

Kohlenwasserstoffverbrückte Komplexe

XXVI *. Reaktionen von anionischen Aromatenkomplexen $[(OC)_3Cr(Ar)]^-$ mit metallorganischen Elektrophilen.

Darstellung von $(OC)_3Cr(\mu-\eta^6:\eta^6-C_6H_5-C_7H_7)M(CO)_3$ ($M = Cr, Mo$), $(OC)_3Cr(\mu-\eta^6:\eta^5-C_6H_5-C(O)C_5H_4)-Fe(\eta^5-C_5H_5)$, $(OC)_3Cr(\mu-\eta^6:\eta^6-C_8H_5S-C_7H_7)Mo(CO)_3$, $(OC)_3Cr(\mu-\eta^6:\eta^6-C_9H_7-C_7H_7)Mo(CO)_3$, $(OC)_3Cr(\mu-\eta^6:\eta^6-C_{13}H_9-C_7H_7)M(CO)_3$ und $(OC)_3Cr(\mu-\eta^6:\eta^6-C_{13}H_{11}-C_7H_7)M(CO)_3$ ($M = Cr, Mo, W$)

Josef Breimair, Michael Wieser und Wolfgang Beck

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1,
 W-8000 München 2 (Deutschland)*

(Eingegangen den 18. Mai 1992)

Abstract

The addition of $[(\eta^7-C_7H_7)M(CO)_3]^+$, $[(\eta^6-C_6H_5)Mn(CO)_3]^+$ and $(\eta^5-C_5H_5)Fe(\eta^5-C_5H_4COCl)$ to deprotonated benzene, benzothiophene, indene, fluorene and diphenylmethane coordinated to tricarbonyl chromium proceeds with C–C coupling and gives the hydrocarbon-bridged complexes $(OC)_3Cr(\mu-\eta^6:\eta^6-C_6H_5-C_7H_7)M(CO)_3$ (**1a, b**) ($M = Cr, Mo$), $(OC)_3Cr(\mu-\eta^6:\eta^5-C_6H_5-C(O)C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_5)$ (**2**), $(OC)_3Cr(\mu-\eta^6:\eta^6-C_8H_5S-C_7H_7)Mo(CO)_3$ (**3**), $(OC)_3Cr(\mu-\eta^6:\eta^5-C_8H_5S-C_6H_6)Mn(CO)_3$ (**4**) $(OC)_3Cr(\mu-\eta^6:\eta^6-C_9H_7-C_7H_7)Mo(CO)_3$ (**5**), $(OC)_3Cr(\mu-\eta^6:\eta^6-C_{13}H_9-C_7H_7)M(CO)_3$ (**6a, b, c**) and $(OC)_3Cr(\mu-\eta^6:\eta^6-C_{13}H_{11}-C_7H_7)M(CO)_3$ (**7a, b, c**) ($M = Cr, Mo, W$).

Zusammenfassung

Die Addition von $[(\eta^7-C_7H_7)M(CO)_3]^+$, $[(\eta^6-C_6H_5)Mn(CO)_3]^+$ und $(\eta^5-C_5H_5)Fe(\eta^5-C_5H_4COCl)$ an die deprotonierten, koordinierten Benzol-, Benzothiophen-, Inden-, Fluoren- und Diphenylmethan-Liganden in Tricarbonylchromverbindungen führt unter C–C-Kupplung zu den Kohlenwasserstoff-verbrückten Komplexen $(OC)_3Cr(\mu-\eta^6:\eta^6-C_6H_5-C_7H_7)M(CO)_3$ (**1a, b**) ($M = Cr, Mo$), $(OC)_3Cr(\mu-\eta^6:\eta^5-C_6H_5-C(O)C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_5)$ (**2**), $(OC)_3Cr(\mu-\eta^6:\eta^6-C_8H_5S-C_7H_7)Mo(CO)_3$ (**3**),

Correspondence to: Prof. Dr. W. Beck.

* XXV. Mitteilung siehe Lit. 1.

$(\text{OC})_3\text{Cr}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^5\text{-C}_8\text{H}_5\text{S-C}_6\text{H}_6)\text{Mn}(\text{CO})_3$ (4), $(\text{OC})_3\text{Cr}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_9\text{H}_7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3$ (5), $(\text{OC})_3\text{Cr}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_9\text{-C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3$ (6a, b, c) und $(\text{OC})_3\text{Cr}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_{11}\text{-C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3$ (7a, b, c) (M = Cr, Mo, W).

Einleitung

Aromatenkomplexe mit $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen sind wegen ihrer leichten Zugänglichkeit und ihrer großen Stabilität in der organischen Synthese [2] vielseitig verwendbar. Durch die Koordination eines Aromaten an eine $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe verändern sich dessen chemische Eigenschaften signifikant [3]. Die stark elektronenziehende Wirkung des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmentes verursacht eine Verminderung der Elektronendichte am Aromaten. Dadurch wird unter anderem die Acidität der Ring- [4] und der benzyllischen Protonen [5] erhöht. Für die organische Synthese ist die sterische Hinderung von Bedeutung, da dadurch das angreifende Elektrophil zur freien Seite dirigiert wird [2].

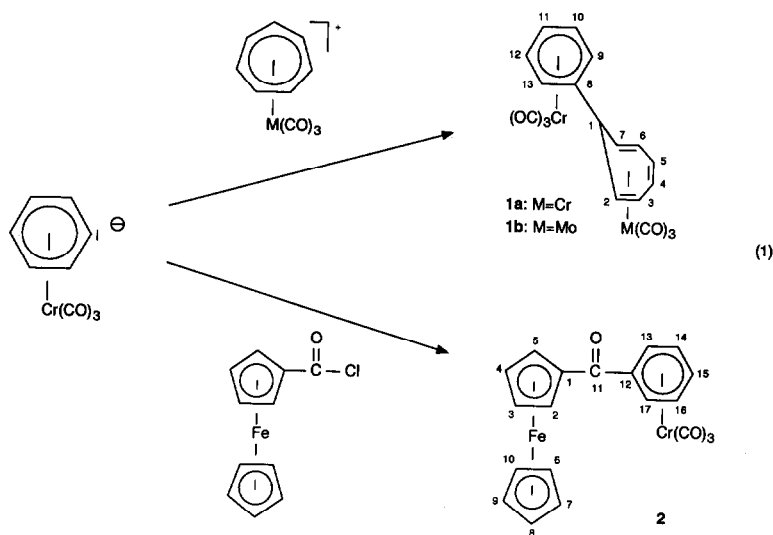
Die Deprotonierung von $(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ gelingt in annehmbaren Ausbeuten durch Umsetzung mit $^n\text{BuLi}$ bei tiefen Temperaturen [4]. Hierbei ist auf die genaue Einhaltung der Reaktionsbedingungen zu achten, da sonst Nebenreaktionen, wie etwa der Angriff des Butyl-Anions an einem CO-Liganden oder an einem C-Atom des Aromaten in den Vordergrund treten [6]. $(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})$ läßt sich auch durch eine Transmetallierungsreaktion aus $[(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)]_2\text{Hg}$ mit $^n\text{BuLi}$ darstellen [7]. $(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})$ reagiert mit einer Vielzahl von Elektrophilen, wie etwa Alkylhalogeniden, CO_2 , oder Benzaldehyd [4]. Semmelhack nutzte die Kombination aus Metallierung und nucleophiler Substitution, welche ebenfalls durch eine koordinierte $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe erleichtert wird [3], zur Synthese von Frenolicin [8]. Widdowson gelang die Darstellung von verschiedenen Heteroaromaten durch *ortho*-Metallierung von $(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{F})$ und anschließender Umsetzung mit bifunktionellen Elektrophilen [9]. Ebenso wurde in diesem Arbeitskreis die Funktionalisierung der normalerweise inerten 4-Position von Indolen durch Metallierung der entsprechenden Chrom-Komplexe durchgeführt [10]. Auch die Regioselektivität der Metallierung einer großen Anzahl weiterer substituierter Aromatenkomplexe wurde untersucht [11].

Heterobimetallische Komplexe konnten kürzlich aus $(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})$ durch Umsetzung mit Ph_3AuCl , $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ und Cp_2TiCl_2 synthetisiert werden [12].

Wir untersuchten das Verhalten von $(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})$ gegenüber kationischen π -Komplexen. Die Umsetzung mit $[(\text{OC})_3\text{M}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{BF}_4$ (M = Cr, Mo) verläuft unter C-C-Kupplung und führt zu den Komplexen **1a** und **1b**.

Als Nebenprodukte werden dabei in nicht unerheblichen Mengen $(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ und $(\text{OC})_3\text{M}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_7\text{H}_7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3$ [13] gebildet. Dies deutet auf eine über 17- bzw. 19-Elektronen-Radikale verlaufende Elektronen-Transfer-Reaktion hin [14].

Das Kohlenwasserstoffgerüst in **1a** und **1b** ist bekannt [15]. Die Umsetzung von Phenylcycloheptatrien mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ führt zu einem Gemisch aus *exo*- und *endo*-Isomeren von $(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_7\text{-C}_6\text{H}_5)$ [16]. Das reine *exo*-Isomere läßt sich aus $(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_7\text{OCH}_3)$ durch Umsetzung mit PhMgBr darstellen [17]. Die Addition der metallorganischen Nucleophile $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7)]^-$ an kationische, koordinierte Kohlenwasserstoffe wurde von Deganello und Behrens beschrieben



[18]. Wir untersuchten kürzlich das Verhalten von $[(OC)Mn(\eta^4-C_7H_8)]^-$, $[(OC)_3Mn(\eta^4-C_8H_{10})]^-$ und $[(OC)_3Mn(\eta^4-C_8H_8)]^-$ gegenüber den Elektrophilen $[(OC)_3M(\eta^7-C_7H_7)]BF_4$ [1] (M = Cr, Mo, W).

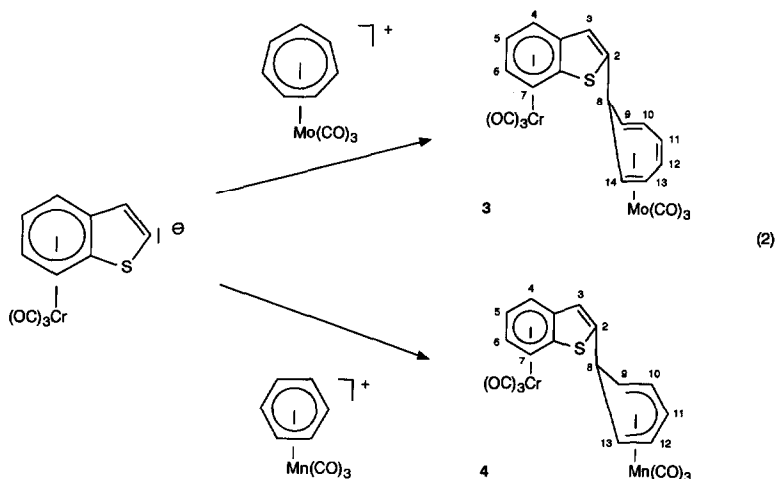
Mit $(\eta^5-C_5H_5)Fe(\eta^5-C_5H_4C(O)Cl)$ als Elektrophil reagiert $(OC)_3Cr(\eta^6-C_6H_5Li)$ zu der Verbindung 2, die schon früher durch Umsetzung von $(\eta^5-C_5H_5)Fe(\eta^5-C_5H_4-C_6H_5)$ mit $Cr(CO)_6$ erhalten wurde [19]. Die hier vorgestellte Synthese erscheint uns als eine attraktive Alternative, da ein Reaktionsschritt weniger benötigt wird. Ein strukturell ähnlicher Komplex ist die Verbindung $(\eta^5-C_5H_5)Fe(\mu-\eta^5: \eta^5-C_5H_4C(O)-C_5H_4)Mn(CO)_3$ [20].

Davidson *et al.* untersuchte die Deprotonierung und Methylierung von Benzothiophenetricarbonylchrom [21]. Mit $nBuLi$ erfolgt die Deprotonierung selektiv an der 2-Position des Thiophen-Liganden.

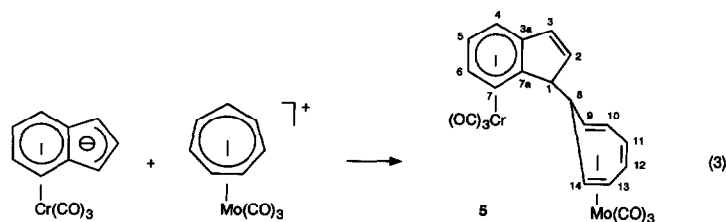
Die Addition von $[(OC)_3Cr(\eta^6-C_8H_5S)]^-$ an den Tropyliumliganden von $[(OC)_3Mo(\eta^7-C_7H_7)]^+$ und an den Benzolliganden von $[(CO)_3Mn(\eta^6-C_6H_6)]^+$ führt zu den Kohlenwasserstoff-verbrückten Komplexen 3 und 4. Von 4 konnten keine befriedigenden Elementaranalysen erhalten werden. Allerdings sprechen die spektroskopischen Daten eindeutig für die Existenz von 4.

Die Deprotonierung des Chromkomplexes von Inden gelingt mit KH bei tiefen Temperaturen [22]. Bei Temperaturen oberhalb von $-20^\circ C$ wandert dabei die $Cr(CO)_3$ -Gruppe vom Sechs- zum Fünfring. Mit Wasser oder Essigsäure reagiert $[(OC)_3Cr(\eta^6-C_9H_7)]^-$ zurück zum Ausgangskomplex $(OC)_3Cr(\eta^6-C_9H_8)$ und mit Methyljodid unter Methylierung der 1- und der 3-Position [23].

Im Gegensatz zu $[(OC)_3Cr(\eta^6-C_9H_7)]^-$ reagieren die entsprechenden Anionen mit $Mo(CO)_3$ - bzw. $W(CO)_3$ -Gruppen mit Wasser oder Essigsäure zu stabilen Metallhydriden bzw. mit Methyljodid zu $(OC)_3(\eta^5-C_9H_7)M-CH_3$ (M = Mo, W) [23]. Indenylverbrückte bimetallische Komplexe sind selten. Green *et al.* beschrieb die Synthese eines Re-Rh-Komplexes mit einer $\mu-\eta^6: \eta^3-C_9H_7$ -Brücke [24]. Kürzlich wurde die Verbindung $(OC)_3Cr(\mu-\eta^6: \eta^3-C_9H_7)Rh(COD)$ beschrieben [22].

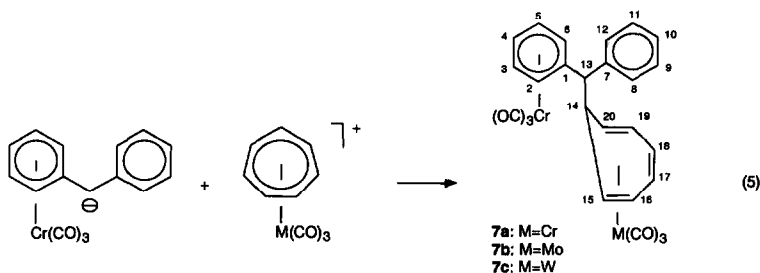


Die Addition von $[(OC)_3Cr(\eta^6-C_9H_7)]^-$ an den Tropyliumliganden von $[(OC)_3Mo(\eta^7-C_7H_7)]^+$ liefert den Kohlenwasserstoff-verbrückten Komplex 5.



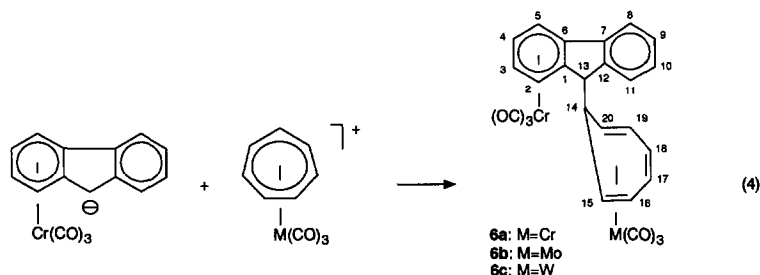
Das Indenylfragment wird im Gegensatz zur Methylierung nur an C-1 angegriffen. Das Anion $[(OC)_3Cr(\eta^6\text{-fluorenyl})]^-$ ist durch Umsetzung von $C_{13}H_9Li$ mit $Cr(CO)_6$ [25] oder durch Deprotonierung des Chromkomplexes von Fluoren [23] zugänglich. Untersuchungen zur Kinetik der Bildung von $[(OC)_3Cr(\eta^6-C_{13}H_9)]^-$ und den spektroskopischen Daten führten Ceccon *et al.* durch [26]. Die Methylierung des Anions erfolgt je nach gewählten Reaktionsbedingungen an C-9 in *endo*- oder in *exo*-Stellung bezüglich der $Cr(CO)_3$ -Gruppe [23]. Führt man die Deprotonierung mit einem Überschuß $tBuOK$ durch und setzt mit Acetylchlorid um, entsteht die Acetylverbindung von $[(OC)_3Cr(\eta^6-C_{13}H_9-C(O)-CH_3)]^-$ in seiner Enolform [23]. Im Gegensatz dazu reagieren die entsprechenden Anionen von Mo und W mit MeJ unter Angriff des Elektrophils am Metallatom und nicht an C-9 [27].

Wir fanden, daß $[(OC)_3Cr(\eta^6-C_{13}H_9)]^-$ unter C-C-Kupplung mit $[(OC)_3M(\eta^7-C_7H_7)]^+$ ($M = Cr, Mo, W$) zu den Verbindungen **6a–6c** reagiert.



Das Kohlenwasserstoffgerüst von **6a–6c** wurde schon früher aus $C_{13}H_9Na$ und C_7H_7Br synthetisiert [28].

Die Deprotonierung des Chromkomplexes von Diphenylmethan gelingt mit KH als Base [26]. Wie das Anion des Chromkomplexes von Fluoren addiert sich $[(OC)_3Cr(\eta^6-C_{13}H_{11})]^-$ an den Tropyliumliganden von $[(OC)_3M(\eta^7-C_7H_7)]^+$ ($M = Cr, Mo, W$) unter Bildung von **7a–7c**.



Diphenylcycloheptatrienylmethan wurde von Lewis *et al.* als Ligand eingesetzt [29].

In den IR-Spektren der Verbindungen **1a, 1b** findet man zahlreiche Absorptionen im Carbonylbereich. In den 1H -NMR-Spektren von **1a** und **1b** treten die vier typischen Signalgruppen des Cycloheptatriengerüsts auf [30]. Für die Protonen der koordinierten Phenylgruppe beobachtet man ein intensives Multipllett bei 5.24 ppm.

Die Verbindung **2** zeigt im IR-Spektrum neben den Banden für die $Cr(CO)_3$ -Gruppe eine Absorption bei 1633 cm^{-1} für die Ferrocenacyeinheit. Im 1H -NMR-Spektrum von **2** ist das typische Muster einer Ferrocenyleinheit zu erkennen [31]. Die Protonen 13-H bis 17-H des Phenylringes erscheinen als drei getrennte Signalgruppen [19]. Die Zuordnung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von **2** gelingt durch Vergleich mit den entsprechenden Daten von Diacetylferrocen [32], $(\eta^5-C_5H_5)Fe(\mu-\eta^5:\eta^1-C_5H_4C(O)Mn(CO)_5)$ [33] und $(OC)_3Cr(\mu-\eta^6:\eta^6-C_6H_5-C_6H_5)Cr(CO)_3$ [34].

Für die Komplexe **3** bis **7** sind in den IR-Spektren die Bandenmuster für die jeweils zwei verschiedenen $M(CO)_3$ -Einheiten charakteristisch. In den 1H -NMR-Spektren von **3** und **4** erkennt man die Signale der Cycloheptatrienyl- bzw. der Cyclohexadienyleinheit [35]. Die Zuordnung der Protonen-Signale des Benzo[*b*]thiophenfragmentes von **3** und **4** ist durch Vergleich mit $(OC)_3Cr(\text{Benzo}[b]\text{thiophen})$ möglich [21].

Die 1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten von **5** ließen sich durch Vergleich der Kopplungskonstanten und durch die Aufnahme eines $^1H/^{13}C$ -shiftkorrelierten NMR-Spektrums zuordnen. Bei **5** wird für 1-H ein Doppeltriplett beobachtet. Dieses Aufspaltungsmuster erklärt sich durch die drei Kopplungen $^3J_{1-8} = 9.27\text{ Hz}$, $^3J_{1-2} = 1.95\text{ Hz}$ und $^4J_{1-3} = 1.71\text{ Hz}$. Für 8-H findet man ein virtuelles Quartett, das durch die Überlagerung von zwei Triplets entsteht. Aufgrund des Asymmetriezentrums an C-1 sind 9-H und 14-H, 10-H und 13-H sowie 11-H und 12-H des Cycloheptatriensystems chemisch nicht äquivalent. So findet man für diese H-Atome Signale bei unterschiedlichen Verschiebungen.

Auch die Verbindungen **6a–6c** und **7a–7c** enthalten mit C-13 ein Asymmetriezentrum, so daß man für die H- und C-Atome am Cycloheptatriensystem

getrennte Signale beobachtet. Die Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **6a–6c** und **7a–7c** lassen sich durch Vergleich mit den entsprechenden Daten von **5**, $(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_9)$ und $(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_{11})$ interpretieren [26]. Die Verschiebungen [36] der Signale von ^{13}H und gefundenen Kopplungskonstanten [37] bei **6a–6c** und **7a–7c** sind charakteristisch für die *exo*-Position eines Restes am Cycloheptatrienring des $(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3$ -Fragmentes ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$).

Die hier dargestellten Reaktionen zeigen, daß sich anionische Aromatenkomplexe mit $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen an metallorganische Elektrophile addieren lassen. Dieser Reaktionstyp erweist sich so als geeignete Methode zum Aufbau neuer kohlenwasserstoffverbrückter Komplexe mit größeren aromatischen Systemen als Brückenliganden.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln und unter Argon durchgeführt.

$(\text{OC})_3\text{Cr}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**1a**)

Zu einer gelben Lösung von 100 mg (0.47 mmol) $(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ [4] in 15 ml THF gibt man bei -40°C 0.38 ml (0.5 mmol, 1.3 molar in Hexan) $^n\text{BuLi}$. Man erwärmt innerhalb von 30 min auf -25°C , rührt bei dieser Temperatur weitere 30 min und gibt zu der gelbgrünlichen Lösung bei -40°C portionsweise 141 mg (0.45 mmol) $[(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{BF}_4$ [38]. Es entsteht innerhalb weniger Minuten eine rote, klare Lösung. Nach 15 min wird auf RT erwärmt und weitere 20 min gerührt. Man zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab, extrahiert mit zweimal 10 ml CH_2Cl_2 und engt auf 3 ml ein. Nach dem Aufbringen auf eine Chromatographiesäule (Durchmesser 1 cm, 30 cm lang, Kieselgel, CH_2Cl_2 /Ether 2:1) eluiert man mit einem Gemisch aus CH_2Cl_2 /Ether 2:1 eine rote Fraktion, wobei Vor- und Nachlauf abgetrennt werden. Nach dem Einengen und Waschen mit Pentan erhält man **1a** als ziegelrotes Pulver.

Ausbeute 103 mg (52%). IR (Nujol, cm^{-1}): 1982vs, 1968sh, 1925m, 1911m, 1901s, 1890s, 1870s, ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 90 MHz): δ 3.40 (m, 1H, 1-H), 3.97 (m, 2H, 2, 7-H), 4.76 (m, 2H, 3, 6-H), 5.24 (m, 5H, 9, 10, 11, 12, 13-H), 6.03 (m, 2H, 4, 5-H) ppm. (Gef.: C, 51.20; H, 2.69. $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{Cr}_2\text{O}_6$ ber.: C, 51.81; H, 2.73%. Molmasse 440.0).

$(\text{OC})_3\text{Cr}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3$ (**1b**)

1b wird wie **1a** aus 205 mg (0.96 mmol) $(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ 0.77 ml (1 mmol, 1.3 molar in Hexan) $^n\text{BuLi}$ und 329 mg (0.92 mmol) $[(\text{OC})_3\text{Mo}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{BF}_4$ [38] dargestellt.

Ausbeute 258 mg (58%). IR (Nujol, cm^{-1}): 1985sh, 1975vs, 1932m, 1905s, 1889s, 1872s. ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 90 MHz): δ 3.65 (t, 1H, 1-H), 4.09 (m, 2H, 2, 7-H), 4.90 (m, 2H, 3, 6-H), 5.24 (m, 4H, 9, 10, 11, 12, 13-H), 6.06 (m, 2H, 4, 5-H) ppm. (Gef.: C, 46.57; H, 2.20. $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{CrMoO}_6$ ber.: C, 47.11; H, 2.47%. Molmasse 483.94).

$(\text{OC})_3\text{Cr}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ (**2**)

Zu einer roten Lösung von 130 mg (0.52 mmol) Ferrocensäurechlorid [39] gibt man bei -40°C die aus 116 mg (0.54 mmol) $(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ und 0.43 ml (0.56

mmol, 1.3 molar in Hexan) $^n\text{BuLi}$ erhaltene Lösung von $[(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)]^-$ in 10 ml THF. Man läßt langsam auf RT kommen und rührt 0.5 h. Nach dem Einengen der Lösung erhält man einen rotbraunen Rückstand, der mit 15 ml CH_2Cl_2 extrahiert wird. Diese Lösung wird auf 3 ml eingengt und auf eine Chromatographiesäule (Durchmesser 1 cm, 30 cm lang, Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ 2:1) aufgebracht. Man eluiert einen gelben Vorlauf mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ (2:1). Mit CH_2Cl_2 wäscht man die rote Hauptfraktion von der Säule. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Waschen mit Pentan und Trocknen am Hochvakuum erhält man **2** als rotes Pulver. Ausbeute 80 mg (36%). IR (Nujol, cm^{-1}): 1976s, 1963m, 1905m, 1892m, 1872vs, 1633m. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 90 MHz): δ 4.30 (s, 5H, 6, 7, 8, 9, 10-H), 4.67 (vt, 2H, 3, 4-H), 4.97 (vt, 2H, 2, 5-H), 5.42 (t, 2H, 14, 16-H), 5.66 (t, 1H, 15-H, $J_{15-14,16} = 7.2$ Hz), 6.21 (d, 2H, 13, 17-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 22.5 MHz): δ 70.60 (C-6, 7, 8, 9, 10), 71.32, 72.88 (C-2, 3, 4, 5), 77.33 (C-1), 90.40 (C-15), 95.08, 95.41 (C-13, 14, 16, 17), 101.10 (C-12), 194.71 (C-11), 231.84 (Cr-CO) ppm. (Gef.: C, 55.58; H, 3.34. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{CrFeO}_4$ ber.: C, 56.35; H, 3.28%. Molmasse 425.85).

$(\text{OC})_3\text{Cr}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_8\text{H}_5\text{S-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3$ (**3**)

Zu einer gelben Lösung von 100 mg (0.37 mmol) $(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_6\text{S})$ [21] in 10 ml THF gibt man bei -78°C 0.247 ml (0.37 mmol, 1.5 molar in Hexan) $^n\text{BuLi}$. Nach 30 min versetzt man diese gelbgrüne Lösung mit 119 mg (0.33 mmol) $[(\text{OC})_3\text{Mo}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{BF}_4$, wobei eine rotbraune Suspension entsteht. Es wird langsam auf -20°C erwärmt, 30 min gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der rotbraune Rückstand wird mit 10 ml CH_2Cl_2 extrahiert und eingengt. Nun wird mit 10 ml Pentan gewaschen und das rote Pulver am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 121 mg (68%). IR (Nujol, cm^{-1}): 1996s, 1964m, 1949s, 1913m, 1873vs, 1848s. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_3CN): δ 3.23 (t, 1H, 8-H), 5.51 (t, 4H, 9, 10, 13, 14-H), 6.33 (m, 4H, 5, 6, 11, 12-H), 6.73 (t, 2H, 4, 7-H), 7.04 (s, 1H, 3-H) ppm. (Gef.: C, 45.87; H, 2.33. $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{CrMoS}$ ber.: C, 46.60; H, 2.22%. Molmasse 540.0).

$(\text{OC})_3\text{Cr}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^5\text{-C}_8\text{H}_5\text{S-C}_6\text{H}_6)\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**4**)

100 mg (0.37 mmol) $(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_6\text{S})$ werden in 10 ml THF gelöst, auf -78°C abgekühlt und mit 0.24 m (0.38 mmol, 1.5 molar in Hexan) $^n\text{BuLi}$ versetzt. Nach 20 min Rühren bei dieser Temperatur gibt man 134 mg (0.37 mmol) $[(\text{OC})_3\text{Mn}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6$ [40] hinzu. Rasch entsteht eine tiefrote Lösung, die auf RT erwärmt und von Lösungsmittel befreit wird. Es wird mit 10 ml CH_2Cl_2 extrahiert, die CH_2Cl_2 -Lösung auf wenige ml eingengt und dann auf eine Chromatographiesäule gegeben (Durchmesser 1 cm, 30 cm lang, Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ 2:1). Man trennt das Produkt als orangefarbene Hauptfraktion ab. Befriedigende Elementaranalysenwerte konnten von **4** nicht erhalten werden.

Ausbeute 16 mg (9%). IR (Nujol, cm^{-1}): 2025s, 1972s, 1950vs, 1902m, 1872m. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 90 MHz): δ 3.43 (t, 2H, 9, 13-H), 3.99 (t, 1H, 8-H), 5.04 (t, 2H, 10, 12-H), 5.30 (m, 2H, 5, 6-H), 5.90 (m, 1H, 11-H), 6.16 (m, 2H, 4, 7-H), 6.52 (s, 1H, 3-H) ppm.

$(\text{OC})_3\text{Cr}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_9\text{H}_7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3$ (**5**)

176 mg (0.70 mmol) $(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_9\text{H}_8)$ [22] werden bei -50°C in 20 ml THF vorgelegt und unter Luftausschluß mit 28 mg (0.7 mmol) KH versetzt. Es wird

langsam auf -20°C erwärmt, wobei eine heftige Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach 2 h Rühren bei dieser Temperatur wird wieder auf -50°C abgekühlt und 229 mg (0.64 mmol) $[(\text{OC})_3\text{Mo}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{BF}_4$ zugegeben. Es entsteht sofort eine braunorangefarbene Suspension. Man läßt nun das Reaktionsgemisch langsam auf RT kommen, rührt weitere 30 min und zieht das Lösungsmittel am Hochvakuum ab. Der gelborange Rückstand wird mit 20 ml CH_2Cl_2 extrahiert, vom Lösungsmittel befreit und mehrmals mit Pentan gewaschen. Nach 2 h Trocknen am Hochvakuum fällt **5** als orangegelbes Pulver an.

Ausbeute 270 mg (81%). IR (Nujol, cm^{-1}): 1993s, 1981m, 1962vs, 1906s, 1878vs, 1861s. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2): δ 2.61 (dt, 1H, 1-H, $J_{1-8} = 9.27$ Hz, $J_{1-2} = 1.95$ Hz, $J_{1-3} = 1.71$ Hz), 3.09 (vq, 1H, 8-H, $J_{8-9,14} = 8.30$ Hz), 3.79 (dd, 1H, 9-H), 4.08 (dd, 1H, 14-H), 5.05, 5.19 (dd, 2H, 5, 6-H, $J_{5-6} = 9.28$ Hz, $J_{6-7} = 6.84$ Hz), 5.27 (m, 2H, 10, 13-H), 5.68, 5.95 (dd, 2H, 4, 7-H, $J_{4-5} = 6.84$ Hz), 6.16 (m, 2H, 11, 12-H), 6.27 (dd, 1H, 2-H, $J_{2-3} = 5.74$ Hz), 6.44 (dd, 1H, 3-H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (MHz, CD_2Cl_2): δ 43.65 (C-8), 60.41 (C-1), 66.96, 67.77 (C-9, 14), 88.88, 90.03 (C-4, 7), 90.11, 90.03 (C-10, 13), 97.52, 97.68 (C-11, 12), 101.58, 101.64 (C-5, 6), 113.95, 114.40 (C-3a, 7a), 129.86 (C-3), 138.06 (C-2), 233.73 (Cr-CO) ppm. (Gef.: C, 50.75; H, 2.91. $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{CrMoO}_6$ ber.: C, 50.59; H, 2.70%. Molmasse 522.28).

$(\text{OC})_3\text{Cr}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_9\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**6a**)

In einer Lösung von 100 mg (0.33 mmol) $(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_{10})$ [23] in 10 ml THF werden 70 mg (1.76 mmol) KH gegeben. Es ist eine heftige Gasentwicklung zu beobachten. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wird zentrifugiert und die überstehende tiefrote Lösung in ein zweites Reaktionsgefäß übergeführt. Nach dem Abkühlen auf -78°C werden 103 mg (0.33 mmol) $[(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{BF}_4$ zugegeben. Man läßt langsam auf RT kommen und rührt noch 1 h. Das Lösungsmittel wird am Hochvakuum abgezogen und der rote Rückstand mit 2-mal 20 ml Ether extrahiert. Die Lösung wird auf etwa 5 ml eingeeengt und auf eine Chromatographiesäule (Durchmesser 1 cm, 25 cm lang, Kieselgel, Ether) aufgegeben. Mit Ether trennt man eine breite, rotorangefarbene Bande von einer sehr langsam wandernden roten Bande ab. Das rotorangefarbene Produkt wird vom Lösungsmittel befreit, dreimal mit Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 24 mg (10.4%). IR (Nujol, cm^{-1}): 1972s, 1957vs, 1925sh, 1900s, 1881vs, 1874sh. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, Aceton- d_6): δ 2.52 (d, 1H, 13-H, $J_{13-14} = 10.8$ Hz), 3.00 (m, 1H, 14-H), 3.96 (tr, 1H, 20-H, $J_{20-19,14} = 8.3$ Hz), 4.06 (tr, 1H, 15-H, $J_{15-14,16} = 8.3$ Hz), 5.42 (m, 2H, 16, 19-H), 5.63 (m, 2H, 3, 4-H), 6.41 (m, 4H, 2, 5, 17, 18-H), 7.35 (m, 2H, 9, 10-H), 7.70 (d, 1H, 11-H, $J_{11-10} = 6.5$ Hz), 7.74 (d, 1H, 8-H, $J_{8-9} = 6.5$ Hz) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (22.5 MHz, Aceton- d_6): δ 41.62 (C-13), 54.56 (C-14), 65.91 (C-20), 66.33 (C-15), 87.99 (C-2), 91.79 (C-5), 92.64 (C-3), 93.03 (C-4), 99.99 (C-17, 18), 100.57 (C-16, 19), 110.31, 114.52 (C-1, 6), 121.35 (C-8), 126.03 (C-11), 128.01 (C-9), 128.24 (C-10), 138.43, 143.17 (C-7, 12) ppm. (Gef.: C, 59.17; H, 3.36. $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{Cr}_2\text{O}_6$ ber.: C, 59.17; H, 3.06%. Molmasse 527.77).

$(\text{OC})_3\text{Cr}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_9\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3$ (**6b**)

6b wird wie **6a** aus 100 mg (0.33 mmol) $(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_{10})$, 70 mg (1.76 mmol) KH und 118 mg (0.33 mmol) $[(\text{OC})_3\text{Mo}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{BF}_4$ synthetisiert. Das Produkt ist ein orangefarbenes Pulver.

Ausbeute 31 mg (12.5%). IR (Nujol, cm^{-1}): 1985vs, 1958vs, 1934, 1909s, 1883vs, 1867vs. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, Aceton- d_6): δ 2.99 (d, 1H, 13-H, $J_{13-14} = 10.8$ Hz), 3.24 (m, 1H, 14-H), 4.22 (m, 2H, 15, 20-H), 5.45 (m, 2H, 16, 19-H), 5.64 (m, 2H, 3, 4-H), 6.41 (m, 4H, 2, 5, 17, 18-H), 7.38 (m, 2H, 9, 10-H), 7.71 (d, 1H, 11-H, $J_{11-10} = 6.5$ Hz), 7.72 (d, 1H, 8-H, $J_{8-9} = 6.5$ Hz) ppm. (Gef.: C, 54.30; H, 3.18. $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{CrMoO}_6$ ber.: C, 54.57; H, 2.82%. Molmasse 572.26).

$(\text{OC})_3\text{Cr}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_9\text{-C}_7\text{H}_7)\text{W}(\text{CO})_3$ (**6c**)

6c wird wie **6a** aus 100 mg (0.33 mmol) $(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_{10})$, 70 mg (1.76 mmol) KH und 147 mg (0.33 mmol) $[(\text{OC})_3\text{W}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{BF}_4$ [41] synthetisiert. Das Produkt ist ein rotes Pulver.

Ausbeute 28 mg (13.2%). IR (Nujol, cm^{-1}): 1979s, 1958s, 1900sh, 1872vs. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, Aceton- d_6): δ 3.02 (d, 1H, 13-H, $J_{13-14} = 10.0$ Hz), 3.34 (m, 1H, 14-H), 4.09 (tr, 1H, 20-H, $J_{20-14,19} = 8.3$ Hz), 4.18 (tr, 1H, 15-H, $J_{15-14,16} = 8.3$ Hz), 5.44 (m, 2H, 16, 19-H), 5.64 (m, 2H, 3, 4-H), 6.42 (m, 4H, 2, 5, 17, 18-H), 7.34 (m, 2H, 9, 10-H), 7.72 (d, 1H, 11-H, $J_{11-10} = 6.5$ Hz), 7.73 (d, 1H, 8-H, $J_{8-9} = 6.5$ Hz) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (22.5 MHz, Aceton- d_6): δ 45.26 (C-13), 59.41 (C-14), 60.58 (C-20), 61.13 (C-15), 87.92 (C-2), 92.12 (C-5), 92.60 (C-3), 93.03 (C-4), 95.30 (C-17, 18), 100.18 (C-16, 19), 110.42, 114.5 (C-1, C-6), 120.44 (C-8), 126.26 (C-11), 128.04 (C-9), 128.21 (C-10), 138.64, 142.81 (C-7, 12) ppm. (Gef.: C, 46.85; H, 2.81. $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{CrO}_6\text{W}$ ber.: C, 47.34; H, 2.45%. Molmasse 659.63).

$(\text{OC})_3\text{Cr}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_{11}\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**7a**)

7a wird wie **6a** aus 100 mg (0.33 mmol) $(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_{12})$ [42] 70 mg (1.76 mmol) KH und 103 mg (0.33 mmol) $[(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{BF}_4$ synthetisiert. Das Produkt ist ein rotorangefarbenes Pulver.

Ausbeute 76 mg (44.4%). IR (Nujol, cm^{-1}): 1978vs, 1959s, 1918s, 1888vs, 1873vs. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, Aceton- d_6): δ 2.07 (d, 1H, 13-H, $J_{13-14} = 10.7$ Hz), 3.66 (m, 3H, 14, 15, 20-H), 5.02 (m, 2H, 16, 19-H), 5.46 (m, 4H, 2, 3, 4, 5-H), 6.01 (d, 1H, 6-H, $J_{6-5} = 6.2$ Hz), 6.25 (m, 2H, 17, 18-H), 7.27 (m, 5H, 8, 9, 10, 11, 12-H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (22.5 MHz, Aceton- d_6): δ 35.99 (C-13), 40.51 (C-14), 65.86 (C-15), 67.34 (C-20), 91.66, 95.19, 95.99, 96.33, 97.12 (C-2, 3, 4, 5, 6), 99.25 (C-16), 99.44 (C-17, 18), 100.35 (C-19), 111.01 (C-1), 127.35 (C-10), 128.93 (C-9, 11), 129.65 (C-8, 12), 136.30 (C-7), 232.27, 233.71 (Cr-CO) ppm. (Gef.: C, 58.05; H, 3.42. $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Cr}_2\text{O}_6$ ber.: C, 58.88; H, 3.42%. Molmasse 530.32).

$(\text{OC})_3\text{Cr}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_{11}\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3$ (**7b**)

7b wird wie **6a** aus 100 mg (0.33 mmol) $(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_{12})$, 70 mg (1.76 mmol) KH und 118 mg (0.33 mmol) $[(\text{OC})_3\text{Mo}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{BF}_4$ synthetisiert. Das Produkt ist ein orangefarbenes Pulver.

Ausbeute 72 mg (38.5%). IR (Nujol, cm^{-1}): 1982vs, 1951vs, 1925s, 1901sh, 1878vs. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, Aceton- d_6): δ 2.45 (d, 1H, 13-H, $J_{13-14} = 10.7$ Hz), 3.62 (tr, 1H, 15-H, $J_{15-14,16} = 7.9$ Hz), 3.88 (m, 1H, 14-H), 4.17 (tr, 1H, 20-H, $J_{20-14,19} = 7.9$ Hz), 5.07 (m, 2H, 16, 19-H), 5.51 (m, 4H, 2, 3, 4, 5-H), 6.03 (d, 1H, 6-H, $J_{6-5} = 6.2$ Hz), 6.32 (m, 2H, 17, 18-H), 7.28 (m, 5H, 8, 9, 10, 11, 12-H) ppm. (Gef.: C, 53.84; H, 3.15. $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{CrMoO}_6$ ber.: C, 54.38; H, 3.16%. Molmasse 574.27).

$(OC)_3Cr(\mu-\eta^6:\eta^6-C_{13}H_{11}-C_7H_7)W(CO)_3$ (**7c**)

7c wird wie **6a** aus 100 mg (0.33 mmol) $(OC)_3Cr(\eta^6-C_{13}H_{12})$, 70 mg (1.76 mmol) KH und 147 mg (0.33 mmol) $[(OC)_3W(\eta^7-C_7H_7)]BF_4$ synthetisiert. Das Produkt ist ein rotes Pulver.

Ausbeute 84 mg (39.0%). IR (Nujol, cm^{-1}): 1980s, 1952s, 1920m, 1888vs, 1869s. 1H -NMR (90 MHz, Aceton- d_6): δ 2.50 (d, 1H, 13-H, $J_{13-14} = 11.0$ Hz), 3.58 (m, 1H, 14-H), 4.08 (m, 2H, 15, 20-H), 4.92 (m, 1H, 19-H), 5.49 (m, 5H, 2, 3, 4, 5, 16-H), 6.03 (d, 1H, 6-H, $J_{6-5} = 6.4$ Hz), 6.35 (m, 2H, 17, 18-H), 7.29 (m, 5H, 8, 9, 10, 11, 12-H) ppm. ^{13}C -NMR (22.5 MHz, Aceton- d_6): δ 44.15 (C-13), 59.23 (C-14), 61.65 (C-15), 61.72 (C-20), 91.70, 95.12, 95.95, 96.18, 96.26 (C-2, 3, 4, 5, 6), 97.51 (C-17, 18), 99.71 (C-16, 19), 111.06 (C-1), 127.56 (C-10), 128.93 (C-9, 11), 129.61 (C-8, 12), 139.40 (C-7), 210.75 (W-CO), 233.67 (Cr-CO) ppm. (Gef.: C, 46.92; H, 2.86. $C_{26}H_{18}CrO_6W$ ber.: C, 47.16; H, 2.74%. Molmasse 662.18).

Dank

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

Literatur

- 1 M. Wieser, K. Sünkel, Ch. Robl und W. Beck, Chem. Ber., 125 (1992) 1369.
- 2 L.S. Liebeskind, Adv. Met. Org. Chem., 1 (1989) 99; 2 (1991) 1.
- 3 M.F. Semmelhack, J. Organomet. Chem. Libr., 1 (1976) 361; J.P. Collmann, L.S. Hegedus, J.R. Norton und R.G. Finke, Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987.
- 4 M.F. Semmelhack, J. Bisaka und M. Czarny, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 768; R.J. Card und W.S. Trahanovsky, J. Org. Chem., 45 (1980) 2560.
- 5 G. Simonneaux und G. Jaouen, Tetrahedron, 35 (1979) 2249; G. Jaouen, A. Meyer und G. Simonneaux, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1975) 813; H. des Abbayes und M.A. Boudeville, J. Org. Chem., 42 (1977) 4104.
- 6 M.D. Rausch, G.A. Moser und W.A. Lee, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 9 (1979) 357.
- 7 M.D. Rausch und R.E. Gloth, J. Organomet. Chem., 153 (1978) 59.
- 8 M.F. Semmelhack und A. Zask, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 2034.
- 9 M. Gharshou und D.A. Widdowson, J. Chem. Soc., Perkin Trans., (1983) 3065.
- 10 G. Nechvatal und D.A. Widdowson, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1982) 467.
- 11 N.F. Masters und D.A. Widdowson, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1983) 955; P.J. Beswick, S.J. Leach, N.F. Masters, D.A. Masters und D.A. Widdowson, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984) 46; N.F. Masters, N. Mathews, G. Nechvatal und D.A. Widdowson, Tetrahedron, 45 (1989) 5955; S.J. Coote und S.G. Davies, J. Organomet. Chem., 379 (1989) 81; M. Fukui, T. Ikeda und T. Oishi, Tetrahedron Lett., 23 (1982) 1605; M. Uemura, N. Nishikawa, K. Take, M. Ohnishi, K. Hirotsu, T. Higuchi und J. Hayashi, J. Org. Chem., 48 (1983) 2349; M. Kumura, K. Take und J. Hayashi, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1983) 858.
- 12 P.H. van Rooyen, M. Schindehutte und S. Lotz, Organometallics, 11 (1992) 1104; S. Lotz, M. Schindehutte und P.H. van Rooyen, Organometallics, 11 (1992) 629.
- 13 J.D. Munro und P.L.O. Pauson, J. Chem. Soc., (1961) 3484; R. Panter und M.L. Ziegler, Z. Anorg. Allg. Chem., 453 (1979) 14; H. Adams, N.A. Bailey, D.G. Willett und M.J. Winter, J. Organomet. Chem., 333 (1987) 61; E.W. Abel, M.A. Bennett, R. Burton und G. Wilkinson, J. Chem. Soc., (1958) 4559.
- 14 R.E. Lehmann, T.M. Bockman und J.K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 458; J.K. Kochi, J. Organomet. Chem., 300 (1986) 139.
- 15 W.E. Doering und L.H. Knox, J. Am. Chem. Soc., 76 (1954) 3203.

- 16 J.D. Munro und P.L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, 76 (1961) 3475.
P.L. Pauson, G.H. Smith und J.H. Valentine, *J. Chem. Soc. C*, (1967) 1061.
- 17 P.L. Pauson, G.H. Smith und J.H. Valentine, *J. Chem. Soc. C*, (1967) 1057; P.E. Baikie, O.S. Mills, P.L. Pauson, G.H. Smith und J. Valentine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1965) 425.
- 18 M. Airolidi, G. Deganello, G. Dia, P. Saccone, *Inorg. Chim. Acta*, 41 (1980) 171; G. Deganello, T. Boschi und L. Toniolo, *J. Organomet. Chem.*, 97 (1975) C46; M. Moll, P. Würstl, H. Behrens und P. Merbach, *Z. Naturforsch., Teil B*, 33 (1978) 1304.
- 19 A. Ceccon, A. Gobbo und A. Venzo, *J. Organomet. Chem.*, 162 (1978) 311.
- 20 M. Cais und M. Feldkimmel, *Tetrahedron Lett.*, (1961) 440.
- 21 H. Patel, P.N. Prestón und J.L. Davidson, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) C44.
- 22 A. Ceccon, A. Gambaro, S. Santi, G. Valle und A. Venzo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 51.
- 23 A.N. Nesmeyanov, N.A. Ustynyk, L.G. Makarova und S. Andre, *J. Organomet. Chem.*, 154 (1978) 45; A.N. Nesmeyanov, N.A. Ustynyk, L.N. Novika und T.N. Rybina, *J. Organomet. Chem.*, 184 (1980) 63.
- 24 M.L.H. Green, N.D. Lowe und D. O'Hare, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1547.
- 25 M.N. Kenny, R.C. Kerber und E.I. Stiefel, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1519.
- 26 A. Ceccon, A. Gambaro, G. Agostini und A. Venzo, *J. Organomet. Chem.*, 217 (1981) 79; A. Ceccon, A. Gambaro und A. Venzo, *J. Organomet. Chem.*, 275 (1984) 209.
- 27 N.L. Novikova, N.A. Ustynyk, V.E. Zvorykin und L. Dneprovskaya, *J. Organomet. Chem.*, 292 (1985) 237.
- 28 H. Prinzbach, D. Seip, K. Knothe und W. Faisst, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 698 (1966) 34.
- 29 J.A.S. Howell, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 293.
- 30 D.A. Brown, N.J. Fitzpatrick, W.A. Glass und T.H. Taylor, *Organometallics*, 5 (1986) 158.
- 31 D.W. Slocum und C.R. Ernst, *Adv. Organomet. Chem.*, 10 (1972) 79; M. Herberhold, M. Ellinger und W. Kremnitz, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 227.
- 32 S. Braun, T.S. Abram und W.E. Watts, *J. Organomet. Chem.*, 97 (1975) 429.
- 33 M. Herberhold und H. Kniesel, *J. Organomet. Chem.*, 334 (1987) 347.
- 34 L.D. Shulte und R.D. Rieke, *J. Org. Chem.*, 52 (1987) 4827.
- 35 M.F. Semmelhack, H.T. Hall, R. Farina, M. Yoshifuji, G. Clark, T. Bargar, K. Hirotsu und J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3535.
- 36 P.L. Pauson, G.H. Smith und J.H. Valentine, *J. Chem. Soc. C*, (1967) 1061.
- 37 M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 11.
- 38 E.W. Abel, M.A. Bennett und G. Wilkinson, *Proc. Chem. Soc. London*, (1958) 152; J.D. Munro und P.L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 3475; R.B. King und M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 785; A. Salzer und H. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 418 (1975) 88; H.J. Dauben und L.R. Honnen, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5570.
- 39 E.J. Kupchik, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 456; T. Katada, M. Nishida, Sh. Kato und H. Mizuta, *J. Organomet. Chem.*, 129 (1977) 189; H.-J. Lorkowski, R. Pannier und A. Wende, *J. Prakt. Chem.*, 35 (1967) 149.
- 40 G. Winkhaus, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 3807; T.H. Coffield, V. Sandel und R.D. Clossen, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5826.
- 41 R.B. King und A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1837.
- 42 S. Top und G. Jaouen, *J. Organomet. Chem.*, 182 (1979) 381.