

Abb. 2. Pulssequenz des 3D-DEPT-TOCSY, einer Kombination des 2D-DEPT-HMQC-Experiments [10] mit einem TOCSY-Experiment. Die Delays sind zu  $(2 \cdot ^1J_{\text{CH}})^{-1}$  gesetzt, auf die heteronukleare Entkopplung während der Acquisition durch die GARP-Sequenz [14] kann verzichtet werden. Die MLEV-17-Sequenz [15] wurde zur Erzeugung des Spinlock-Feldes verwendet. Phasencyclus:  $\varphi_1 = x, -x, x, -x$ ;  $\varphi_2 = x, x, -x, -x$ ;  $\varphi_3 = x, x, x, -x, -x, -x$ ;  $\text{rec} = x, -x, x, -x$ . Quadraturdetektion wurde in  $t_1$  durch Anwendung von TPPI (time proportional phase increment) auf Phase  $\varphi_1$  und die Phase des darauf folgenden Kohlenstoff- $\pi$ -Pulses, in  $t_2$  durch Anwendung von TPPI (time proportional phase increment) auf die Phase der ersten sieben Pulse der Sequenz erreicht.

aufgeteilt ist. Das liefert zusammen mit einer Acquisitionszeit von 92 ms eine gute und gleichzeitige Unterdrückung nahezu aller Signale von  $^1\text{H}$ , die an  $^{12}\text{C}$  gebunden sind<sup>[12]</sup>. Da  $T_1$  bei einem kleinen Peptid gewöhnlich recht kurz ist, kann man das Spektrum mit zwei Durchläufen pro Sekunde aufnehmen.

Die Pulssequenz des 3D-DEPT-TOCSY ist in Abbildung 2 ohne die BIRD-Sequenz gezeigt, die leicht in jeder beliebigen Heterokern-Technik eingesetzt werden kann. Abbildung 1 zeigt, daß nur  $\text{CH}_2$ -Gruppen genügend stark angeregt werden, um TOCSY-Kreuzsignale zu geben. Signale, die durch Anregung von  $\text{C}_\alpha$ -Kohlenstoffatomen entstehen, sind nicht zu sehen. Die Zuordnung der Signale und der chemischen Verschiebung kann man dem 2D- $\text{CH}_2$ -selektiven inversen DEPT-HMQC-Spektrum in Abbildung 3 entnehmen. Um die Qualität der Unterdrückung zu überprüfen, wurde ein 3D-NMR-Spektrum mit einer größeren spektralen Breite aufgenommen, wobei sich zeigte, daß die Unterdrückung > 90 % ist. Prinzipiell kann dieser Editingeffekt auch durch Anwendung eines Heterokern-Tripelquanten-Filters erzielt werden<sup>[13]</sup>, da  $\text{CH}$ -Gruppen keine Heterokern-Tripelquanten-Kohärenz bewirken können.  $\text{CH}_3$ -Gruppen werden auch unterdrückt, da sie fast vollständig Heterokern-Quadrupelquanten liefern, die den Filter nicht passieren können.

Die Netto-Aufnahmezeit des Spektrums mit 64 Experimenten in  $t_1$  und 96 Experimenten in  $t_2$  betrug mit je acht

Durchläufen 8.2 h. Auf unserem Bruker-AM-500-Spektrometer waren zwei Blindversuche nötig, da keine gepufferte Acquisition möglich war. Trotzdem resultierte eine Gesamtmeßzeit von nur 10.2 h. Die Mischzeit entsprach 35 ms, der Delay  $\Delta$  war auf die Kopplung  $^1J_{\text{CH}} = 140$  Hz optimiert (3.57 ms). Die spektrale Breite betrug 2500 Hz in  $F_1$  und in  $F_2$ , woraus eine Auflösung von 0.38 ppm (46.9 Hz) in  $F_1$  und 0.063 ppm (31.3 Hz) in  $F_2$  resultierte. Im Vergleich dazu betrug die Auflösung im 2D-NMR-Spektrum in Abbildung 3 in  $F_1$  0.3 ppm (36.6 Hz), was für eine Verbindung mittlerer Größe ausreicht.

Wir haben hier gezeigt, daß die Anwendung DEPT-artiger Pulssequenzen zur Begrenzung der spektralen Breite in einem 3D-NMR-Spektrum zu einem gut aufgelösten Spektrum in akzeptabler Meßzeit führen kann. Im Falle kleiner Peptide führt die Anwendung eines BIRD-Pulses dazu, daß eine einzige Nachtmeßzeit zur Aufnahme des 3D-NMR-Spektrums ausreicht.

Eingegangen am 15. Dezember 1989 [Z 3690]

- [1] C. Griesinger, O. W. Sørensen, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7227–7228.
- [2] H. Oschkinat, C. Griesinger, P. J. Kraulis, O. W. Sørensen, R. R. Ernst, A. M. Gronenborn, G. M. Clore, *Nature (London)* **332** (1988) 374–376.
- [3] S. W. Fesik, E. R. Zuiderveld, *J. Magn. Reson.* **78** (1988) 588–593.
- [4] D. Marion, L. E. Kay, S. W. Sparks, D. A. Torchia, A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1515–1517.
- [5] C. Bauer, R. Freeman, T. Frenkel, J. Keeler, A. K. Shaka, *J. Magn. Reson.* **58** (1984) 442–457.
- [6] J. Cavanagh, J. P. Walther, J. Keeler, *J. Magn. Reson.* **74** (1987) 386–393.
- [7] H. Kessler, U. Anders, G. Gemmecker, S. Steuernagel, *J. Magn. Reson.* **85** (1989) 1–14.
- [8] H. Oschkinat, C. Cieslar, T. A. Holak, G. M. Clore, A. M. Gronenborn, *J. Magn. Reson.* **83** (1989) 450–472.
- [9] D. M. Doddrell, D. T. Pegg, M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.* **48** (1982) 323–327.
- [10] H. Kessler, P. Schmieder, M. Kurz, *J. Magn. Reson.* **85** (1989) 400–405.
- [11] J. R. Garbow, D. P. Weitekamp, A. Pines, *Chem. Phys. Lett.* **93** (1982) 504; vgl. auch H. Kessler, M. Gehrke, C. Griesinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 490–536.
- [12] A. Bax, S. Subramanian, *J. Magn. Reson.* **67** (1986) 565–569.
- [13] J. M. Schmidt, H. Rüterjans, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1279–1280.
- [14] A. J. Shaka, P. B. Barker, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **64** (1985) 547–552.
- [15] A. Bax, D. G. Davis, *J. Magn. Reson.* **65** (1985) 355–360.

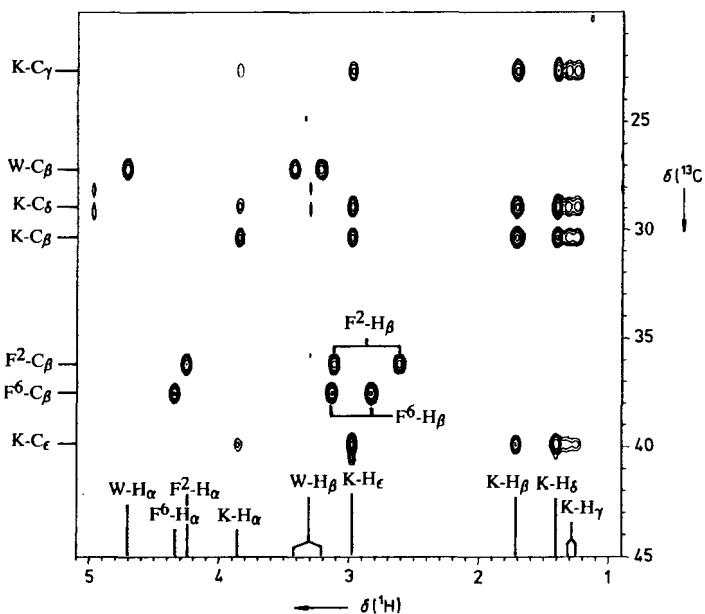


Abb. 3. Ausschnitt des 2D-DEPT-HMQC-Spektrums mit TOCSY-Transfer von *cyclo*-(D-Ala-Phe-Trp-Lys(Z)-Val-Phe)-. Die Signale aus Abbildung 1 wurden zugeordnet. Das Spektrum entspricht einer Projektion aller Signale des Spektrums aus Abbildung 1 auf die Oberseite des Quaders ( $F_1/F_3$ ).

## Auf dem Weg zu Oligocyclopentadienyl-Liganden: Synthese und erste Reaktionen der beiden isomeren Tercyclopentadienyle und ihrer Übergangsmetallkomplexe \*\*

Von Roland Boese, Randy L. Myrabo, David A. Newman  
und K. Peter C. Vollhardt\*

Synthese und Chemie von homo- und heterodinuclearen Organometallverbindungen sind gut untersucht<sup>[1–3]</sup>. Häufig sind in derartigen Verbindungen die Metallatome durch Liganden verbrückt<sup>[1, 2]</sup> und auf diese Weise eng benach-

[\*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, R. L. Myrabo, Dr. D. A. Newman  
Department of Chemistry, University of California, Berkeley,  
and the Materials and Chemical Sciences Division  
Lawrence Berkeley Laboratory  
Berkeley CA 94720 (USA)

Dr. R. Boese  
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule  
Universitätsstraße 5–7, Postfach 103764, D-4300 Essen 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Direktor des Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Materials Sciences Division of the U.S. Department of Energy (Contract No. DE-AC03-76SF00098) gefördert. Wir danken Dr. F. J. Hollander für die Röntgenstrukturanalyse von 8a.

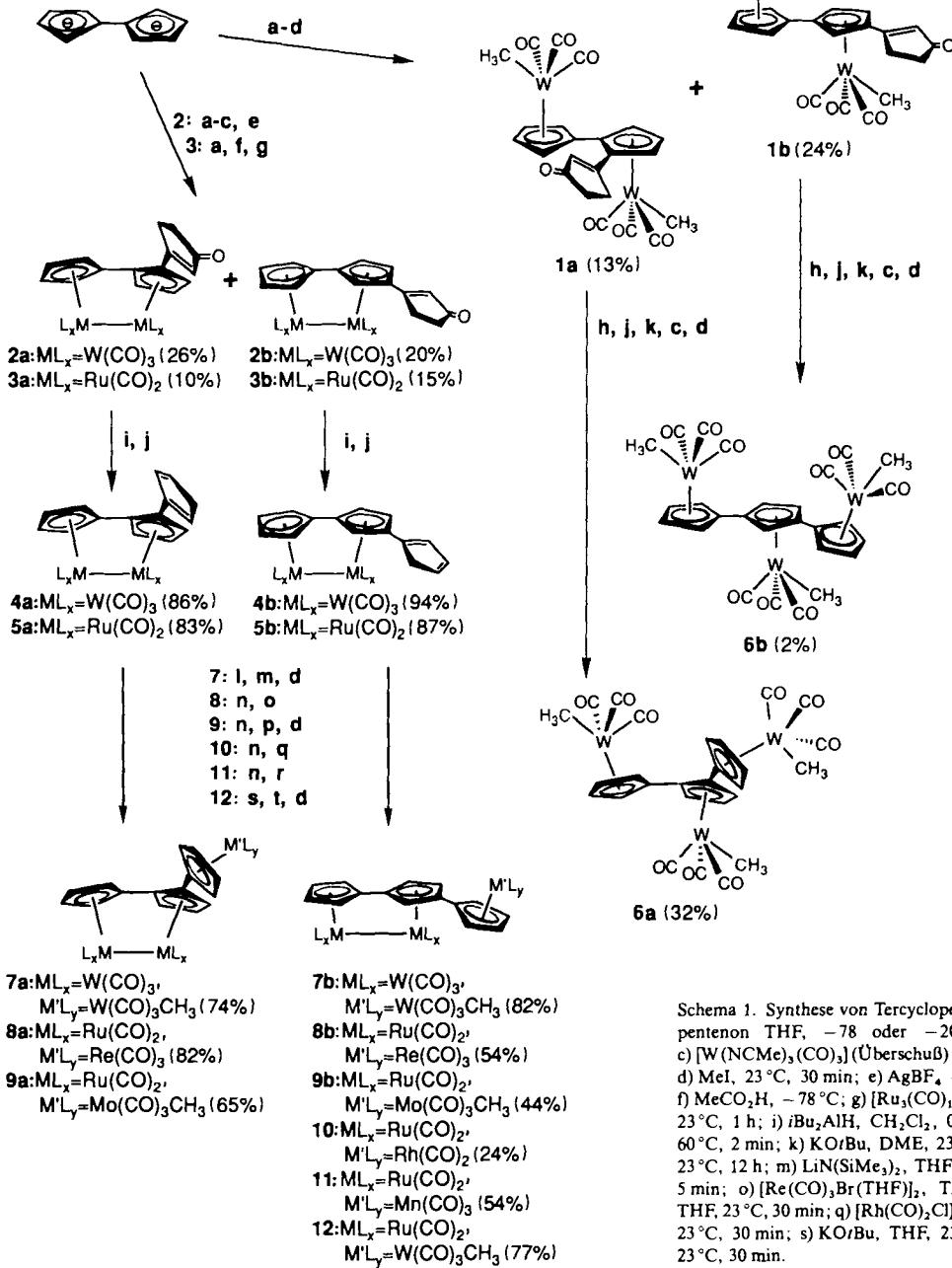
bart<sup>[3]</sup>. Über die höheren acyclischen Metallhomologen ist wesentlich weniger bekannt<sup>[2, 4]</sup>. Paarweise verknüpfte  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl(Cp)-Einheiten<sup>[5]</sup> wie in Fulvalen<sup>[5, 6]</sup> spielen wegen ihrer außergewöhnlichen Bindungsfähigkeit<sup>[7]</sup> eine bedeutende Rolle als Brückenliganden. Wir berichten über eine effektive (und möglicherweise verallgemeinerbare) Synthese der ersten Homologen des Fulvalens, nämlich der beiden isomeren Tercyclopentadienyle<sup>[8]</sup>, sowie über deren sequenzspezifische Metallkomplexierung und die Strukturbestimmung zweier Trimetallprodukte. Erste Untersuchungen zur Ligandenübertragung lassen katalytische Anwendungen von Systemen dieses Typs aussichtsreich scheinen.

Ausgangspunkt unserer Synthesestrategie war die Entdeckung, daß Abgangsgruppen an C3 von 2-Cyclopentenonen durch Cp-Anionen leicht ersetzt werden können<sup>[9]</sup>. Schema 1 zeigt die Synthese der Titelverbindungen aus dem Fulvalen-Dianion<sup>[10]</sup>. Die Regiosomere **a** und **b** der Intermediate 1–3<sup>[11]</sup> wurden chromatographisch getrennt und dann

unabhängig voneinander in die Zielverbindungen 6–12 umgewandelt.

Eine 1,1':3,1"- und eine 1,1':2,1"-Tercyclopentadienylverbindung (**7b** bzw. **8a**) wurden kristallographisch charakterisiert (Abb. 1 bzw. 2)<sup>[11]</sup>. Die Coplanarität der Cp-Einheiten wird nur beim 1,1':2,1"-Tercyclopentadienyl-Liganden sterisch verhindert. Durch Variation der in Schema 1 gezeigten Synthese ist es möglich, Organometalleinheiten in beliebiger Reihenfolge zu inkorporieren, wie in Schema 2 ausgedehnt von **13**<sup>[6]</sup> für die heterotrinuclearen Komplexe **15** und **16** ausgeführt ist.

Eine Voraussetzung für mögliches synergistisches chemisches Verhalten dieser Systeme gegenüber organischen Substraten ist eine intramolekulare Metall-Metall-Ligandenübertragung. Versuche, solche Umlagerungen aufzudecken, führten zu einigen bemerkenswerten Beobachtungen. So wird bei Behandlung der Verbindungen **4a** und **4b** mit basischem  $D_2O$  [ $CD_3COCD_3$ ,  $Et_3N$ , 23 °C, 2 h] regiospezifisch



Schema 1. Synthese von Tercyclopentadienyl-Komplexen. a) 3-Chlor-2-cyclopentenon THF, –78 oder –20 °C, 5 min; b) BuLi, –78 bis 23 °C; c)  $[W(NCMe)_3(CO)_3$  (Überschub) in 1,2-Dimethoxyethan (DME), 23 °C, 3 h; d) MeI, 23 °C, 30 min; e)  $AgBF_4$  (2,2 Äquiv.), THF, –78 bis 23 °C, 12 h; f)  $MeCO_2H$ , –78 °C; g)  $[Ru_3(CO)_12]$ , DME,  $\Delta$ , 18 h; h)  $LiAlH_4$ ,  $Et_2O$ , 0 bis 23 °C, 1 h; i)  $iBu_2AlH$ ,  $CH_2Cl_2$ , 0 °C, 2 h; j) kat. 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 60 °C, 2 min; k) KOtBu, DME, 23 °C, 10 min; l)  $[W(NCMe)_3(CO)_3]$ , THF, 23 °C, 12 h; m) LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, THF, –78 °C, 5 min; n) NaNH<sub>2</sub>, THF, 23 °C, 5 min; o)  $[Re(CO)_3Br(THF)]_2$ , THF, 23 °C, 1 h; p)  $[Mo(NCMe)_3(CO)_3]$ , THF, 23 °C, 30 min; q)  $[Rh(CO)_2Cl]_2$ , THF, 23 °C, 1 h; r)  $[Mn(CO)_3Br]_2$ , THF, 23 °C, 30 min; s) KOtBu, THF, 23 °C, 5 min; t)  $[W(NCMe)_3(CO)_3]$ , THF, 23 °C, 30 min.

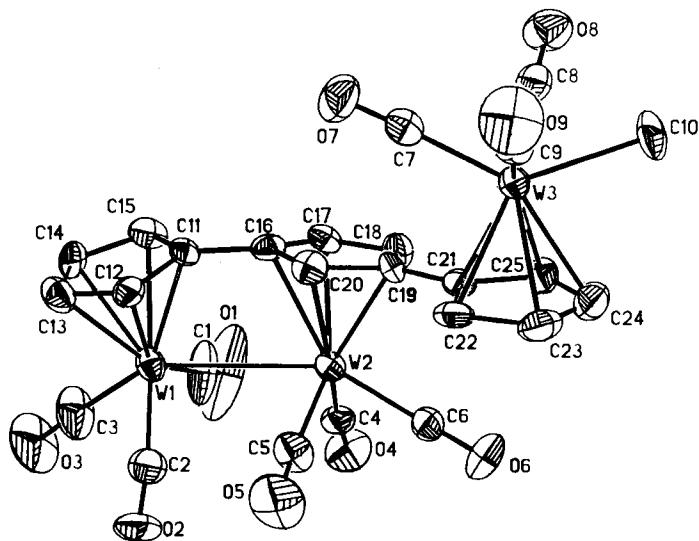


Abb. 1. Molekülstruktur von **7b** im Kristall (SHELXTL). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: W1-W2 3.266(1), W-CO (Durchschnitt) 1.96, W3-C10 2.324(11), W1-Cp1 (Ringzentrum) 1.975, W2-Cp2 1.994, W3-Cp3 2.017, C23-C24 1.375(18), C22-C23 1.459(16), C11-C16 1.453(13), C19-C21 1.468(14); C21-C22-C23 106.2(9), C22-C23-C24 109.2(10), C12-C11-C16 124.1(9), Cp2-Cp3 9.6, C15-C11-C16-C20 -179.9(1.1), C12-C11-C16-C17 153.7(1.0).

Deuterium (95 %) in den unkomplexierten Ring eingebaut, ein Prozeß, der ohne einen möglichen Metalltransfer entlang der Kette<sup>[14]</sup> abläuft. Überraschenderweise führt die Umwandlung von  $[D_5]-\mathbf{4b}$  zu  $[D_4]-\mathbf{7b}$  zu einer *vollständigen Gleichverteilung* (Scrambling) der D-Atome zwischen den

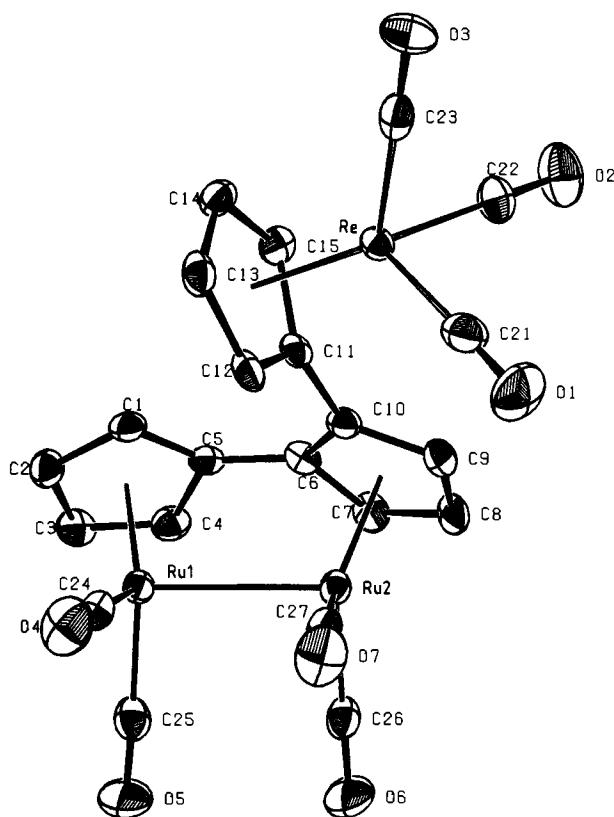
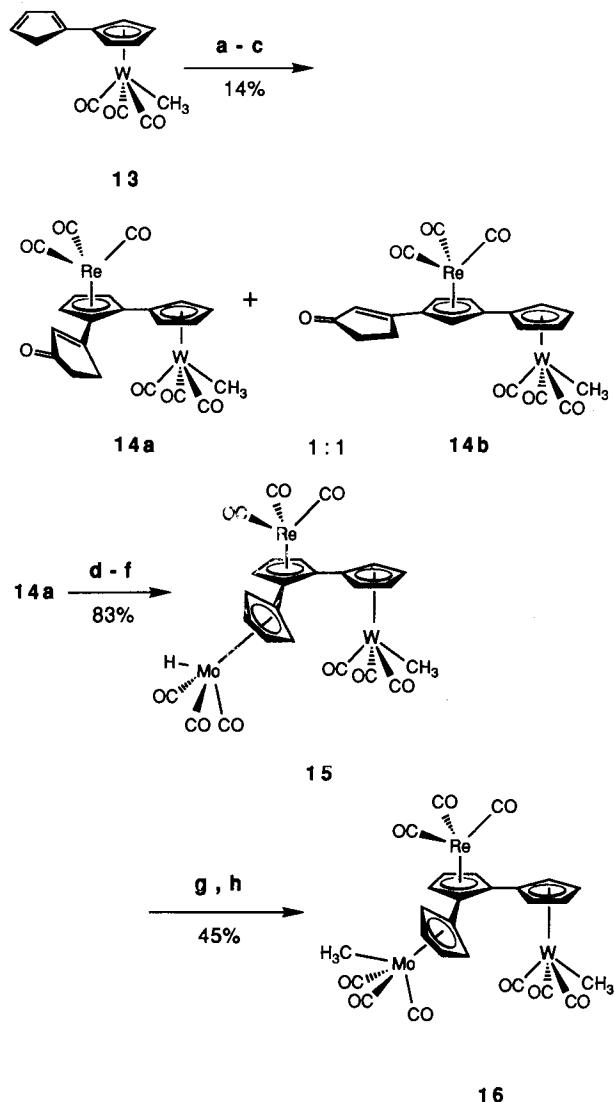
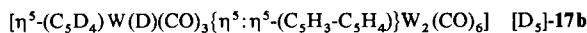


Abb. 2. Molekülstruktur von **8a** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ru1-Ru2 2.8190(4), Ru-CO (Durchschnitt) 1.86, Re-CO (Durchschnitt) 1.91, Ru1-Cp1 1.8981(3), Ru2-Cp2 1.8993(3), Re-Cp3 1.9531(2), C14-C15 1.397(6), C6-C10 1.457(6), C5-C6 1.436(6), C10-C11 1.491(5); C1-C5-C4 106.1(4), C8-C9-C10 109.3(4), C4-C5-C6 123.8(4), Cp2-Cp3 104.7(2), C1-C5-C6-C7 162.6(6), C4-C5-C6-C10 -154.1(6).



Schema 2. Synthese von **15** und **16**. a) NaH (3 Äquiv.), THF, 0 °C, 20 min; b) 3-Chlor-2-cyclopentenon, 0 °C, 1.5 h, dann 23 °C, 30 min; c)  $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{THF})_2\text{Br}]$  [13], THF,  $\Delta$ , 4.5 h; d)  $\text{Bu}_4\text{NAlH}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0 °C, 2 h; e) 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 60 °C, 2 min; f)  $[\text{Mo}(\text{NCET})_3(\text{CO})_3]$ , THF, 23 °C, 19 h; g) KOtBu, THF, 23 °C, 40 min; h) MeI, 23 °C, 2.5 h.

beiden endständigen Ringen, wohingegen  $[D_4]-\mathbf{7a}$  aus  $[D_5]-\mathbf{4a}$  Deuterium nur am  $\eta^5-(\text{C}_5\text{D}_4)\text{W}(\text{CO})_3(\text{CH}_3)$ -Rest trägt! Eine mögliche Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten ist, daß der Metallanion-Vorläufer von  $[D_4]-\mathbf{7b}$  vor der Methylierung das Scrambling durch reversible nucleophile Verdrängung des metallgebundenen Wolframatoms am anderen Ende bewirkt<sup>[15]</sup>. Im Gegensatz dazu verhindern in der analogen Zwischenstufe auf dem Weg zu  $[D_4]-\mathbf{7a}$  sterische Zwänge die Coplanarität des Cyclopentadienylringes (oder einen günstigen Winkel) beim Angriff des nicht metallgebundenen Wolfram-Anions. In Übereinstimmung mit diesem Mechanismus kann <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, daß  $[D_5]-\mathbf{4b}$  mit  $[\text{W}(\text{NCMe})_3(\text{CO})_3]$  zu  $[D_5]-\mathbf{17b}$  reagiert (23 °C, 2 h, 40 % Umsatz).



Ein „Austausch“ der Markierung findet erst im Laufe der Zeit (23 °C, 19 h) statt, und zwar vermutlich durch Dedeutierung am Wolframatom, da das Scrambling in Gegenwart von CH<sub>3</sub>COOD unterdrückt wird<sup>[16]</sup>. Umgekehrt führt die Metallierung von  $[D_4]-\mathbf{4b}^\ominus$  bei 23 °C zu sofortiger Verteilung

der Markierung zwischen den beiden äußeren Cp-Einheiten im resultierenden Anion. Dieser Vorgang ist bei  $-78^{\circ}\text{C}$  so langsam, daß durch Methylierung regioselektiv deuteriertes  $[\text{D}_4]\text{-7b}$  hergestellt werden kann. Dessen Stabilität schließt eine Methylgruppenübertragung<sup>[14]</sup> als anderen Weg des Austausches aus. Auch bei Bestrahlung ist regioselektiv deuteriertes  $[\text{D}_4]\text{-7b}$  stabil<sup>[17]</sup>, was deshalb bemerkenswert ist, weil die Chlorierung<sup>[18]</sup> von  $[\text{D}_5]\text{-17a}$  und  $[\text{D}_5]\text{-17b}$  ( $\text{CCl}_4$ , THF,  $23^{\circ}\text{C}$ , 10 min) tetradeuteriertes  $[\eta^5(\text{C}_5\text{H}_4)\text{W}(\text{CO})_3(\text{Cl})\{\eta^5:\eta^5-(\text{C}_5\text{H}_3\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{W}_2(\text{CO})_6]$  liefert, dessen D-Atome wie in  $[\text{D}_4]\text{-7a}$  bzw.  $[\text{D}_4]\text{-7b}$  verteilt sind.

Eine Methylgruppenwanderung wird bei der Reduktion der Wolfram-Wolfram-Bindung in **7b** (1 % Na-Hg, THF,  $23^{\circ}\text{C}$ , 1 h) zu  $[\eta^5:\eta^5:\eta^5-(\text{C}_{15}\text{H}_{11})\text{W}_3(\text{CO})_9(\text{CH}_3)]^{2-}$  beobachtet. Es entstehen zwei Isomere mit der Methylgruppe am entstandenen bzw. am inneren W-Atom im Verhältnis 1:2.7, das sich bei längerem Stehen auf 1:6 verändert. Behandlung mit  $\text{CD}_3\text{I}$  ergibt  $[\text{D}_6]\text{-6b}$ , wobei die unmarkierte Methylgruppe hauptsächlich (2.2:0.9) an das zentrale Wolframatom gebunden ist. Das Isomer **7a** verhält sich ähnlich; es werden die entsprechenden Dianionen (1.5:1) und  $[\text{D}_6]\text{-6a}$  (1.2:1.8) gebildet. Die intramolekulare Natur dieser Prozesse kann durch Kreuzungsexperimente mit Gemischen aus **7a** oder **7b** und ihren Analoga mit  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{D}_4)\text{W}(\text{CO})_3(\text{CD}_3)]$ -Rest nachgewiesen werden. Anscheinend sind in reduziertem **7a** die endständigen Organometall-Cp-Reste für einen Methylgruppen-Transfer beweglich genug. Details dieses Transfers müssen jedoch noch untersucht werden<sup>[14, 15, 19]</sup>.

### Experimentelles

**2a, b:** Zu Fulvalendilithium (1.00 mmol) in THF (15 mL) wird bei  $-20^{\circ}\text{C}$  unter Stickstoff 3-Chlor-2-cyclopentenon (116.5 mg, 1.00 mmol) gegeben. Die entstehende dunkelbraune Mischung wird auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit BuLi/Hexan (0.59 mL, 1.70 M, 1.00 mmol) versetzt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wird eine Suspension von  $[\text{W}(\text{NCMe})_3(\text{CO})_3]$  (821 mg, 2.10 mmol) in DME (10 mL) zugegeben und 3 h gerührt. Anschließend wird die Lösung auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit einer Suspension von  $\text{AgBF}_4$  (428 mg, 2.20 mmol) in THF (5 mL) zur Reaktion gebracht. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Mischung auf Silicagel adsorbiert. Chromatographie mit Aceton/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:19 bis 1:4) als Elutionsmittel ergibt in zwei purpurfarbenen Fraktionen **2a** (198 mg, 25.6%) und **2b** (154 mg, 19.9%).

**4b:** Zu einer gekühlten ( $0^{\circ}\text{C}$ ) Suspension von **2b** (19.9 mg, 0.0269 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) wird eine 1 M Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid (0.0403 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Die entstehende purpurfarbene Mischung wird 2 h bei  $0^{\circ}\text{C}$  gerührt und dann mit 10proz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (1 mL) aufgearbeitet. Die organische Phase wird über Aluminiumoxid filtriert, das Aluminiumoxid mit Aceton gewaschen und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält so das Cyclopentenol als Diastereomerengemisch (19.1 mg, 95%). Eine Lösung dieses Gemisches (72 mg, 0.097 mmol) in Benzol (20 mL) wird zu einer warmen ( $60^{\circ}\text{C}$ ) Lösung von *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (2.3 mg, 0.012 mmol) in Benzol (70 mL) gegeben. Nach 3 min Röhren wird die Säure mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (2 × 35 mL) neutralisiert. Filtration über Aluminiumoxid und Entfernen des Lösungsmittels ergibt **4b** (70 mg, 99%) als ein Gemisch der Dien-Isomere.

**7b:** Eine Lösung von **4b** (64 mg, 0.088 mmol) und  $[\text{W}(\text{NCMe})_3(\text{CO})_3]$  (69 mg, 0.176 mmol) in THF (12 mL) wird 12 h unter Stickstoff gerührt, anschließend abgekühlt ( $-78^{\circ}\text{C}$ ), mit 0.1 M  $\text{LiN}[\text{SiMe}_3]_2$  (0.118 mmol) in THF und dann mit Methyljodid (30.2 mg, 0.214 mmol) versetzt. Die chromatographische Reinigung (Silicagel, Aceton/Hexan 1:3) ergibt kristallines **7b** (73 mg, 82%).

Eingegangen am 27. Dezember 1989 [Z 3706]

[1] a) H. A. Jenkins, S. J. Loeb, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 1998; b) L. B. Kool, M. Ogasa, M. D. Rausch, R. D. Rogers, *Organometallics* 8 (1989) 1785; c) R. H. Fong, W. H. Hersh, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2843; d) P. Johnston, G. J. Hutchings, L. Denner, J. C. A. Boeyens, N. J. Coville, *Organometallics* 6 (1987) 1292; e) A. Vogler, A. H. Osman, H. Kunkely, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2337.

[2] R. J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.* 12 (1983) 99.

- [3] Zum Beispiel versagt dieses Konzept bei Phosphido-Gruppen als Brückenglied: a) S.-G. Shyu, M. Calligaris, G. Nardin, A. Wojciecki, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3617; b) N. M. Doherty, G. Hogarth, S. A. R. Knox, K. A. Macpherson, F. Melchior, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 540.
- [4] a) S. J. Davies, J. A. K. Howard, R. J. Musgrave, F. G. A. Stone, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 624; b) M. A. Ciriano, S. Sebastian, L. A. Oro, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, F. J. Lahoz, *ibid.* 100 (1988) 406 bzw. 27 (1988) 402; c) A. L. Balch, L. A. Fossett, M. M. Olmstead, P. E. Reedy, Jr., *Organometallics* 7 (1988) 430; d) P. Braunstein, C. de Meric de Bellefon, M. Ries, *ibid.* 7 (1988) 332.
- [5] a) P. Härtler, G. Bogoth, E. Herdtweck, J. Riede, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1008; b) T. J. Lynch, M. C. Helvenston, A. L. Rheingold, D. L. Staley, *Organometallics* 8 (1989) 1959; c) M.-H. Desbois, D. Astruc, J. Guillin, F. Varret, A. X. Trautwein, G. Villeneuve, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5800; d) W. L. Bell, C. J. Curtis, A. Miedaner, C. W. Eigenbrot, Jr., R. C. Haltiwanger, C. G. Pierpont, J. C. Smart, *Organometallics* 7 (1988) 691; e) U. T. Mueller-Westerhoff, *Angew. Chem.* 98 (1986) 700; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 702; f) C. Riekar, G. Ingram, P. Jaltner, H. Schottenberger, K. E. Schwarzhans, *J. Organomet. Chem.* 381 (1990) 127.
- [6] M. A. Huffman, D. A. Newman, M. Tilset, W. B. Tolman, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* 5 (1986) 1926, zit. Lit.
- [7] a) D. B. Jacobsen, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7399; b) H. A. Skinner, J. A. Connor, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 79; c) C. D. Hoff, *J. Organomet. Chem.* 282 (1985) 201.
- [8] Diese Liganden waren bisher nur von Ferrocen-Oligomeren bekannt: E. W. Neuse in C. E. Carraher, Jr., J. E. Sheats, C. U. Pittman, Jr. (Hrsg.): *Advances in Organometallic and Inorganic Polymer Science*, Marcel Dekker, New York 1982, S. 3; b) M. D. Rausch, *Pure Appl. Chem.* 30 (1972) 523.
- [9] E. Breitmaier, F.-W. Ullrich, B. Potthoff, R. Böhme, H. Bastian, *Synthesis* 1987, 1.
- [10] J. C. Smart, C. J. Curtis, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 1788.
- [11] Alle neuen Verbindungen wurden vollständig charakterisiert. Zum Beispiel: **7b**: purpurfarbene Kristalle,  $F_p = 240^{\circ}\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 6.22$  (ddd,  $J = 1.8, 1.8, 2.9 \text{ Hz}$ , 1 H), 6.09 (dd,  $J = 1.8, 3.0 \text{ Hz}$ , 1 H), 5.75 (ddd,  $J = 1.8, 1.9, 2.8 \text{ Hz}$ , 1 H), 5.6–5.7 (m, 5 H), 5.08 (m, 2 H), 5.00 (ddd,  $J = 1.7, 1.7, 2.9 \text{ Hz}$ , 1 H), 0.42 [s,  $J(^{183}\text{W}-^1\text{H}) = 3.7 \text{ Hz}$ , 3 H]; IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2011, 1967, 1927, 1882 \text{ cm}^{-1}$ ; MS:  $m/z$  1010 ( $M^+$ , 35%), 868(70), 840(94), 782(100). Korrekte Elementaranalyse. Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 13.432(3)$ ,  $b = 7.036(2)$ ,  $c = 25.968(11) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.97(3)^{\circ}$ ,  $V = 2453(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu = 148.8 \text{ cm}^{-1}$ , empirische Absorptionskorrektur,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung (Graphit-Monochromator);  $3^{\circ} \leq 2\theta \leq 50^{\circ}$ ; 4042 unabhängige Reflexe, 3304 als beobachtet eingestuft [ $F_0 \geq 3.5 \sigma(F)$ ],  $R = 0.0348$ ,  $R_w = 0.0310$ . – **8a**: triklin, Raumgruppe  $\overline{P}1$ ,  $a = 7.4479(18)$ ,  $b = 11.8063(23)$ ,  $c = 12.6793(20) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 110.618(14) \text{ }^{\circ}$ ,  $\beta = 90.532(16)$ ,  $\gamma = 93.966(18) \text{ }^{\circ}$ ,  $V = 1040.3(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\mu = 73.3 \text{ cm}^{-1}$ , empirische Absorptionskorrektur,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung (Graphit-Monochromator);  $3^{\circ} \leq 2\theta \leq 45^{\circ}$ ; 2709 unabhängige Reflexe, 2534 als beobachtet eingestuft [ $F_0 \geq 3\sigma(F)$ ],  $R = 0.0212$ ,  $R_w = 0.0258$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturaufnahmen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54505, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. – **16**: gelbe Kristalle,  $F_p = 142$ – $145^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 5.85$  (dd,  $J = 2.0, 2.7 \text{ Hz}$ , 1 H), 5.82 (dd,  $J = 2.0, 2.9 \text{ Hz}$ , 1 H), 5.72 (m, 4 H), 5.67 (dd,  $J = 2.9, 2.9 \text{ Hz}$ , 1 H), 5.62 (m, 2 H), 5.50 (m, 1 H), 5.43 (m, 1 H), 0.48 [s,  $J(^{183}\text{W}-^1\text{H}) = 3.5 \text{ Hz}$ , 3 H], 0.44 (s, 3 H); IR ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\tilde{\nu} = 2027, 2016, 1937 \text{ cm}^{-1}$ ; MS:  $m/z$  940 ( $M^+$ , 6%), 896(28), 884(48), 868(53), 854(56), 840(72), 826(61), 812(72), 798(75), 770(44), 754(68), 728(63), 698(55), 670(80), 658(88), 57(100). – Für die Regioisomere **1a**, **b**, **2a**, **b**, **3a**, **b** und ihre Derivate kann die Verknüpfung der drei Ringe ( $1,1':3,1'$  vs.  $1,1':2',1'$ ) aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren abgeleitet werden [6]. Die Signale der am disubstituierten Ring befindlichen Wasserstoffatome treten als Dubletts von Dubletts auf, aus deren Kopplungskonstanten ( $^3J \approx 2.9 \text{ Hz}$  und  $^4J \approx 1.9 \text{ Hz}$ ) die Verknüpfung ermittelt werden kann [12]. In mehreren Fällen wurden diese Ergebnisse durch NOE-Experimente bestätigt.
- [12] P. Johnston, M. S. Loonat, W. L. Ingham, L. Carlton, N. J. Coville, *Organometallics* 6 (1987) 2121.
- [13] D. Vitali, F. Calderazzo, *Gazz. Chim. Ital.* 102 (1972) 587.
- [14] a) P. E. Garrou, *Adv. Organomet. Chem.* 23 (1984) 95; b) H. Werner, *ibid.* 19 (1981) 155.
- [15] C. P. Casey, C. R. Cyr, R. L. Anderson, D. F. Marten, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3053.
- [16] E. J. Moore, J. M. Sullivan, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2257.
- [17] D. B. Pourreau, G. L. Geoffroy, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 249.
- [18] a) M. P. Castellani, D. R. Tyler, *Organometallics* 8 (1989) 2113; b) N. W. Hoffman, *Inorg. Chim. Acta* 88 (1984) 59.
- [19] W. E. Geiger, N. G. Connelly, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 87.