

Kooperative Wirkung in π -Ligand-verbrückten Zweikernkomplexen, VI¹⁾

Cyclopentadienyl-verbrückte Zweikernkomplexe, $\text{Me}_2\text{Si}[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{M}(\text{CO})_3]_2$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Cr}$) und $\text{Me}_2\text{Si}[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{M}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$): Synthese und NMR-spektroskopische Besonderheiten

Jürgen Heck*, Karin-Anke Kriebisch und Heike Mellinghoff

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 9. Mai 1988

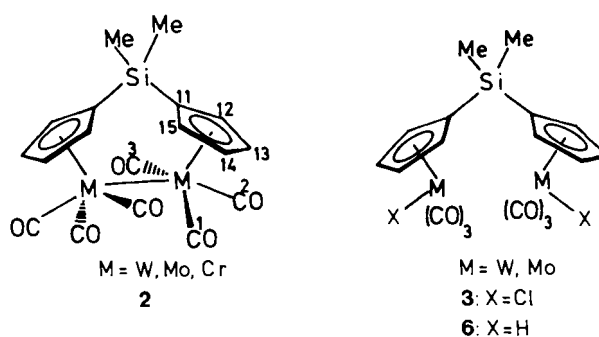
Die Cyclopentadienyl-verbrückten Zweikernkomplexe $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Cp}'\text{M}(\text{CO})_3]_2$ (**2**) ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Cr}$) und $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Cp}'\text{M}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2$ (**3**) ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4$; $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$) werden durch Reaktion von $\text{M}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$ (**4**) ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Cr}$) mit $\text{Li}_2(\text{Me}_2\text{SiCp}'_2)$ (**7**) und anschließende Oxidation mit FeCl_3 in aprotischem Medium dargestellt. Sind bei der Oxidation Protonenspende zugegen, findet man für $\text{M} = \text{Mo}$ ein Produktgemisch aus $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ (**2b**) und $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ (**1b**). Eine vollständige Desilylierung stellt man nach der Umsetzung von **4** mit $\text{Me}_2\text{SiCp}'_2$ (**5**) ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5$) für Mo und Cr fest. NMR-spektroskopisch kann für die Cp-verbrückten Komplexe **2** bei tiefen Temperaturen die chirale C_2 -Symmetrie nachgewiesen werden, die mit einer Aktivierungsschwelle von $\Delta G_c^\ddagger = 50-70 \text{ kJ mol}^{-1}$ in die gemittelte achirale C_2 -Symmetrie übergeht. Als Folge der Cp-Verbrückung in $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Cp}'\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ (**2c**) tritt eine kooperative Wechselwirkung zwischen den zwei Cr-Zentren ein, die eine Homolyse der Cr-Cr-Bindung im Vergleich zu $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2$ (**1c**) erschwert.

Cyclopentadienyl-verbrückte Zweikernkomplexe vom Typ $\text{X}[\text{Cp}'\text{M}(\text{CO})_3]_2$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4$) besitzen gegenüber den unverbrückten Stammverbindungen $[\text{Cp}'\text{M}(\text{CO})_3]_2$ (**1**) die Besonderheit, daß im Fall einer durch beide Metallzentren kooperativ eingeleiteten Reaktion die zwei benachbarten $\text{Cp}'\text{-M}$ -Einheiten eine cisoide Konformation einnehmen müssen und somit eine stereochemische Kontrolle ausüben können. Obendrein vermag offenbar der „Biß“ der $\text{X}[\text{Cp}'\text{M}]_2$ -Zange Molekülfragmente zu stabilisieren, die aus Reaktionen mit den unverbrückten Spezies **1** bisher nicht erhalten wurden²⁾. Nichtsdestoweniger sollten die Cp-verbrückten Zweikernkomplexe im Prinzip auch eine ähnlich reichhaltige Chemie wie die Stammverbindungen **1** aufweisen, die sich auf die leichte Spaltbarkeit der Metall-Metall- sowie der Metall-Carbonyl-Bindung gründet³⁾.

Zur Untersuchung des stereochemischen Einflusses sowie des Zusammenwirkens der zwei verbundenen Cp-M-Einheiten in der Bildung neuer Verbindungen wollten wir die Cp-verbrückten Komplexe $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Cp}'\text{M}(\text{CO})_3]_2$ (**2**) herstellen und möchten hier Probleme zur Synthese dieser Spezies und einen allgemeinen präparativen Zugang zu **2** und den Dichloro-Komplexen **3** beschreiben.

Cooperative Effect in π -Ligand-Bridged Binuclear Complexes, VI¹⁾ - Cyclopentadienyl-Bridged Binuclear Complexes, $\text{Me}_2\text{Si}[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{M}(\text{CO})_3]_2$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Cr}$) and $\text{Me}_2\text{Si}[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{M}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$): Synthesis and NMR-Spectroscopic Characteristics

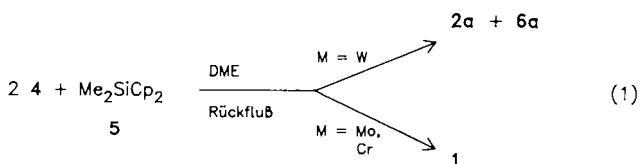
The cyclopentadienyl-bridged binuclear complexes $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Cp}'\text{M}(\text{CO})_3]_2$ (**2**) ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Cr}$) and $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Cp}'\text{M}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2$ (**3**) ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4$; $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$) can be prepared by reaction of $\text{M}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$ (**4**) ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Cr}$) and $\text{Li}_2(\text{Me}_2\text{SiCp}'_2)$ (**7**), followed by oxidation with FeCl_3 in an aprotic medium. If the oxidation is carried out in the presence of proton donors for $\text{M} = \text{Mo}$, a mixture of $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ (**2b**) and $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ (**1b**) can be obtained. A complete desilylation is ascertainable after reaction of **4** ($\text{M} = \text{Mo}, \text{Cr}$) with $\text{Me}_2\text{SiCp}'_2$ (**5**) ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5$). For the Cp-bridged complexes the chiral C_2 symmetry is proved NMR-spectroscopically at low temperature. This symmetry changes to the averaged achiral C_2 symmetry with a barrier of activation $\Delta G_c^\ddagger = 50-70 \text{ kJ mol}^{-1}$. Because of the linkage between the Cp ligands in $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Cp}'\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ (**2c**), a cooperative interaction of the two neighboring Cr centers takes place, impeding the homolysis of the Cr-Cr bond compared to $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2$ (**1c**).



Reaktionen

Erste Versuche zur Synthese von **2** erfolgten durch Umsetzung der Tricarbonyltris(propionitril)-Verbindungen **4**⁴⁾ mit Bis(cyclopentadienyl)dimethylsilan (**5**)⁵⁾ in siedendem DME, Gl. (1).

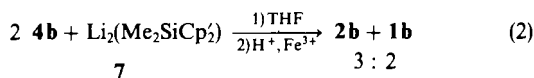
Während im Fall des Wolframs als Zentralmetall der SiMe_2 -verbrückte Dihydrido-Komplex **6a** als Hauptprodukt neben geringeren Mengen des Zielkomplexes **2a** entstand⁶⁾, wurden mit **4b,c** als Edukte nach Gl. (1) nur die desilylierten, unverbrückten Stammverbindungen **1b,c** erhalten.



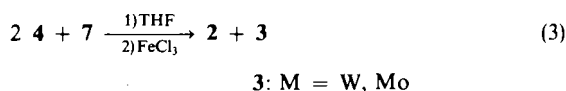
M	[CpM(CO) ₃] ₂	[M ₂] ^{a)}	[M ₂]Cl ₂ ^{a)}	M(CO) ₃ (EtCN) ₃	[M ₂]H ₂ ^{a)}
W	1a	2a	3a	4a	6a
Mo	1b	2b	3b	4b	6b
Cr	1c	2c	3c	4c	6c

^{a)} [M₂] = Me₂Si[Cp'M(CO)₃]₂.

Mehr Erfolg brachte die Reaktion zwischen **4b** und dem Dilithium-Salz **7** des Cp-Liganden, der sich eine Oxidation mit essigsaurer Fe(III)-sulfat-Lösung anschloß⁶⁾, Gl. (2). Zwar war es möglich, anhand von IR- und ¹H-NMR-Spektren die Bildung von **2b** nachzuweisen, jedoch war das Produkt stark mit **1b** verunreinigt⁶⁾.



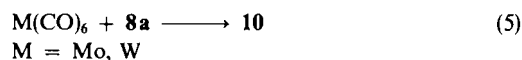
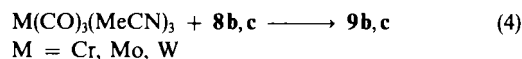
Wurde anders als in Gl. (2) die Oxidation mit FeCl₃ in THF unter Ausschluß von H⁺ durchgeführt, so konnten wir nach säulenchromatographischer Aufarbeitung auch die Zielverbindungen **2b** und **2c** isolieren, Gl. (3), und zusätzlich noch die Dichloro-Verbindungen **3a** und **3b**. Ein Dichloro-Komplex **3c** (M = Cr) konnte nach Gl. (3) nicht nachgewiesen werden. Mit einem Überschuß an FeCl₃ läßt sich die Ausbeute an **3** erhöhen.



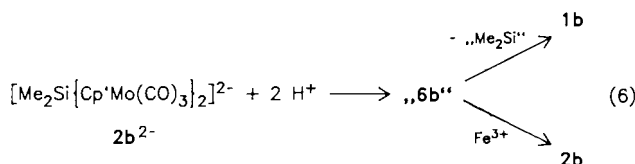
Im Gegensatz zu Lösungen von **2a** und **2b**, die in Gegenwart von Tageslicht oder Sauerstoff nur wenig reaktiv sind, zeigen Lösungen der Dichrom-Verbindung **2c** diesbezüglich eine extreme Empfindlichkeit.

Die grundsätzlich unterschiedliche Produktbildung in Gl. (1) überrascht, da nur aus Umsetzungen der Acetonitril-Analoga von **4** mit Trimethylgermyl- und -stannyl-substituierten Cyclopentadienen CpEMe₃ (**8b,c**) die E-C-Bindung gebrochen wird und die Metallo-Derivate entstehen, in denen die Me₃E-Gruppen direkt am Metallzentrum gebunden sind, Gl. (4)^{7a)}. Dagegen reagieren M(CO)₆ (M = Mo, W) und Trimethylsilylcyclopentadien (**8a**) unter Erhaltung der Si-C-Bindung zu **10**, den SiMe₃-Derivaten von **1a,b**, Gl. (5)^{7b)}.

E	CpEMe ₃	CpM(CO) ₃ EMe ₃	[Me ₃ ECp'M(CO) ₃] ₂
Si	8a	9a	10
Ge	8b	9b	
Sn	8c	9c	



Der Nachweis des Dihydrido-Derivates **6a** in Gl. (1) einerseits und die Bildung von **10** in Gl. (5) andererseits stützen die Annahme, daß auch in Gl. (1) primär eine oxidative Addition des silylierten Cp-Liganden an das Metallzentrum zum Dihydrido-Komplex **6b** erfolgt, ein Reaktionsschritt, der auch in Gl. (5) vermutet werden muß. Da **6b** aber offenbar nur unter Desilylierung weiterreagiert und nicht, wie nach Gl. (5) zu erwarten, unter H₂-Eliminierung, ist anzunehmen, daß sich die Desilylierung auf einen kooperativen Effekt der zwei eng benachbarten Metall-Hydrido-Funktionen gründet. In diesem Sinne ist auch die Entstehung von **1b** in Gl. (2) zu verstehen. Nach der Reaktion zwischen **4b** und **7** entsteht das Dianion **2b**²⁻, das als [Li(diglyme₃)₂][Me₂Si{Cp'Mo(CO)₃}]₂ (**11**) isoliert und ¹H-NMR- sowie IR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Die Protonierung von **11** führt zum Dihydrido-Komplex **6b**, der entweder unter Desilylierung zu **1b** weiterreagiert oder in Konkurrenz dazu durch die Anwesenheit von Fe(III)-Salzen zu **2b** oxidiert wird, Gl. (6).



Es liegt nahe, daß in Gl. (6) intermediär Mo-Si-Bindungen auftreten, die in dieser Verbindungsklasse für alkylierte Silyl-Substituenten in polaren Lösungsmitteln bekanntermaßen nicht stabil sind und unter Mo-Mo-Bindungsbildung die Silyl-Gruppe abspalten^{7c)}. Diese Hypothese wird zur Zeit mit Deuterierungsexperimenten überprüft.

Als entscheidend für die größere Stabilität von **6a** im Vergleich zu **6b** und **6c** muß primär die unterschiedliche Stärke der Metall-Wasserstoff-Bindung angesehen werden. Sie weist in CpM(CO)₃H für die Mo-H- und Cr-H-Bindung mit D_{Mo-H} = 276.3 kJ mol⁻¹ und D_{Cr-H} = 251.2 kJ mol⁻¹ nur eine geringe Abweichung auf, steigt aber deutlich auf D_{W-H} = 337.8 kJ mol⁻¹ für die W-H-Bindung an⁸⁾.

Spektroskopische Untersuchungen

Wie bereits für **2a** berichtet, werden bei Lösungen von **2b** und **2c** in Toluol ebenfalls nur fünf CO-Valenzschwingungsbanden gemessen, obwohl aufgrund der geringen molekularen Symmetrie (C₂) sechs zu erwarten wären. In auffälliger Weise ähneln Bandenlage und -charakteristik der CO-Streckschwingung von **2b** denen des unverbrückten Komplexes **1b** sehr, sofern **1b** in sehr polaren Solvenzien vermessen wird^{9a)}. Diese Ähnlichkeit deutet auf eine strukturelle Verwandtschaft zwischen **2b** und **1b** hin und stützt die Annahme, daß **1b** in Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante eine *gauche*-Konformation bevorzugt, die in **2**

durch die direkte Verknüpfung der Cp-Liganden erzwungen wird (s. Schema).

Die CO-Valenzschwingungsfrequenzen der Chloro-Komplexe **3a** und **3b** unterscheiden sich nur unbedeutend von denen der einkernigen Vertreter $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$)¹⁰, so daß für **3** zwei einzelne $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{Cl}$ -Einheiten angenommen werden müssen, deren Metallzentren nur über die Cp-Liganden miteinander verbunden sind.

Wie die W-Verbindung **2a** zeigen auch **2b** und **2c** bei $T = 200 \text{ K}$ im Absorptionsbereich der Cp-Protonen vier Signale und ein Resonanzsignal für die verbrückende Me_2Si -Gruppe, so daß auch in **2b,c** die für **2a** strukturanalytisch nachgewiesene C_2 -Symmetrie vorliegen muß. Die Zuordnung der Signale erfolgt in Analogie zu **2a**. Auch die mit zunehmender Temperatur einsetzende Linienverbreiterung der Cp-Signale wird beobachtet, die die beginnende Topomerisierung anzeigt, jedoch liegen die Koaleszenztemperaturen T_c für **2b,c** tiefer. Die aus T_c bestimmten freien Aktivierungsenthalpien ΔG_c^\ddagger stimmen auffallend gut mit den Werten überein, die Cotton und Mitarbeiter für die *anti-gauche*-Umwandlung der unverbrückten Spezies **1a-c** gefunden haben⁹ (Tab. 1).

Tab. 1. Freie Aktivierungsenthalpien ΔG_c^\ddagger , $\pm 2 \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$, der Topomerisierung in **2a-c** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ und ΔG^\ddagger (298 K), $\pm 3 \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$, der *anti-gauche*-Umwandlung in **1a-c**⁹

	a	b	c
1	67.7	63.5	50.6
2	67.8	60.6	47.4

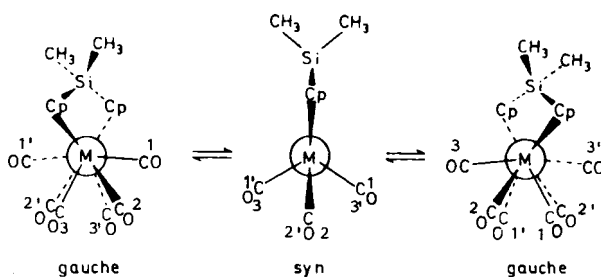
Damit liegt nahe, daß sowohl in **1** als auch in **2** die gleichen sterischen Faktoren für die Aktivierungsbarriere verantwortlich sind. Die Äquilibrierung nur zweier ¹³C-Signale der Carbonyl-Substituenten in den ¹³C-NMR-Spektren von **2b**, die bereits für **2a** beobachtet wurde⁶, ebenso wie die mit zunehmender Temperatur einsetzende Verringerung der Linienbreiten oberhalb des Koaleszenzpunktes in den ¹H-NMR-Spektren von **2c** (s. Abb.) schließen eine Homolyse der Metall-Metall-Bindung, die zu paramagnetischen $\text{Cp}'\text{M}(\text{CO})_3$ -Einheiten führen würde (s. u.), als möglichen Weg zur Topomerisierung in **2** aus.

Vielmehr stehen die NMR-spektroskopischen Befunde mit einer Librationsschwingung als Mechanismus zur Topomerisierung in Einklang, die **2** in das Enantiomere umwandelt. Dazu muß **2** im Übergangszustand eine *syn*-Konformation einnehmen, in der die zwei $\text{Cp}'\text{M}(\text{CO})_3$ -Einheiten ekliptisch angeordnet sind.

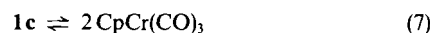
Eine Abschätzung des Abstandes zwischen ekliptisch stehenden Sauerstoff-Atomen O(1) und O(3') bzw. O(3) und O(1') der CO-Gruppen in der *syn*-Konformation auf der Grundlage der Molekülstruktur von **2a** ergibt nur 150 pm ⁶. Dieser Abstand entspricht dem Van-der-Waals-Radius nur eines O-Atoms¹¹. Damit verbunden ist eine massive sterische Hinderung in der *syn*-Konformation, so daß diese für die Energiebarrieren sowohl in **1a-c** als auch in **2a-c** verantwortlich sein sollte. Eine Verringerung der Energiebar-

riere in **2** vom W- zum Cr-Komplex hin muß mit einer bereits in der *gauche*-Konformation zunehmenden repulsiven Wechselwirkung der CO-Gruppen in **2c** zusammenhängen. Als Indiz dafür ist der anomale Gang der Metall-Metall-Abstände $d_{\text{M-M}}$ in **1** zu werten: man findet für **1c** unerwartet den längsten Abstand mit $d_{\text{Cr-Cr}} = 328.1(1) \text{ pm}$ entgegen $d_{\text{Mo-Mo}} = 323.5(1) \text{ pm}$ und $d_{\text{W-W}} = 322.1(1) \text{ pm}$, obwohl der kovalente Radius für Cr in der 6. Gruppe am kleinsten ist⁹.

Schema



Die sehr ähnlichen ΔG_c^\ddagger -Werte für **2c** und **1c** deuten an, daß für die *cis/trans*-Isomerisierung von **1c** eher die Rotation um die Cr-Cr-Bindung maßgebend ist als das Dissoziationsgleichgewicht, Gl. (7), das für **1c** nachgewiesen werden konnte¹².



Die leichte thermische Homolyse der Cr-Cr-Bindung in **1c** hat wichtige Konsequenzen für das ¹H-NMR-spektroskopische Verhalten. Bereits Cotton und Mitarbeiter hatten an Proben von **1c** in Toluol im Bereich von $T = 212 -$

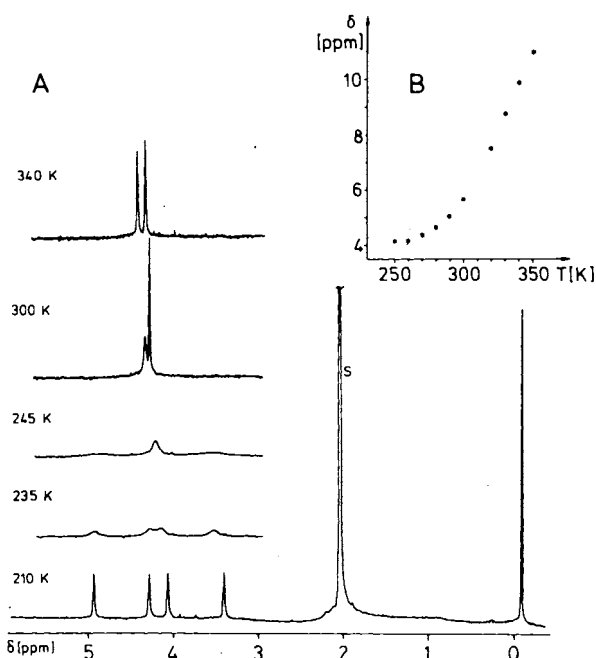


Abb. A: Temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren von **2c** ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, S: Lösungsmittelsignal); B: Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Verschiebung des Cp-Resonanzsignals von **1c**

298 K eine Linienverbreiterung des Resonanzsignals der Cp-Protonen sowie deren Verschiebung von $\delta = 4.10$ nach $\delta = 5.84$ beobachtet^{9a)}. Diese Veränderung der Resonanzsignale ist typisch für Verbindungen, die in einem raschen Gleichgewicht zwischen einer diamagnetischen und paramagnetischen Form stehen^{1,13)}, wie es in Gl. (7) vorliegt. Wir haben diese Temperaturabhängigkeit bis $T = 350$ K verfolgt und konnten eine stetige Zunahme der Linienbreite sowie der Tieffeldverschiebung bis $\delta = 11.3$ beobachten (s. Abb.). Ganz anders verhält sich dagegen der Me_2Si -verbrückte Komplex **2c**. Im Temperaturbereich $200 \text{ K} < T < 340 \text{ K}$ bleiben die Cp-Resonanzsignale mit Ausnahme der Koaleszenzbereiche relativ scharf und „ortsfest“ (s. Abb.). Durch die Einführung der Brücke zwischen die Cp-Liganden werden die zwei Metallzentren offenbar wie durch eine Zange zusammengehalten und dissoziieren – zumindest thermisch induziert – nicht bis $T = 340 \text{ K}$ in die paramagnetischen $\text{Cp}^+\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheiten, wie sie für **1c** beobachtet werden. Mit diesem Beispiel zeigt sich einmal mehr, daß die kooperative Wechselwirkung der Metallzentren durch die Verbrückung über Cp-Liganden begünstigt wird und zu unerwarteten Ergebnissen führt^{2,14)}.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung mit Sach- und Personalmitteln.

Experimenteller Teil

Wenn nicht anders beschrieben, werden alle Arbeiten in der Standard-Schlenk-Technik ausgeführt. – Für die Säulenchromatographie wurde neutrales $\text{Al}_2\text{O}_3/7\% \text{ H}_2\text{O}$ und SiO_2 (ICN Biomedicals) verwendet. Lösungsmittel wurden durch mehrtägiges Kochen unter N_2 mit geeigneten Alkalimetallen von O_2 und H_2O befreit. – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Büchi-Schmelzpunktapparatur nach Tottoli, geschlossene Kapillare. – C,H,N-Analysen: Fachbereich Chemie. – NMR-Spektren: $[\text{D}_8]$ Toluol, CDCl_3 ; WH 400, Bruker. – IR-Spektren: Lösungsspektren in Toluol und CH_2Cl_2 , KBr-Küvetten; IR-Spektrometer 457, Perkin-Elmer. – EI-MS-Untersuchungen: MAT 7, Varian Instruments. – $\text{M}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$ (**4**) und Me_2SiCp_2 (**5**) wurden nach Literaturvorschriften hergestellt^{4,5)}. – Daten zu Darstellung und Eigenschaften von **2** und **3** finden sich in Tab. 2, ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **2** und **3** sind Tab. 3 zu entnehmen.

1) *Reaktionen mit 5*: Dazu werden jeweils 5.28 g (20 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bzw. 6.02 g (20 mmol) **4c** mit 1.86 g (10 mmol) **5** entsprechend Lit.⁶⁾ umgesetzt. – Ausb. 2.92 g (59.6%) **1b** und 1.2 g (29.8%) **1c**; IR- und ^1H -NMR-Spektren stimmen mit den Literaturdaten⁹⁾ überein.

2) *Oxidation mit wäßriger, essigsaurer Fe(III)-sulfat-Lösung* (s. Lit.⁶⁾): Eingesetzt werden 8.79 g (25.5 mmol) **4b** und 2.55 g (12.8 mmol) $\text{Li}_2(\text{Me}_2\text{SiCp}_2)$ (**7**). Man erhält nach der Säulenchromatographie des Reaktionsrückstandes 1.5 g feinkristallines tiefrotes Produkt, das laut ^1H -NMR-Spektrum zu ca. 40% aus **1b** und 60% aus **2b** besteht. Auch ein IR-Spektrum dieses Materials bestätigt, daß beide Produkte enthalten sind.

3) *Darstellung von 2 nach der FeCl_3 -Methode im aprotischen Medium*: In einer typischen Reaktion werden 20 mmol **4** mit 10 mmol **7** in 200 ml THF 1 h unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird die Reaktionslösung zu einer eisgekühlten Lösung von 20 mmol wasserfreiem FeCl_3 in 300 ml THF getropft. Nach ca. 12stdg. Rühren wird die Lösung im Vakuum eingengt und der

Tab. 2. Daten zu Darstellung und Eigenschaften von **2**^{a)} und **3**^{b)}

Ausgangs- mengen an $\frac{4}{\text{g}(\text{mmol})}$	Ausbeute in g(%)	Zers.- P. [°C]	$\nu(\text{CO})^{\text{c)}$ [cm^{-1}]	Elementar- analysen
2a : 4.33 ^{b)} (10.0)	1.30 (36.0)	>230	2015s, 1961s	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{SiW}_2$ (722.09)
			1914s, 1896s 1878m	Ber. C 29.94 H 1.96 Gef. C 30.01 H 2.01
2b : 7.37 (21.4)	3.28 (57.0)	>195	2010s, 1960s	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Mo}_2\text{O}_6\text{Si}$ (546.27)
			1920s, 1903s 1885m	Ber. C 39.58 H 2.58 Gef. C 39.59 H 2.56
			2010s, 1945s	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Cr}_2\text{O}_6\text{Si}$ (458.38)
2c : 6.51 (21.6)	0.49 (9.9)	>120	1925s, 1905s	Ber. C 47.16 H 3.08
			1890m	Gef. C 47.04 H 2.78
			2060a, 1980s	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{SiW}_2$ (797.99)
3a : 4.33 (10.0)	0.90 (22.7)	>143	1960sh	Ber. C 27.26 H 1.78 Cl 8.94 Gef. C 27.51 H 2.08 Cl 9.02
			2058a, 1960s 1940sh	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{Mo}_2\text{O}_6\text{Si}$ (617.17)
3b : 7.28 (21.1)	0.48 (7.4)	>125		Ber. C 35.03 H 2.29 Gef. C 34.98 H 2.14

a) Synthese nach Lit.³⁾. – b) Synthese nach Lit.⁴⁾. – c) **2** in Toluol, **3** in CH_2Cl_2 .

Tab. 3. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **2**^{b)} und **3**

^1H -NMR			^{13}C -NMR					
Cp			Cp		CO			
12-H, 15-H	13-H, 14-H	SiMe ₂ ^{c)}	C-11	C-12, 15	C-13, 14	C-1,3	C-2	SiMe ₂
2a : 5.16 ^{d)} 3.93	4.34 4.72	-0.08	98.73	101.46 91.79	90.30 90.06	216.88 212.90	221.04	-1.41
2b : 5.17 3.93	4.35 4.73	-0.08	99.15	103.30 92.67	91.58 91.08	229.88 224.46	235.01	-2.02
2c : 4.92 ^{e)} 3.33	4.01 4.26	-0.11						
3a : ^{f)} 5.84 5.44	t t	0.54	97.75 ^{g)}	103.62 94.85		216.30	231.80	-0.99
3b : ^{f)} 5.73 5.40	t t	0.54	97.68	105.39 95.64		223.23	240.59	-1.40

a) ^1H -entkoppelt. – b) $[\text{D}_8]$ Toluol, $\delta(\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_2\text{H}) = 2.04$ rel. zu TMS; $\delta(\text{C}_6\text{D}_5^{13}\text{CD}_3) = 20.4$ rel. zu TMS. – c) Singulett. – d) Multiplett. – e) Breites Singulett. – f) CDCl_3 , $\delta(\text{CHCl}_3) = 7.24$ rel. zu TMS; $\delta(^{13}\text{CDCl}_3) = 77.0$. – g) C_6D_6 , $\delta(^{13}\text{CC}_5\text{D}_6) = 128.0$.

trockne Reaktionsrückstand so lange mit Toluol extrahiert, bis der Extrakt farblos abläuft. Die vereinigten Toluolphasen werden etwa zur Hälfte eingengt und über eine SiO_2 gefüllte Chromatographiesäule filtriert ($20 \times 3 \text{ cm}$). Das Toluol-Filtrat wird bis zur beginnenden Kristallisation eingengt, mit der gleichen Volummenge Hexan überschichtet und eine Woche bei -30°C aufbewahrt. **2** fällt analysenrein aus (**2a, b**: dunkelrot; **2c** dunkelgrün). Mit THF lassen sich noch geringe Mengen an **3** von der Chromatographiesäule isolieren (s. u.).

4) *Darstellung von 3a, b*: Man verfährt wie unter 3), verdoppelt jedoch die Mengen an FeCl_3 für die Oxidation. Nach dem Eluieren der Filtrationsäule mit Toluol eluiert man mit THF eine intensiv hellrote Fraktion, die im Vakuum zur Trockne eingengt wird. Der

Rückstand wird mit möglichst wenig Toluol in der Wärme gelöst und zur Kristallisation 3 d bei $T = -30^\circ\text{C}$ belassen. Nach Filtration erhält man **3a, b** als ziegelroten mikrokristallinen Feststoff.

5) *Bis[tris(diethylenglycoldimethylether)lithium]-hexacarbonyl- μ_2 -[dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)]dimolybdat (Mo-Mo)* (**11**): 13.7 g (39.7 mmol) **4b** werden mit 3.8 g (19 mmol) **7** in 200 ml THF 1 h unter Rückfluß gerührt. Man engt die Reaktionslösung zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in 80 ml Diglyme auf und überschichtet mit der gleichen Volumenmenge Diethylether. Man bewahrt die Lösung 2–3 d bei -30°C auf und filtriert über eine G4-Umkehrfritte. Nach dem Waschen des Filtrerrückstandes mit wenig Diethylether wird das luftempfindliche gelb-gelbbraune Kristallinat im Vakuum getrocknet. Ausb. 10.0 g (37%). — IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 1900 \text{ cm}^{-1}$ (s), 1805 (s), 1720 (s). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 0.37$ (s, 6H, SiMe_2), 3.30 (s, 36H, OMe), 3.50 (m, 24H, OCH_2CH_2), 3.59 (m, 24H, OCH_2CH_2), 5.01 (t, 4H, Cp'), 5.15 (t, 4H, Cp'). Diese Daten stimmen weitgehend mit denen des Dinatrium-Salzes überein¹⁵⁾.

CAS-Registry-Nummern

1a: 12091-65-5 / **1b**: 60974-85-8 / **1c**: 12194-12-6 / **2a**: 106468-75-1 / **2b**: 110275-45-1 / **2c**: 115421-04-0 / **3a**: 115421-05-1 / **3b**: 115421-06-2 / **3c**: 115421-07-3 / **4a**: 84580-21-2 / **4b**: 103933-26-2 / **4c**: 91513-88-1 / **5**: 18053-74-2 / **6a**: 106468-74-0 / **6b**: 115421-10-8 / **6c**: 115421-11-9 / **7**: 87122-68-7 / **11**: 115421-09-5 / $\text{Mo}(\text{CO})_6$: 13939-06-5

- ¹⁾ J. Heck, G. Rist, *J. Organomet. Chem.* **342** (1988) 45.
- ²⁾ J. Heck, *J. Organomet. Chem.* **311** (1986) C5, dort weitere Literaturzitate.
- ³⁾ ^{3a)} R. Davis, L. A. P. Kane-Maguire in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.) Bd. 3, S. 953 ff, 1149 ff, 1321 ff, Pergamon Press, New York, 1982. — ^{3b)} S. R. Finimore, S. A. R. Knox, G. E. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1783. — ^{3c)} M. D. Curtis, N. A. Fotinos, L. Messerle, A. P. Sattelberger, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 1559.
- ⁴⁾ G. J. Kubas, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 692.
- ⁵⁾ N. Klouras, H. Köpf, *Monatsh. Chem.* **112** (1981) 887.
- ⁶⁾ W. Abriel, J. Heck, *J. Organomet. Chem.* **302** (1986) 363.
- ⁷⁾ ^{7a)} S. A. Keppie, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **19** (1969) P5. — ^{7b)} E. W. Abel, S. Moorhouse, *J. Organomet. Chem.* **28** (1971) 211. — ^{7c)} W. Malisch, H. Schmidbaur, M. Kuhn, *Angew. Chem.* **84** (1972) 538.
- ⁸⁾ J. T. Landrum, C. D. Hoff, *J. Organomet. Chem.* **282** (1985) 215.
- ⁹⁾ ^{9a)} R. D. Adams, F. A. Cotton, *Inorg. Chim. Acta* **7** (1973) 153. — ^{9b)} R. D. Adams, D. E. Collins, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 749; *Inorg. Chem.* **13** (1974) 1086.
- ¹⁰⁾ ^{10a)} T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3** (1956) 104. — ^{10b)} W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele in *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie* (G. Brauer, Hrsg.), Bd. 3, S. 1947, F. Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- ¹¹⁾ ^{11a)} A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 411. — ^{11b)} Der kürzeste intermolekulare O—O-Abstand in $\text{Cr}(\text{CO})_6$ beträgt 327 pm: A. Whitaker, J. W. Jeffery, *Acta Crystallogr.* **23** (1967) 977.
- ¹²⁾ H. J. Keller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **23** (1968) 133. — T. Madach, H. Vahrenkamp, *ibid.* **33** (1978) 1301 und **34** (1979) 573.
- ¹³⁾ R. H. Holm, C. J. Hawkins in *NMR of Paramagnetic Molecules: Principles and Applications* (G. N. La Mar, W. D. Horrocks, Jr., R. H. Holm, Hrsg.), S. 243 ff, Academic Press, New York 1973.
- ¹⁴⁾ W. Abriel, J. Heck, Postervortrag AC 61, 21; Hauptversammlung der GDCh, Berlin, 13.–18. September 1987, Kurzreferateband S. 161.
- ¹⁵⁾ R. Baumann, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **303** (1986) C 33.

[115/88]