz), 4.35 (t, 1H, 20-H, $^3J_{20-14,19} = 8.7$ Hz), 5.37 (m, 3H, 3,16,19-H), 5.53 (m, 2H, 5,11-H), 5.61 (m, 2H, 9,10-H), 5.72 (d, 1H, 2-H, $^3J_{2,3} = 6.3$ Hz), 5.80 (d, 1H, 8-H, $^3J_{8,9} = 6.7$ Hz), 5.87 (dt, 1H, 4-H, $^3J_{4,3,5} = 6.3$, $^4J_{4,2} = 1.2$ Hz), 6.33 (m, 2H, 17,18-H). — ^{13}C -NMR (67.8 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = 33.68$, (C-13a), 41.57 (C-13), 51.10 (C-15), 65.56 (C-20), 66.57 (C-15), 89.12, 90.60, 92.42, 93.45, 95.00, 96.67, 97.24, 99.37, 99.63, 100.16, 100.47, 101.42 (C-2–5,8–11,16–19), 106.81, 107.00, 108.17, 110.94 (C-1,6,7,12), 231.73, 233.02, 234.43 (Cr-CO).

$C_{30}H_{18}Cr_3O_9$ (678.3) Ber. C 53.11 H 2.67
Gef. C 51.68 H 2.65

$[Cr(CO)_3]_2(\mu-\eta^6:\eta^6-C_{14}H_{11}-C_7H_7)Mo(CO)_3$ (**10h**): Zu einer wie oben beschrieben hergestellten Lösung von **3** werden bei $-78^\circ C$ 179 mg (0.5 mmol) $[(OC)_3Mo(\eta^7-C_7H_7)]BF_4$ gegeben. Nach 15 min wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 30 min gerührt. Von der klaren, orangefarbenen Lösung wird das THF i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird nach Methode A gereinigt. Man erhält **10h** als orangefarbenes Pulver. Ausb. 231 mg (64%), Zers. ab $205^\circ C$. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2001\text{ cm}^{-1}$ s, 1965 s, 1943 s, 1915 s, 1894 vs, 1874 s, 1862 s, 1850 s (CO). — 1H -NMR (90 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = 2.34$ (d, 1H, 13-H, $^3J_{13,14} = 9.7$ Hz), 3.51 (d, 1H, 13a-H, $^3J_{13a,13a'} = 17.1$ Hz), 3.79 (m, 2H, 14,15-H), 4.16 (d, 1H, 13a'-H, $^3J_{13a',13a} = 17.1$ Hz), 4.65 (t, 1H, 20-H, $^3J_{20-14,19} = 8.7$ Hz), 5.42–6.06 (m, 10H, 2–5,8–11,16,19-H), 6.37 (m, 2H, 9,10-H). — **10h** zersetzt sich in Lösung sehr rasch, so daß keine sauberen ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen werden konnten.

$C_{30}H_{18}Cr_2MoO_9$ (722.3) Ber. C 49.88 H 2.51
Gef. C 49.30 H 2.53

$[Cr(CO)_3]_2(\mu-\eta^6:\eta^6-C_{14}H_{11}-C_7H_7)W(CO)_3$ (**10i**): Zu einer wie oben beschrieben hergestellten Lösung von **3** werden bei $-78^\circ C$ 223 mg (0.5 mmol) $[(OC)_3W(\eta^7-C_7H_7)]BF_4$ gegeben. Nach 15 min wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 30 min gerührt. Von der klaren, rotorangefarbenen Lösung wird das THF i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird nach Methode A gereinigt. Man erhält **10i** als rotes Pulver. Ausb. 283 mg (70%), Zers. ab $210^\circ C$. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1998\text{ cm}^{-1}$ s, 1964 s, 1942 s, 1911 sh, 1888 vs, 1873 s, 1861 s, 1848 s (CO). — 1H -NMR (90 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = 2.36$ (d, 1H, 13-H, $^3J_{13,14} = 9.5$ Hz), 3.45 (d, 1H, 13a-H, $^3J_{13a,13a'} = 17.1$ Hz), 3.74 (m, 2H, 14,15-H), 4.11 (d, 1H, 13a'-H, $^3J_{13a',13a} = 17.1$ Hz), 4.54 (t, 1H, 20-H, $^3J_{20-14,19} = 8.7$ Hz), 5.26–5.97 (m, 10H, 2–5,8–11,16,19-H), 6.38 (m, 2H, 17,18-H). — ^{13}C -NMR (22.5 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = 33.46$ (C-7), 44.74 (C-13), 55.73 (C-14), 59.83 (C-15), 60.99 (C-20), 89.19, 90.59, 92.44, 93.48, 94.98, 95.07, 95.79, 96.89, 97.09, 98.88, 99.76, 101.22 (C-2–5,8–11,16–19), 106.62, 106.78, 108.11, 110.94 (C-1,6,7,12), 210.04 (W-CO), 232.90, 234.24 (Cr-CO).

$C_{30}H_{18}Cr_2O_9W$ (809.9) Ber. C 44.45 H 2.24
Gef. C 43.74 H 2.30

* Herrn Professor Herbert D. Kaesz zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] XXVI. Mitteilung: J. Breimair, M. Wieser und W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *441*, 429–440.

[2] [2a] A. J. Birch, I. D. Jenkins in *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis* (Ed.: H. Alper), Academic Press, New York, **1976**, Bd. 1, S. 2–82; P. L. Pauson, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 207–221; L. A. P. Kane-Maguire, E. D. Honig, D. A. Sweigart, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 525–543; P. Powell in *Reactions of Coordinated Ligands* (Ed.: P. S. Braterman), Plenum Press, New York, **1986**, Bd. 1, S. 965–1032. — [2b] A. J. Pearson, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 463–469; A. J. Pearson in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Ed.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, **1982**, Bd. 8, S. 939–1011; L. A. P. Kane-Maguire, R. Kanitz, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *353*, C33–C34; A. J. Pearson in *Advances in Metallorganic Chemistry* (Ed.: L. S. Liebeskind), Jai Press, London, **1989**, Bd. 1, S. 2–49; H. J. Knölker, R. Boese, K. Hartmann, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1745–1747; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1678; R. D. Pike, D. A. Sweigart, *Synlett* **1990**, 565–571; G. R. Stephenson, P. W. Howard, D. A. Owen, A. J. Whitehead, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 641–642, und dort zitierte Literatur. — [2c] S. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos in *Reactions of Coordinated Ligands* (Ed.: P. S. Braterman), Plenum Press, New York, **1986**, Bd. 1, S. 897–938.

[3] B. Niemer, J. Breimair, T. Völkel, B. Wagner, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2237–2244, und dort zitierte Literatur; R. L. Beddoes, E. S. Davies, M. Helliwell, M. W. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 285–298; R. C. Bush, R. A. Jacobson, R. C. Angelici, *ibid.* **1987**, *323*, C25–C28.

- [⁴] [^{4a}] J. Breimair, T. Weidmann, B. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2431–2434; C. Kelley, M. R. Terry, A. W. Kaplan, G. L. Geoffrey, N. Lugan, R. Mathieu, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *200*, 601–611. — [^{4b}] J. Breimair, M. Wieser, B. Wagner, K. Polborn, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 55–64. — [^{4c}] M. Airoidi, G. Deganello, G. Dia, P. Saccone, J. Takats, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *41*, 171–178; M. Wieser, K. Sünkel, C. Robl, W. Beck, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1369–1373; M. Moll, P. Würstl, H. Behrens, P. Merbach, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1978**, *33*, 1304–1308.
- [⁵] G. Jaouen, S. Top, M. J. Mc Glinchey, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, C5–C8.
- [⁶] A. Ceccon, A. Gambaro, A. Venzo, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *349*, 315–322.
- [⁷] S. Top, G. Jaouen, B. G. Sayer, M. J. Mc Glinchey, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6426–6429.
- [⁸] N. H. Buttrus, C. Eaborn, M. E. Molla, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 313–319.
- [⁹] S. C. Koo, P. P. Y. Lu, R. Pettit, *Organomet.* **1982**, *1*, 911–918.
- [¹⁰] C. P. Casey, P. C. Vosejпка, *Organomet.* **1988**, *7*, 934–936.
- [¹¹] P. Lennon, M. Madhavarao, A. Rosan, M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *108*, 93–109; P. Lennon, A. M. Rosan, M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8426–8439; M. Rosenblum, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 122–128.
- [¹²] R. Edwards, J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2105–2112; A. J. Pearson, S. L. Kole, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4483–4484; A. J. Pearson, M. P. Burello, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1332–1333; A. J. Pearson, S. L. Kole, T. Ray, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6060–6074.
- [¹³] B. Niemer, J. Breimair, B. Wagner, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2227–2236.
- [¹⁴] A. Salzer, P. Bigler, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *48*, 199–203.
- [¹⁵] B. F. G. Johnson, J. Lewis, T. W. Matheson, I. E. Ryder, M. V. Twigg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 269–270; B. F. G. Johnson, J. Lewis, I. E. Ryder, M. V. Twigg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 421–425.
- [¹⁶] A. Salzer, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *87*, 101–108.
- [¹⁷] J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 293–298.
- [¹⁸] H. Prinzbach, D. Seip, L. Knothe, W. Faisst, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *698*, 34–56.
- [¹⁹] R. E. Lehmann, T. M. Bockmann, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 458–459; R. E. Lehmann, J. K. Kochi, *Organomet.* **1991**, *10*, 190–202.
- [²⁰] W. E. Geiger, Th. Gennett, G. A. Lane, A. Salzer, A. L. Rheingold, *Organomet.* **1986**, *5*, 1352–1359.
- [²¹] R. L. Thompson, S. J. Geib, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8961–8963.
- [²²] H. Adams, N. A. Bailey, D. G. Willett, M. J. Winter, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *333*, 61–69; H. J. Müller, U. Nagel, M. Steimann, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1387–1393, 2031.
- [²³] M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 11–15.
- [²⁴] B. Olgemüller, W. Beck, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 867–876; K. Raab, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1983**, *38*, 1466–1476; W. Beck, K. Raab, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 106–111.
- [²⁵] J. Breimair, B. Niemer, K. Raab, W. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1059–1063.
- [²⁶] P. L. Pauson, G. H. Smith, J. H. Valentine, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1061–1065.
- [²⁷] W. H. Knoth, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1566–1572.
- [²⁸] A. J. Birch, P. E. Cross, J. Lewis, D. A. White, S. B. Wild, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 332–340.
- [²⁹] G. E. Herberich, J. Schwarzer, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2016–2023.
- [³⁰] H. J. Dauben, D. J. Bertelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 497–498; M. Brookhart, K. J. Karel, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *140*, 203–210.
- [³¹] G. Winkhaus, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3807–3813.
- [³²] J. D. Munro, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3475–3479; R. B. King, M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 785–790; H. J. Dauben, L. R. Honnen, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5570–5571; R. B. King, A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1837–1846.

[429/92]