

Kooperative Wirkung in π -Ligand-verbrückten Zweikernkomplexen, IX¹⁾**Einfluß der Cp'-X-Cp'-Brücke in CpM(CO)₃-Zweikernkomplexen (M = Mo, W) auf die Reaktion mit Alkinen²⁾**Walter Abriel^{*)a}, Gerhard Baum^{*)b}, Jürgen Heck^{*)c} und Karin-Anke Kriebisch^bInstitut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg^a,
Universitätsstraße 31, D-8400 RegensburgFachbereich Chemie der Universität Marburg^b,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/ LahnInstitut für Anorganische Chemie der Universität Nimwegen^c,
Toernooiveld, NL-6525 ED Nimwegen

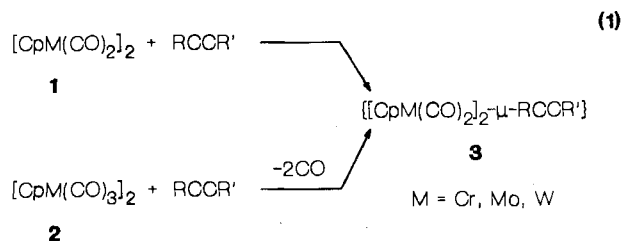
Eingegangen am 29. Januar 1990

Key Words: Co-operative effect / Dinuclear alkyne complexes / Alkyne oligomerisation / Vinylallene complex / Fluxional behavior**Co-operative Effect in π -Ligand-Bridged Dinuclear Complexes, IX¹⁾. – Influence of Cp'-X-Cp'-Bridged Dinuclear CpM(CO)₃ Complexes (M = Mo, W) on Reactions with Alkynes²⁾**

The Cp'-X-Cp'-bridged dinuclear complexes Me₂-Si[Cp'M(CO)₃]₂ (**4**, Cp' = C₅H₄, M = Mo, W) react thermally as well as photochemically with alkynes RCCR' to form the monoalkyne compounds {Me₂Si[Cp'M(CO)₂]₂- μ -($\eta^{2:2}$ -RCCR')} (**6**, **7**, **9**) which possess M₂C₂ dimetallatetrahedrane units (X-ray structure analysis of **7a**). A molecular fluxionality is shown for R = R' (**7**) by NMR spectroscopy. The activation barrier for this process depends on the steric bulkiness of the alkyne substituents R. For this kind of dynamic behaviour a new mechanism is proposed. In the reaction of **4** (M = Mo)

with the electron-rich alkyne bis(diethylamino)ethyne (R = R' = NEt₂) a novel bis(carbene) complex **8** is formed, which contains a 1,2-dimetallacyclobutadiene core in the central M₂C₂ unit. In some cases products are isolated and characterized, in which three (R = Ph, **10**) and two (R = nPr, **11**) alkyne units are co-ordinated under C-C linkage. Based on spectroscopic results a structural proposal is made for **10**. By X-ray structure analysis of **11** it is shown that besides a dimerisation of the two alkynes an isomerisation occurs with formation of a complexed vinylallene.

Die Zweikernkomplexe [CpM(CO)₂]₂ (**1**) und [CpM(CO)₃]₂ (**2**) (M = Cr, Mo, W; Cp = Cyclopentadienyl), in denen die Cp-Liganden nicht verbrückend sind, reagieren unter geeigneten Bedingungen mit Alkinen glatt zu den zweikernigen μ -Alkin-Komplexen {[CpM(CO)₂]₂- μ -RCCR'} (**3**)³⁾. Als strukturelle Besonderheit entsteht bei der Bildung von **3** ein Dimetallatetrahedran-Gerüst³⁾ (1).



Nach Erhöhung der Reaktionstemperatur und in Gegenwart von Überschüssen an Alkinen lassen sich nach (1) auch Produkte erhalten, in denen unter CO-Verlust bis zu vier oligomerisierte Alkine koordiniert sind^{4,5)}.

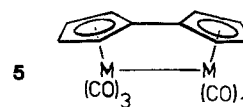
Uns beschäftigte die Frage, ob in entsprechenden Reaktionen mit Cp'-X-Cp'-überbrückten Derivaten von **1**

bzw. **2** (Cp' = C₅H₄, X = SiMe₂) aufgrund der durch diese Verbrückung erzwungenen *cis*-Konfiguration der Ausgangskomplexe Me₂Si[Cp'M(CO)₃]₂ (**4**)⁶⁾ und der engen Nachbarschaft ihrer Metallzentren ein Einfluß auf die Reaktivität und Produktbildung zu beobachten ist.

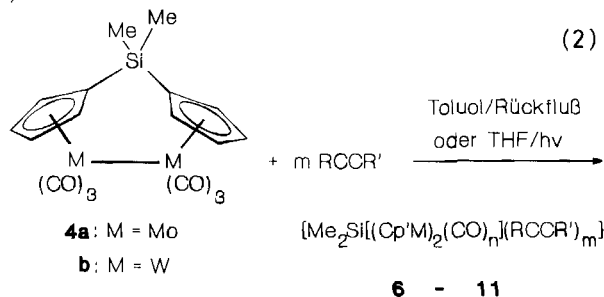
Ergebnisse

Ein Ziel war zunächst, aus den Me₂Si-verbrückten Komplexen **4** photolytisch oder thermisch CO abzuspalten, um Spezies mit M,M-Mehrfachbindungen entsprechend **1** zu erhalten. Diese sollten dann mit den Alkinen RCCR' umgesetzt werden.

Während die Komplexe **4a, b** in Toluol selbst nach ein bis zwei Tagen unter Rückflußerhitzen ohne größere Verluste wiedergewonnen werden können, tritt bei Bestrahlung mit dem UV-Licht einer Hg-Hochdrucklampe nach einigen Stunden völlige Zersetzung des Ausgangsmaterials ein. Dieses Verhalten beobachteten Vollhardt und Mitarbeiter auch an den Fulvalen-überbrückten Komplexen **5**⁷⁾.

^{*)} Kristallstrukturanalyse.

Dennoch gelingt es, in **4** sowohl thermisch in siedendem Toluol als auch photochemisch in THF als Lösungsmittel CO-Liganden durch Alkine zu substituieren. Es werden dann unter anderem die Monoalkin-Komplexe **6–9** isoliert (2).



4a: M = Mo
b: M = W

n = 4, m = 1

M = Mo

6	R	R'
a	Ph	H
b	Ph	Me
c	Ph	SiMe ₃

8: R = R' = NEt₂
M = Mo

M = Mo

7	R = R'
a	CO ₂ Me
b	SiMe ₃
c	nPr

9: M = W, R = R' = nPr

M = Mo

7	R = R'
d	Ph
e	tBu
f	Me

10: n = 0, m = 3, R = Ph **11:** n = 3, m = 2, R = nPr

Mit Ausnahme von R = R' = tBu beträgt die Dauer der thermischen Reaktionen je nach Alkin 24–55 h, die der photochemischen ist dagegen deutlich kürzer (s. Tab. 6, exp. Teil).

Die Umsetzung mit dem sterisch sehr anspruchsvollen Di-*tert*-butylethin liefert selbst nach 75stündiger Reaktionszeit nur Spuren des Komplexes **7e**, für den NMR-spektroskopisch ebenfalls die Komplexierung nur eines Alkinmoleküls nachgewiesen werden konnte.

Neben den Monoalkin-Addukten lassen sich – ähnlich wie in den Reaktionen von **1** und **2** mit Alkinen – auch bei der Umsetzung gemäß Gleichung (2) Oligomerisierungen von komplexierten Alkinen nachweisen, wenn die Alkinliganden im vier- bis zehnfachen Überschuß der Reaktionslösung zugefügt werden und die Reaktionszeit deutlich verlängert wird. Doch anders als in den thermischen Reaktionen von **1** mit Alkinen findet man für die Me₂Si-verbrückten Komplexe nur zwei bzw. drei Alkine im Komplex (**10**, **11**). Die Bildung von **11** in akzeptablen Ausbeuten wird auch in einer photochemischen Umsetzung von 4-Octin mit **4a** beobachtet (s. Tab. 9, exp. Teil).

Struktur von {Me₂Si[Cp'Mo(CO)₂]₂(C₂R₂)}
(R = CO₂Me, **7a**)

Eine Röntgenstrukturanalyse des Me₂Si-verbrückten Komplexes **7a** zeigt, daß der Me₂SiCp'₂-Ligand in bekannter Weise „dachförmig“^{6,8)} gebunden ist. Die Me₂Si-Spitze ist

in Richtung der CO-Gruppen etwas ausgelenkt. Durch das Herauskippen des Cp'–X–Cp'-Daches erhält ein Me-Substituent eine axiale, der zweite eine äquatoriale Position.

Die vier CO-Liganden sind ausschließlich terminal angeordnet und mit MoCO-Winkeln von 176.5 ± 3.5°

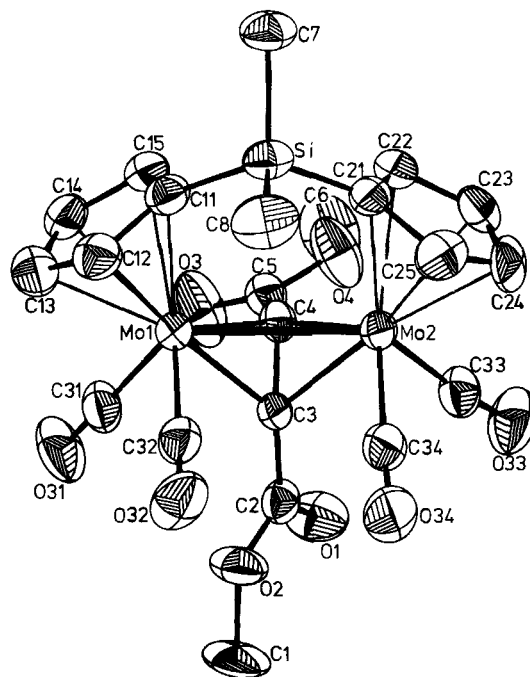


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von {Me₂Si[Cp'Mo(CO)₂]₂-μ-(η^{2,2}-RCCR)} (R = CO₂Me, **7a**). Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Raumgruppe P2₁/n, Z = 4, a = 946.03(8), b = 1548.9(2), c = 1648.2(1) pm, β = 104.35(1)°

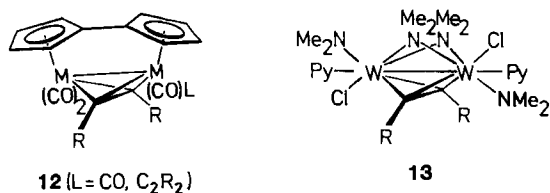
Tab. 1. Ausgewählte Abstände und Winkel in {Me₂Si[Cp'Mo(CO)₂]₂-μ-(η^{2,2}-RCCR)} (R = CO₂Me, **7a**)

Abstände [pm]			
Mo1-Mo2	299.6(1)		
C11	237.0(6)	Mo2-C21 237.9(6)	
C12	233.2(6)	C22 235.2(6)	
C13	232.3(6)	C23 232.0(7)	
C14	230.5(6)	C24 229.5(6)	
C15	233.1(6)	C25 232.3(6)	
C3	213.5(6)	C3 217.0(5)	
C4	216.9(6)	C4 214.1(4)	
C31	200.2(7)	C33 199.6(7)	
C32	198.3(6)	C34 199.6(7)	
Si-C7	188.8(7)	C2-C3 147.9(9)	
C8	188.9(7)	C3-C4 139.1(8)	
C11	186.3(5)	C4-C5 148.1(7)	
C12	186.5(6)		
C31-O31	113.6(9)	C2-O1 118.1(8)	
C32-O32	114.0(7)	C2-O2 133.0(8)	
C33-O33	114.2(9)	C1-O2 146.0(8)	
C34-O34	114.6(9)	C5-O3 116.9(5)	
		C5-O4 130.9(7)	
		C6-O4 147.9(9)	
Winkel [°]			
C2-C3-C4	131.8(5)	Mo1-C3-Mo2	88.2(3)
C3-C4-C5	126.1(5)	Mo1-C4-Mo2	88.1(3)
C7-Si-C8	111.5(3)	C3-Mo1-C4	37.2(2)
C11-Si-C21	106.0(3)	C3-Mo2-C4	37.6(2)
O31-C31-Mo1	176.9(6)	O33-C33-Mo2	173.5(6)
O32-C32-Mo1	180.0(9)	O34-C34-Mo2	177.2(6)

(Tab. 1) nahezu linear, anders als in den nicht Cp-verbrückten Vertretern **3**, in denen eine CO-Gruppe gewöhnlich an zwei Metallzentren im μ -($\eta^{1,2}$)-Modus koordiniert^{3,4,9}.

Die Ethineinheit steht senkrecht zur M–M-Bindung auf der zur Me_2Si -Brücke abgewandten Seite und bildet zusammen mit den zwei Mo-Zentren ein Dimetalltetrahedran-Gerüst (Abb. 1), dessen Mo–C-Abstände mit 214–217 pm fast übereinstimmen (Tab. 1).

Die Ethinsubstituenten R sind mit 132 und 126° bezüglich der koordinierten C–C-Bindung unterschiedlich stark abgewinkelt. Dies ist auf einen zusätzlichen sterischen Abstoßungseffekt zwischen dem einen Substituenten R und den Cp-Liganden zurückzuführen, der durch Auslenkung des Ethins auf die zur Me_2Si -Brücke abgewandten Seite des Moleküls bedingt wird. Aufgrund der σ -Donator- und π -Akzeptoreigenschaften der π -Orbitale der CC-Dreifachbindung^{10–12} verlängert sich die C–C-Bindung durch die Komplexierung der Ethineinheit als 4-Elektronendonator drastisch auf fast 140 pm. Eine vergleichbare Aufweitung des CC-Abstandes in Alkinen durch μ -($\eta^{2,2}$)-Komplexierung wird ebenfalls in den Monoalkin-Produkten $\{[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2-\mu-(\eta^{2,2}-\text{RCCR})\}$ (**3**)³ und im Fulvalenkomplex **12** ($M = \text{Mo}$, $L = \text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$)^{7,13} beobachtet wie auch in zweikernigen W-Verbindungen des Typs $\text{W}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2(\mu\text{-RCCR})(\text{Pyridin})_2$ (**13**)^{14a}. Doch anders als die Beispiele mit den Cp-Liganden besitzen letztere Metallzentren in der formalen Oxidationsstufe +III.



12 ($L = \text{CO}, \text{C}_2\text{R}_2$)

13

Insgesamt stimmen die für die Mo_2 -Ethin-Einheit gefundenen Strukturparameter der zweikernigen Monoalkin-Komplexen **3**, **7a**, und **12** überein. Einen merklichen Unterschied zu **12** beobachtet man lediglich im Metall-Metall-Abstand. Er ist in **7a** gegenüber **12** [$d_{\text{Mo-Mo}} = 290.6(1) \text{ pm}$] um fast 10 pm aufgeweitet, obwohl man allein aufgrund der sterischen Spannung der Fulvalen-Einheit in **12** für den intermetallischen Abstand eine Aufweitung im Vergleich zu **7a** erwarten sollte¹⁵.

Die relative Anordnung der Atomgruppen verleiht der Molekülstruktur von **7a** annähernd C_s -Symmetrie mit der komplexierten Ethin-Einheit und dem verbrückenden Si-Atom in der Spiegelebene.

Spektroskopische Charakterisierung der Monoalkin-Komplexe

IR: Mit Ausnahme des Bis(amino)ethin-Adduktes **8** zeigen die 1:1-Alkin-Komplexe **6**, **7** und auch **9** vier starke bis mittelstarke Carbonyl-Streckschwingungsbanden zwischen 1890 und 2020 cm^{-1} , von denen die längstwellige manchmal nur als Schulter zu erkennen ist (Tab. 2). Allgemein beobachtet man für die $\text{Cp}'-\text{X}-\text{Cp}'$ -überbrückten 1:1-Addukte **6** und **7** eine Verschiebung der ν_{CO} -Streckschwingung nach

höheren Wellenzahlen mit zunehmendem Elektronenzug der Substituenten R am komplexierten Alkin. Diese erklärt sich durch die mit stärker elektronenziehenden Substituenten R schwächere σ -Donator- und stärkere π -Akzeptorfähigkeit der CC-Dreifachbindung. Nicht zu finden ist die langwellige Absorptionsbande eines halbverbrückenden CO-Liganden bei 1850 cm^{-1} , wie sie gewöhnlich für **3** auftritt^{3,4}.

Ein Vergleich der IR-spektroskopischen Ergebnisse zwischen den Monoalkin-Komplexen **6** und **7** zeigt, daß sie im Prinzip den gleichen strukturellen Aufbau wie **7a** besitzen.

Anders der Monoalkin-Komplex **8** mit den Diethylamino-Substituenten am Ethin: Er weist nur drei Absorptionsbanden im Bereich der CO-Streckschwingung auf, die sich auch in ihrer Lage deutlich von **6** und **7** unterscheiden (Tab. 2).

Tab. 2. CO-Streckschwingungsbanden der Alkin-Komplexe **6–9**, **11** und **15**, gemessen an toluolischen Lösungen gegen Toluol als Referenz

R	R'		ν_{CO} [cm^{-1}]			
Ph	H	(6a)	1998s	1957s	1930s	1905sh
Ph	Me	(6b)	1989s	1940s	1937s	1890s
Ph	SiMe_3	(6c)	1991s	1952s	1923s	1904m
CO_2Me	CO_2Me	(7a)	2018s	1984s	1953s	1935sh
SiMe_3	SiMe_3	(7b)	1985s	1945s	1910s	1885s
nPr	nPr	(7c)	1985s	1935s	1905s	1890sh
Ph	Ph	(7d)	1998s	1955s	1928s	1903m
Me	Me	(7f)	1992s	1958s	1920s	1890s
NET_2	NET_2	(8)	1930m	1901s	1820s	
nPr	nPr	(9)	1986s	1935s	1901s	1885sh
nPr	nPr	(11)	1900s	1830m		
nPr	nPr	(15)	1985s	1950m	1915s	1840m

NMR: Der angenäherten C_s -Symmetrie von **7a** aus der Strukturanalyse entsprechen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe **6**, in denen unsymmetrisch substituierte Ethine koordiniert sind (Tab. 3a, b)¹⁶. Die ^{13}C -Resonanzlinien für die Alkin-Einheiten, die in derartigen Komplexen gewöhnlich in einem Verschiebungsbereich $100 > \delta > 20$ gefunden werden, sind jedoch nicht immer zu beobachten (Tab. 3b).

Im Gegensatz zu **6** zeigen die Komplexe **7** mit symmetrisch substituierten Alkinliganden in ihren NMR-Spektren ein temperaturabhängiges Verhalten. Bei Raumtemperatur werden für **7** Signale beobachtet, aus deren Anzahl sich eine Molekülsymmetrie der Punktgruppe C_{2v} ableiten läßt; erst bei tieferen Temperaturen findet man die Signale wieder, die einer C_s -Symmetrie entsprechen (Abb. 2, Tab. 3a, b). Lediglich bei Spezies mit kleinen Substituenten R wie in **7f** ($R = \text{Me}$) reicht die Temperaturerniedrigung nicht aus, um diese Moleküldynamik einzufrieren. Eine Linienverbreiterung bei Temperaturen unterhalb 200 K gibt hier die Verzögerung der Äquilibration zu erkennen. In Tab. 4 sind die Koaleszenztemperaturen und die daraus berechneten freien Aktivierungsenthalpien ΔG_c^\ddagger für **7a–d** aufgeführt.

Anhand der Abhängigkeit der freien Aktivierungsenthalpie ΔG_c^\ddagger von den Substituenten R des komplexierten Alkins wird klar, daß die Höhe der Aktivierungsbarriere weniger von dessen elektronischen Einfluß als vielmehr von seiner Raumbeanspruchung abhängt: je kleiner R ist, desto nied-

Tab. 3a. ¹H-NMR-Daten^{a)} der Monoalkin-Komplexe {Me₂-Si[Cp'M(CO)₂]₂-μ-(η^{2,2}-RCCR')} (R ≠ R': 6; R = R': 7-9) und {[CpMo(CO)₂]₂-μ-(η^{2,2}-RCCR')} (R = nPr: 15)

Solvens ^{b)}	R	R'	Cp'	Me ₂ Si
6a CDCl ₃ (RT)	7.18(t, 2H)	5.37(s, 1H)	5.45(m, 2H)	0.42(s, 3H)
	7.09(d, 2H)		5.22(m, 2H)	0.43(s, 3H)
	7.04(t, 1H)		4.97(m, 2H)	
6b C ₆ D ₆ (RT)	7.08(d, 2H)	2.95(s, 3H)	4.81(m, 2H)	0.01(s, 3H)
	7.03(t, 2H)		4.62(m, 2H)	0.00(s, 3H)
	6.91(t, 1H)		4.40(m, 2H)	
6c CDCl ₃ (RT)	7.49(d, 2H)	0.22(s, 9H)	5.32(m, 2H)	0.45(s, 3H)
	7.29(t, 2H)		5.26(m, 2H)	0.42(s, 3H)
	7.10(t, 1H)		5.02(m, 2H)	
C ₆ D ₆ (RT)	7.83(d, 2H)	0.13(s, 9H)	4.73(m, 2H)	0.07(s, 3H)
	7.18(t, 2H)		4.62(m, 2H)	0.03(s, 3H)
	6.85(t, 1H)		4.54(m, 2H)	
7a [D ₈]THF (180 K)	3.69(s*, 3H)	3.47(s*, 3H)	5.78(s*, 2H)	0.42(s*, 6H)
			5.55(s*, 2H)	
			5.18(s, 2H)	
(RT)	3.59(s, 3H)		5.17(s, 2H)	0.42(s, 3H)
			5.57(m, 2H)	
			5.06(m, 2H)	
7b [D ₈]THF (225 K)	0.37(s, 9H)	0.14(s, 9H)	5.49(s, 2H)	0.37(s, 3H)
			5.39(s, 2H)	0.24(s, 3H)
			5.19(s, 2H)	
(RT)	0.28(s, 9H)		5.10(s, 2H)	0.42(s, 3H)
			5.40(s, 2H)	
			5.14(s, 2H)	
7c [D ₈]THF (180 K)	3.50(s*, 1H)	2.37(s*, 1H)	5.45(s*, 2H)	0.38(s, 3H)
	1.71(s*, 1H)	1.37(s*, 1H)	5.08(s*, 2H)	
	0.96(s, 3H)			
(RT)	2.66(m, 2H)		5.25(t, 2H)	0.31(s, 3H)
	1.47(m, 2H)		4.84(t, 2H)	
	0.85(t; 7.4; 3H)			
7d [D ₈]THF (243 K)	7.17(m, 6H)		5.64(s, 2H)	0.47(s, 3H)
	7.03(m, 4H)		5.31(s, 2H)	0.43(s, 3H)
			5.18(s, 2H)	
(RT)	7.13(m, 4H)		4.83(s, 2H)	0.45(s, 3H)
	7.00(m, 1H)		5.40(s, 2H)	
	1.27(s, 9H)		4.91(s, 2H)	
7e [D ₈]THF (RT)			5.59(s, 1H)	0.39(s, 3H)
			5.48(s, 1H)	
			5.37(s, 1H)	
7f [D ₈]THF (165 K)	2.42(s*, 3H)		5.11(s, 1H)	0.37(s, 3H)
			5.30(s*, 2H)	
			4.82(s, 2H)	
8 [D ₈]THF (RT)	3.93(qd; 7; 14; 1H)		5.80(m, 1H)	0.46(s, 3H)
	3.65(qd; 7; 14; 1H)		5.48(m, 1H)	
	3.13(qd; 7; 14; 1H)		5.33(m, 1H)	
9 [D ₈]THF (170 K)	3.48(s*, 2H)	2.28(s*, 2H)	5.42(s*, 4H)	0.38(s*, 6H)
	1.73(s*, 2H)	1.24(s*, 2H)	5.10(s*, 4H)	
	1.10(s*, 3H)	1.02(s*, 3H)		
(RT)	2.96(m, 2H)		5.28(t, 2H)	0.41(s, 3H)
	1.54(m, 2H)		4.93(t, 2H)	
	0.97(t, 3H)			
15 C ₆ D ₆ (RT)	2.79(m, 2H)		4.93(s, 5H)	
	1.49(m, 2H)			
	1.01(t; 8.3; 3H)			

a) Die nach den Verschiebungen in Klammern angegebenen Werte bedeuten Multiplizität und rel. Intensität; in manchen Fällen sind ebenfalls die Signalforn (s = Singlett, s* = breites Singulett wegen Austauschverbreiterung, t = Triplett, qd = Quartett vom Dublett) und die Kopplungskonstante (Hz) aufgeführt. — b) RT = Raumtemperatur.

riger wird ΔG_c[‡] (Tab. 4). Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu Beobachtungen von Vollhardt und Mitarbeitern^{7,13)}, die für entsprechende Komplexe des Fulvalentyps 12 (L = CO) mit so unterschiedlichen Substituenten wie R = Ph und CO₂Me keine Änderung der Aktivierungsbarriere feststellten. Für beide Komplexe wurde ΔG_c[‡] = 63 ± 2 kJ mol⁻¹ bestimmt. Auffällig ist außerdem, daß die für die Fulvalen-

Tab. 3b. ¹³C-NMR-Daten der Monoalkin-Komplexe {Me₂-Si[Cp'M(CO)₂]₂-μ-(η^{2,2}-RCCR')} (R ≠ R': 6; R = R': 7-9) und {[CpMo(CO)₂]₂-μ-(η^{2,2}-RCCR')} (R = nPr: 15)

Solvens	CO	R	R'	Cp'	CR	CR'	Me ₂ Si
6a CDCl ₃ (RT)	226.6	146.6*	-	96.7	78.5	91.1	3.3
	226.5	130.4		91.9			2.7
		127.9		90.7			
6b C ₆ D ₆ (RT)	228.0	147.8*	22.5	97.9	66.1	99.1	3.4
	227.4	130.3		92.3			-2.9
		128.2		91.3			
6c CDCl ₃ (RT)	229.1	144.3*	2.5	95.3	79.6	n.b.	6.4
	225.7	130.0		91.6			-5.7
		127.6		89.7			
7a [D ₈]THF (RT)	224.4	175.0*(CO ₂ CH ₃)		94.5	33.3		0.0
		51.8 (CO ₂ CH ₃)		89.1			
				80.2*			
7b [D ₈]THF (200 K)	231.1	3.6	2.8	96.9	93.0	53.6	6.8
	230.3			92.7			-5.7
				91.7			
(RT)	230.4	3.35		85.5	n.b.	n.b.	3.4
				81.6*			
				95.0			
7c [D ₈]THF (RT)	229.1	41.9(CH ₂ CH ₂ CH ₃)		96.1	n.b.		0.0
		25.0(CH ₂ CH ₂ CH ₃)		86.7			
		15.1(CH ₂ CH ₂ CH ₃)		82.6*			
7d [D ₈]THF (200 K)	228.5	148.5*	144.6*	100.0	99.1	60.8	6.0
	227.9	131.3	128.3	94.0			-5.8
		126.6	124.9	91.3			
[D ₈]THF (RT)	228.1	*n.b.		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
		131.0		n.b.			
		128.3		83.7*			
7f CDCl ₃ (RT)	227.8	22.6		95.2	n.b.		0.9
				88.7			
				83.8*			
8 [D ₈]THF (RT)	241.9	48.2(CH ₂ CH ₃)		105.7	202.8		-1.0
	240.9	48.0(CH ₂ CH ₃)		95.9			
		13.8(CH ₂ CH ₃)		94.9			
9 C ₆ D ₆ (RT)	241.0	40.0(CH ₂ CH ₂ CH ₃)		91.0	n.b.		0.8
		25.3(CH ₂ CH ₂ CH ₃)		84.6			
		14.9(CH ₂ CH ₂ CH ₃)		75.0*			
15 C ₆ D ₆	231.9	39.7(CH ₂ CH ₂ CH ₃)		91.4	87.2		
		24.9(CH ₂ CH ₂ CH ₃)					
		14.7(CH ₂ CH ₂ CH ₃)					

*) Quartäre C-Atome.

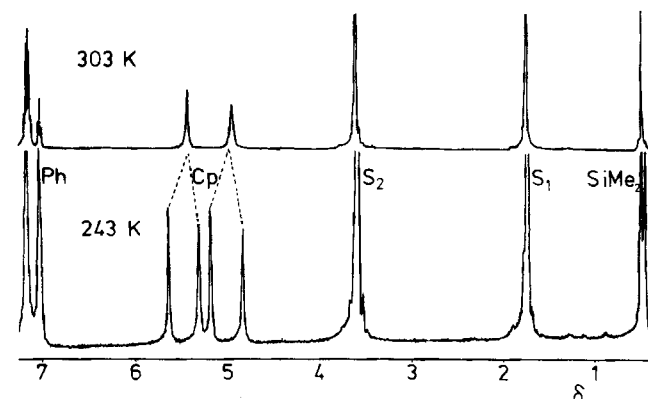


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren von {Me₂-Si[Cp'Mo(CO)₂]₂-μ-(η^{2,2}-RCCR')} (R = Ph, 7d) (S₁, S₂: Solvens-Signale)

komplexe 12 (L = CO) ermittelte Aktivierungsbarriere deutlich größer als in 7 ist.

Auch für die nicht mit Cp'-X-Cp'-überbrückten Monoalkin-Komplexe vom Typ 3 konnten schon Cotton und

Tab. 4. Koaleszenztemperaturen^{a)} T_c sowie freie Aktivierungsenthalpien ΔG_c^\ddagger ^{b)} der Molekülfuktuation in $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp}'\text{M}(\text{CO})_2)_2-\mu(\eta^{2,2}\text{-RCCR})\}$ ($\text{M} = \text{Mo}$, **7**; $\text{M} = \text{W}$, **9**)

R	Koaleszenz-signal	$\Delta\nu$ ^{c)} [Hz]	T_c [K]	ΔG_c^\ddagger [kJ/mol]	ΔG_c^\ddagger [kJ/mol]
CO ₂ Me (7a)	Cp(1)	92	195	38.4	38.0
	OMe	83	19	37.5	
SiMe ₃ (7b)	SiMe ₃	92	255	50.8	
	Cp(1)	30	248	51.7	51.2
	Cp(2)	38	248	51.2	
Ph (7c)	Cp(1)	134	271	53.3	53.25
	Cp(2)	141	271	53.2	
nPr (7d)	CCH ₂ Et ^{d)}	260	185	34.8	34.8
Me (7f)	Me ^{d)}		150	28.0 ^{e)}	28.0
nPr (9)	CCH ₂ CH ₂ Me	481	195	35.7	34.6
	CCH ₂ CH ₂ Me	55	175	33.4	

^{a)} Die Koaleszenztemperaturen gelten für verschiedene Signalgruppen $\pm 5^\circ\text{C}$; mit Cp(1) und Cp(2) sind die Cp-Signale der 2,5- bzw. 3,4-Positionen bezeichnet. — ^{b)} Die ΔG_c^\ddagger -Werte wurden aus $\Delta\nu$ und T_c nach Lit.^{17a)} berechnet, die Abweichung in ΔG_c^\ddagger ergibt sich aus der Genauigkeit von T_c . — ^{c)} Verschiebungsdifferenz korrespondierender Signale im statischen Fall. — ^{d)} Für die übrigen Signale liegen die Koaleszenztemperaturen $T_c < 180\text{ K}$. — ^{e)} Abgeschätzt mit dem $\Delta\nu$ von **7d**.

Mitarbeiter^{3c,d)} und später andere^{9,18)} eine Molekülfuktuation beobachten, die sich in zwei verschiedenen Vorgängen zu erkennen gibt: erstens in einem Austauschprozeß des halbverbrückenden CO-Liganden mit niedriger Aktivierungsbarriere ($\Delta G^\ddagger < 33\text{ kJ mol}^{-1}$), der in **7** nicht zu finden ist, und zweitens in einer Art Pseudorotation der Cp- und CO-Liganden. Dabei wird das M_2C_2 -Gerüst als starr angenommen. Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger ist auch für diese Komplexe nahezu unabhängig vom Substituenten R: $\Delta G^\ddagger = 41$ (R = Ph) und 43 kJ mol^{-1} (R = H)^{3c,17b)}.

Wie IR-spektroskopisch, so stellt das Bis(diethylamino)ethin-Produkt **8** auch NMR-spektroskopisch eine Ausnahme in der Serie der Monoalkin-Komplexe **6–9** dar. Obwohl mit einem symmetrischen Alkin koordiniert, beobachtet man für **8** bei Raumtemperatur vier ¹H- und fünf ¹³C-Signale für die zwei Cp-Liganden, jedoch nur ein Signal für die SiMe₂-Gruppe (Tab. 3, vgl. Lit.¹⁶⁾). Damit ist für **8** als Molekülsymmetrie die chirale Punktgruppe C_2 anzunehmen, deren C_2 -Achse durch das Si-Atom der SiMe₂-Brücke und den Mittelpunkt der MoMo-Bindung verläuft.

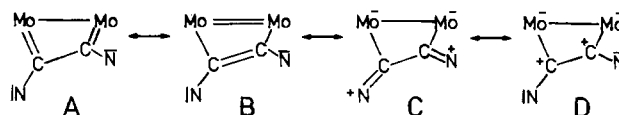
Weiterhin ergeben sich vier Signale von diastereotopen Methylenprotonen der NEt₂-Substituenten, deren Aufspaltungsmuster (Quartett vom Dublett) aus einer geminalen ²J_{H,H}- und einer vicinalen ³J_{H,H}-Spin-Spin-Kopplung resultieren (Tab. 3). Die Diastereotopie der Methylenprotonen weist darauf hin, daß an den Stickstoffatomen des komplexierten Alkins keine Inversion erfolgt.

Das Schlüsselsignal dieser Verbindung ist das im ¹³C-NMR-Spektrum stark tieffeldverschobene Signal bei $\delta = 202.8$ für die komplexierten Ethin-C-Atome (Tab. 3). Da in

dem für **6** und **7** üblichen Absorptionsbereich für die komplexierte CC-Dreifachbindung $100 > \delta > 20$ im Spektrum von **8** keine entsprechenden Resonanzsignale gefunden werden, muß das einzelne Signal bei $\delta = 202.8$ den C-Atomen des koordinierten Aminoethins zugeordnet werden. Diese ungewöhnliche Tieffeldverschiebung grenzt an den Bereich der Verschiebungen für elektronenreiche Aminocarbone¹⁹⁾, so daß für **8** die Bildung eines Biscarbens anzunehmen ist²⁰⁾. Dieser Annahme entspricht auch die Diastereotopie der Methylgruppen und Methylenprotonen des Aminosubstituenten, da in Aminocarben-Komplexen die Carben-C–N-Bindung hohen Doppelbindungscharakter besitzt, so daß um diese Bindung bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch keine Rotation zu erkennen ist²¹⁾.

Die Bildung eines Biscarbens schließt ein Mo₂C₂-Dimetalltetrahedran-Gerüst als zentrales Bauelement in **8** aus. Vielmehr muß man für die Mo₂C₂-Einheit die Gestalt eines 1,2-Dimetallacyclobutadiens annehmen, in dem die koordinierte Ethineinheit gegenüber der MM-Bindung etwas verdreht ist. Ein solches Dimetallacyclobutadien-Gerüst kann durch mehrere Resonanzstrukturen beschrieben werden (Schema 1). Die Resonanzstrukturen C und D geben eine erhöhte Elektronendichte an den Mo-Zentren zu erkennen und begründen damit die merkliche Verschiebung der CO-Streckschwingung zu niedrigeren Energien.

Schema 1



Der Wechsel in der M_2C_2 -Struktur von einem Dimetalltetrahedran in **6** und **7** nach einem verdrehten Dimetallacyclobutadien in **8** steht im Einklang mit Ergebnissen aus den Arbeiten über die zweikernigen W-Komplexe **13**. Mit $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$ ist in **13** die C–C-Achse des koordinierten Ethins senkrecht zur M–M-Bindung angeordnet, wohingegen für $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$ eine Verdrehung des Alkinliganden um 35° aus der zur Wolfram-Wolfram-Achse senkrechten Position beobachtet wird, die mit einer markanten Tieffeldverschiebung der Alkin-C-Signale in **14** von $\delta = 162$ (R = H) nach $\delta = 213.5$ (R = Me) einhergeht¹⁴⁾. Offenbar bedarf es nur eines geringen Energieaufwandes, um von einem Dimetalltetrahedran zu einem 1,2-Dimetallacyclobutadien zu kommen.

Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp}'\text{Mo})_2(\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$ (**10**)

Das 1:3-Produkt **10** besitzt gemäß IR-Untersuchungen keine CO-Liganden mehr, und die C,H-Analyse eines aus Hexan umkristallisierten Produktes stimmt nur mit berechneten Werten überein, die noch ein halbes Mol Hexan berücksichtigen. Das bestätigen auch die NMR-Ergebnisse: sowohl in ¹H- als auch in ¹³C-NMR-Spektren kann Hexan eindeutig identifiziert und aufgrund der Integrale im ¹H-NMR-Spektrum mengenmäßig bestimmt werden.

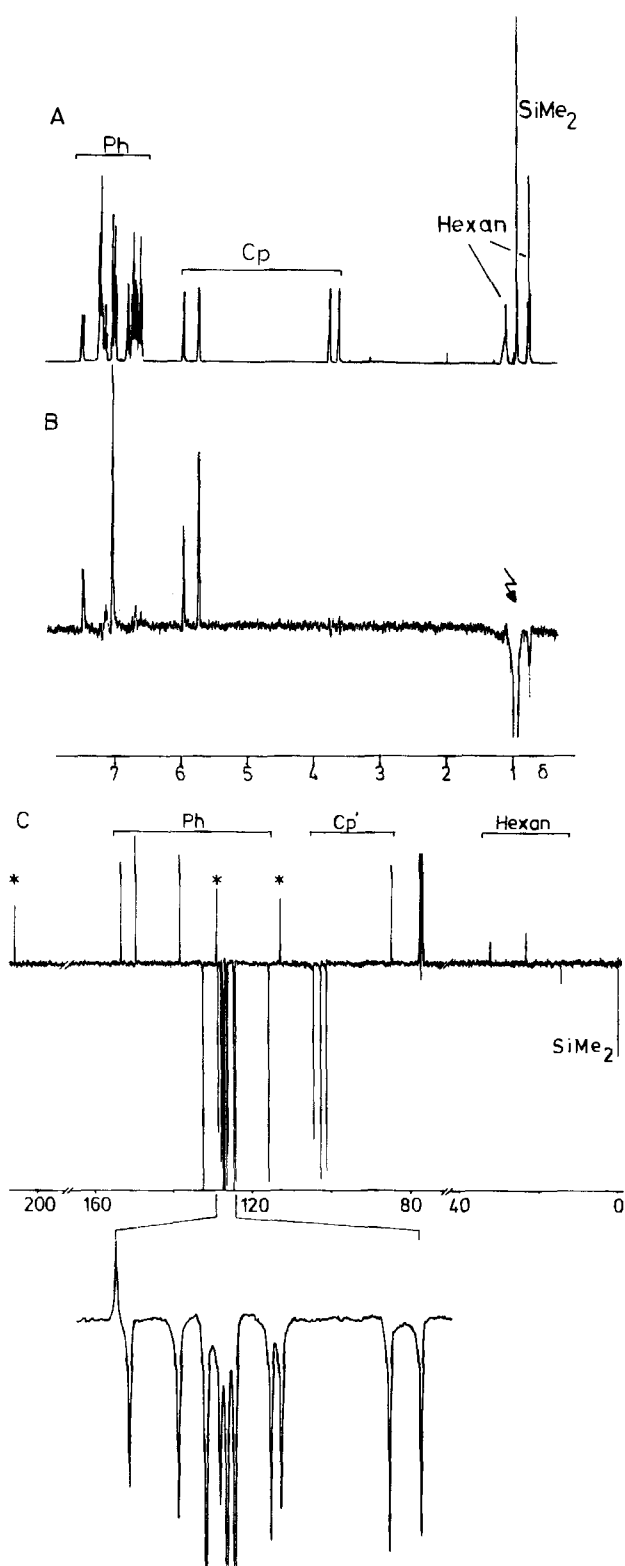


Abb. 3. NMR-Spektren von **10**; A ^1H -NMR (400 MHz); B ^1H -NOE-Spektrum, eingestrahlt auf das Me_2Si -Signal mit 40 dB; C ^{13}C -NMR-Spin-Echo (C_6D_6 , 100 MHz, die Sternchen markieren die Absorptionssignale der quartären C-Atome der trimerisierten Alkineinheiten)

Im ^1H -NMR-Spektrum von **10** finden sich für die Cp-Protonen vier Multipletts mit einer auffälligen Anisochronie und nur ein Signal für die Me_2Si -Brücke, das von den zwei

Signalgruppen des Hexans flankiert wird (Abb. 3, A). Ein ^1H -NOE-Experiment mit der Einstrahlung der Resonanzfrequenz des Me_2Si -Signals (Abb. 3, B) zeigt die Zugehörigkeit der zwei tieffeldverschobenen Cp-Signale zu den Protonen, die der Me_2Si -Brücke benachbart sind. Eine Integration der Protonensignale des gesamten Spektrums ergibt sechs Phenylgruppen pro Molekül, die die Komplexbildung von drei Diphenylethin-Einheiten bestätigt.

Aufgrund eines ^1H , ^1H -COSY-NMR-Experimentes kann durch die Kopplung der vier Cp-Protonen untereinander die Äquivalenz der zwei Cp-Liganden nachgewiesen werden. Da außerdem nur ein Signal für die Me_2Si -Brücke gefunden wird, ist für **10** eine molekulare C_2 -Symmetrie anzunehmen, mit dem Si-Atom der Brücke und den Mittelpunkt der Mo—Mo-Bindung in der C_2 -Achse. Damit stimmt auch das ^{13}C -NMR-Spektrum von **10** überein (s. exp. Teil). Die allgemeine Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale für die Cp-Liganden erfolgt in Analogie zu den 1:1-Addukten. Mit Hilfe eines Spin-Echo-Spektrum (Abb. 3, C) lassen sich dann zwanglos die Signale Wasserstoff-tragender Phenyl-C-Atome zuordnen. Die Anzahl von 11 verschiedenen Linien in diesem Bereich ist jedoch nur zu verstehen, wenn von drei inäquivalenten Phenylringen zwei auf der NMR-Zeitskala schnell rotieren, der dritte dagegen fixiert bleibt. Das erklärt auch, warum im NOE-Experiment neben den Cp-Signalen von 22-H und 25-H noch das Dublett eines Phenylprotons zu sehen ist (Abb. 3, B). Offenbar ist ein Phenylring gerade zwischen den zwei gegenüberliegenden proximalen Protonen der Cp-Liganden eingeklemmt, so daß ein *ortho*-ständiges Phenylproton nah genug an die Me-Gruppen der Me_2Si -Brücke herankommt und so noch einen NOE-Effekt erfährt.

Zur Identifizierung der Phenyl-*ipso*-C-Atome ist davon auszugehen, daß deren Signale relativ zu den übrigen Phenylsignalen in der Regel 10–20 ppm tieffeldverschoben erscheinen. Außerdem treten im Spin-Echo-Spektrum bei $\delta = 205.4, 128.6$ und 112.7 Signale von weiteren quartären C-Atomen auf. Solche Verschiebungen werden für zweikernige CpMo-Spezies mit trimerisierten Alkinliganden gefunden, die sich in Form einer C_6 -Kette um die Mo—Mo-Bindung winden⁴⁾.

Struktur und NMR-spektroskopische Charakterisierung von $\{\text{Me}_2\text{Si}[(\text{Cp}'_2\text{Mo})_2(\text{CO})_3](\text{C}_2\text{R}_2)_2\}$ ($\text{R} = n\text{Pr}, \mathbf{11}$)

Wie aus Abb. 4 hervorgeht, besitzt die Molekülstruktur von **11** im kristallinen Zustand keinerlei Symmetrieelement. Die zwei Mo-Zentren sind auf die übliche Weise an das $\text{Me}_2\text{SiCp}'_2$ -„Dach“ η^5 -koordiniert. Deutlich ist eine Verdrehung der zwei Cp-Liganden zu erkennen, der Winkel zwischen den besten Ebenen der Cp-Liganden beträgt 73° . An Mo1 ist nur ein terminaler CO-Ligand gebunden, Mo2 besitzt noch zwei endständige CO-Gruppen. Der Mo—Mo-Abstand ist mit 308.9 pm im üblichen Bereich für eine Mo—Mo-Einfachbindung angesiedelt (Tab. 5).

Auffälligstes Merkmal dieser Struktur ist die Komplexbildung einer C_5 -Einheit, die aus zwei Alkineinheiten entstanden ist: aufgrund der Abstände zwischen Mo1 und

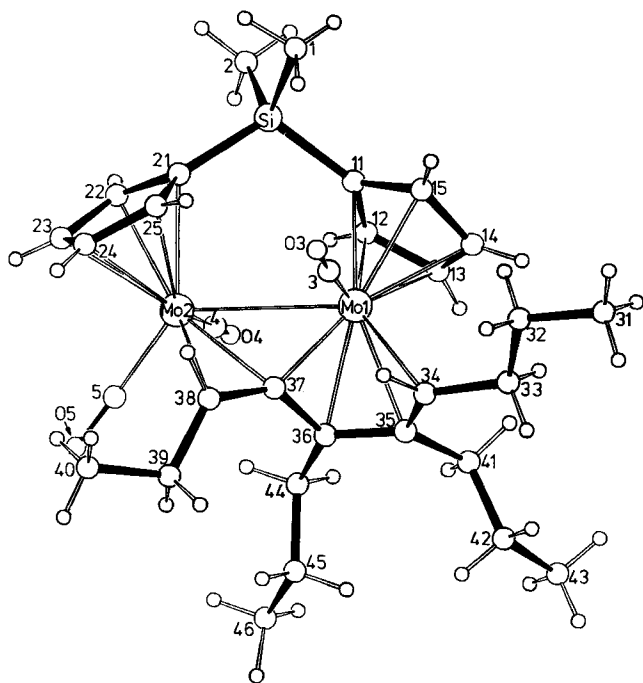


Abb. 4. SCHAKAL-Darstellung der Molekülstruktur von **11**. Raumgruppe $C2/c$, $Z=8$, $a = 2702.0(1)$, $b = 1621.5(5)$, $c = 1624.3(4)$ pm und $\beta = 120.61(2)^\circ$

Tab. 5. Ausgewählte Abstände und Winkel in $\{\text{Me}_2\text{Si}[(\text{Cp}^*\text{Mo})_2(\text{CO})_3](\text{RCCR})_2\}$ ($\text{R} = n\text{Pr}$, **11**)

Abstände [pm]			
Mo1-Mo2	308.9(1)	C33-C34	151.4(5)
C11	231.9(3)	Mo2-C21	237.2(4)
C12	234.1(4)	C22	233.4(4)
C13	237.4(4)	C23	234.1(4)
C14	236.7(3)	C24	236.6(4)
C15	232.4(3)	C25	236.4(4)
Mo1-C34	234.5(3)	Mo2-C37	233.7(3)
C35	231.0(3)	C38	237.6(4)
C36	228.7(3)	C3	115.6(5)
C37	207.4(3)	C4	116.0(5)
Mo1-C3	194.4(4)	Mo2-C4	193.9(4)
		C5	194.4(4)
Mo1-H34	230.2(3)	Mo2-H38	228.5(3)
		Si-C1	184.7(4)
		C2	184.9(4)
		C11	186.7(4)
		C21	186.4(4)
Winkel [°]			
C33-C34-C35	122.8(4)	C21-Si-C11	112.3(3)
C34-C35-C36	118.2(4)	C1-Si-C2	112.9(3)
C35-C36-C37	114.2(3)	Mo1-C3-O3	176(3)
C36-C37-C38	138.6(5)	Mo2-C4-O4	173(2)
C37-C38-C39	126.0(4)	Mo2-C5-O5	176(3)
Winkel zwischen den "besten" Ebenen [°] ^{a)}			
C11-C12-C13-C14-C15	(± 1 pm)	C21-C22-C23-C24-C25	73.5
C33-C34-C35-C36-C41	(± 1.5 pm)	C36-C37-C38-C39	62.2
C35-C36-C37-C44	(± 0.2 pm)	C36-C37-C38-C39	58.7
Mo1-C36-C37-C38	(± 1.5 pm)	C35-C36-C37-C44	54.3
Mo1-C36-C37-C38	(± 1.5 pm)	C36-C37-C38-C39	4.7

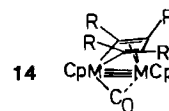
^{a)} Die Werte in Klammern geben die maximale Abweichung der Atome von der „besten“ Ebene an.

C34–C37 sowie Mo2 und C37,38 (Tab. 4) ist diese C_5 -Einheit im η^4 : η^2 -Modus an die Mo-Zentren gebunden. Die CC-Bindungslängen zwischen den Atomen C34 bis C38 liegen im Bereich komplexierter CC-Doppelbindungen, und die terminalen C-Atome tragen je ein Wasserstoffatom, so daß sich der Polyolefinligand aus einer verbrückenden Allen- und einer dazu konjugierten Olefin-Einheit zusammensetzt.

Die C_3 -Einheit C36 bis C38 zeigt die typischen Merkmale eines verbrückenden Allenliganden. Da die zwei π -Bindungen in einem Allen orthogonal angeordnet sind, schließen die zwei Ebenen C37Mo1C36 und C37Mo2C38 einen Schnittwinkel ein, der etwa 90° betragen muß. Indikator dafür ist der Schnittwinkel zwischen den Ebenen Mo1–C36–C37–C38 und C36–C37–C38–C39 mit 4.7° . Auch der Bindungswinkel C36–C37–C38 mit 138.6° ist ähnlich den Winkeln, die am verbrückenden Allen-C-Atom üblicherweise gefunden werden^{22–24}.

Die mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse gefundenen Methin-Einheiten des Vinylallen-Liganden in **11** sind auch NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Die ^1H -NMR-Signale sind mit Hilfe der Aufspaltungsmuster und Integrale sowie eines ^1H , ^1H -COSY-NMR-Experimentes zugeordnet worden. Dabei hat sich gezeigt, daß die Protonen an C34 und C41 bzw. C44 mit den direkt benachbarten Methylenprotonen unterschiedlich koppeln ($^3J = 8.0$ und 4.8 sowie 12.1 und 5.1 Hz). Offenbar ist aufgrund sterischer Hinderung in den n -Propyl-Substituenten eine Rotation um die Einfachbindung zwischen *ipso*- und α - wie auch α - und β -Position in den Vinylallensubstituenten eingeschränkt. Die Existenz der zwei Methinprotonen im koordinierten Pentatrien wird in einem ^1H , ^{13}C -COSY-NMR-Spektrum durch Auffinden von Kreuzsignalen eindeutig bestätigt: die Signale bei $\delta = 57.4$ und 55.4 koppeln jeweils mit nur einem Proton bei $\delta = 1.34$ bzw. 3.97 .

Die Bildung eines komplexierten Pentatriens in **11** durch C–C-Verknüpfung zwischen zwei Alkinen ist an CpM-(carbonyl)-Komplexen der Elemente der Gruppe 6 des Periodensystems bisher einzigartig. Wohl konnte in thermochemischen Reaktionen zwischen $[\text{CpM}(\text{CO})_2]_2$ und Alkinen die Komplexbildung von zwei $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen beobachtet werden, die aber auch dann zu Metallacyclopentadien-Derivaten **14** führten, wenn die Substituenten aus Alkylgruppen bestehen. Diese Komplexe enthalten nur noch einen halbverbrückenden CO-Liganden (**14**)^{4a)}.



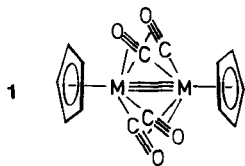
Ein Kontrollexperiment mit nicht Cp-verbrücktem $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$ (**2**, $\text{M} = \text{Mo}$) und 4-Octin zeigt, daß die Bildung von **11** in der Tat an die Cp-Verbrückung gebunden ist (**3**).



Bei der Umsetzung gemäß (3) kann nach 9stündiger Reaktionszeit als Hauptprodukt der Monoalkin-Komplex **15** isoliert werden, dessen spektroskopische Eigenschaften mit denen von **3** übereinstimmen³. Erste Ergebnisse zeigen, daß nach längerer Reaktionszeit (64 h) – entsprechend der Synthese von **11** – die Bildung eines Komplexes beobachtet wird, dessen CO-Streckschwingungsfrequenz mit einem Produkt **14** ($R = nPr$) in Einklang zu bringen ist^{4a,25}. Die IR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsablaufes ergibt keinen Hinweis auf Reaktionsprodukte, die analog **11** aufgebaut sein könnten.

Diskussion

Die Versuche, in den Cp'-X-Cp'-überbrückten Komplexen **4** CO unter Bildung von $Me_2Si[Cp'M(CO)_2]_2$ abzuspalten, haben gezeigt, daß dies weder unter thermischen noch photochemischen Bedingungen erfolgt, anders als in $[CpM(CO)_3]_2$ (**2**), in dem nach Abspaltung von zwei CO-Molekülen Metall-Metall-Mehrfachbindungen gebildet werden. In diesen nicht Cp-verbrückten Komplexen $[CpM(CO)_2]_2$ (**1**) liegt eine nahezu lineare Anordnung der zwei Cp- und zwei Metallzentren vor, und die M-M-Bindung wird von halbverbrückenden CO-Liganden umhüllt²⁶.

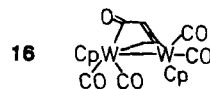


Die Verknüpfung der Cp-Liganden durch Me_2Si in **4** zwingt dagegen die CO-Liganden – ähnlich wie in den Fulvalen-verbrückten Komplexen $\{C_{10}H_8[M(CO)_3]_2\}$ (**5**) – in eine *cis*-Konformation, die eine Verbrückung durch alle vier CO-Liganden sterisch nicht mehr zuläßt. Aber auch eine Brückenbildung mit nur zwei CO-Liganden, die in $Me_2Si[Cp'Fe(CO)_2]_2$ vorliegt²⁷, wird offenbar ebenfalls nicht angestrebt.

Doch anders als in den Fulvalenkomplexen **5**, für die das Ausbleiben der Bildung von MM-Mehrfachbindungen mit der sterischen Spannung erklärt werden kann, die die Fulvalen-Einheit ausübt und so die Metallzentren auseinanderzieht^{7,13}, läßt der Cp'-X-Cp'-Ligand ($X = CH_2, SiMe_2$) durch die Winkelung wesentlich kürzere Metall-Metall-Abstände zu^{27,28}. Ein Grund dafür, daß die Bildung von $X[Cp'M(CO)_2]_2$ -Spezies ($M = Mo, W$) dennoch ausbleibt, könnte daher in einer Beeinflussung der Grenzorbitale durch die besondere *cis*-Geometrie liegen. Allerdings ist nach EHMO-Rechnungen für die $[CpM(CO)_2]_2$ -Komplexe im Falle einer *cis*-Konformation ohne CO-Brücken auch mit einer sterischen Hinderung der vier sich paarweise gegenüberstehenden CO-Liganden zu rechnen²⁹.

Während die alleinige Eliminierung von CO unter Bildung von $Me_2Si[Cp'M(CO)_2]_2$ weder photochemisch noch thermisch gelingt, lassen sich dennoch auf diesen Wegen zwei CO-Moleküle in **4** durch ein Alkin als Vierelektronen-Donator substituieren. Der photochemische Reaktionsweg

ermöglicht zum einen den Zugang zu Monoalkin-Komplexen mit leicht flüchtigen oder thermisch nicht besonders stabilen Alkinen. Wie am Beispiel **6b** ($R = Ph, R' = Me$) zu sehen, lassen sich in einer photochemischen Reaktion deutlich größere Ausbeuten als in einer thermischen erzielen. Zum anderen wird die Bildung von analogen W-Komplexen wie **9** unter milden Bedingungen erst durch die photochemische Substitution ermöglicht. Doch abweichend von der Produktbildung während der UV-Bestrahlung des W-Komplexes $[CpW(CO)_3]_2$ (**2**, $M = W$) in Gegenwart von Alkinen RCCR ($R = CO_2Me$) wird die Insertion eines CO-Liganden in die Alkin-kohlenstoff-Wolfram-Bindung nicht beobachtet (**16**)³⁰.

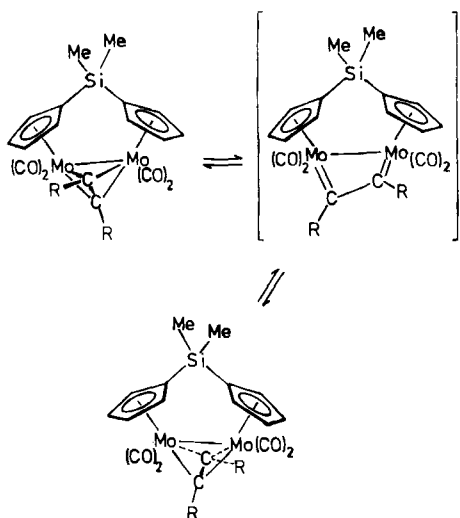


Die Bildung des Bis(carben)-Komplexes **8** unter den Monoalkin-Komplexen ist in zweifacher Hinsicht bemerkenswert. Zum einen belegt dieses Beispiel, daß nicht unbedingt nur π -Donatorliganden eine „schiefe“ Alkinordination an einer M_2 -Einheit stabilisieren, wie für **14** ($R = R' = Me$) von R. Hoffmann und Mitarbeiter berechnet³¹, sondern ganz offenbar auch σ -Donator- π -Akzeptorliganden. Der besondere Charakter des Mo_2C_2 -Gerüsts in **8** wird noch dadurch betont, daß aufgrund von EHMO-Rechnungen die M_2C_2 -Struktur in Cp-Metall(carbonyl)(alkin)-Komplexen direkt aus der Anzahl der d-Elektronen zu entscheiden sein soll: für d^8 eine Cyclobutan- und für d^6 eine Tetraederstruktur³². Letzteres trifft – wie oben gesehen – zwar im allgemeinen, nicht jedoch für **8** zu, in dem ein sehr elektronenreiches Alkin komplexiert ist. Zum anderen bietet sich mit der Bildung eines stabilen 1,2-Dimetallacyclobutadiens die Möglichkeit, einen zur Pseudorotation alternativen Mechanismus (s. o.) für die Molekülfuktuation zu formulieren, wenn man nicht – wie Cotton postuliert³⁰ – das M_2C_2 -Gerüst als starr annimmt. Zur Äquilibrierung entsprechender Protonensorten muß in **7** die komplexierte Alkineinheit auf die andere Seite des Moleküls wechseln, indem es um die Metall-Metall-Bindung pendelt und sich damit in sein Konformer umwandelt. Das Alkin muß dazu aus der Tetraederstruktur in die Bis(carben)-Formation als Übergangszustand bzw. instabiles Zwischenprodukt einschwenken. Erst der Elektronendruck der zwei Aminosubstituenten bewirkt eine ausreichende Stabilisierung der Bis(carben)-Stufe, wie das Beispiel **8** zeigt. Dafür spricht auch die deutliche Abhängigkeit der Aktivierungsbarriere von der Raumerfüllung der Substituenten R. Diese Art der Fluktuation erfordert ein seitliches Auslenken der Substituenten R, die sich dann mit den terminalen CO-Liganden sterisch behindern (Schema 2).

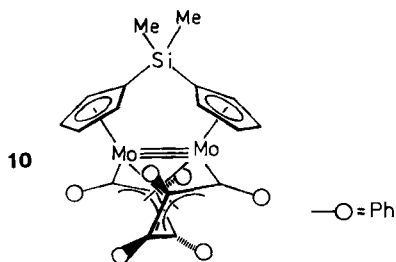
Di- und Trialkin-Komplexe

Ein weiterer Einfluß der Stereochemie durch die Cp'-X-Cp'-Verbrückung zeigt sich in der Reaktivität dieser $[CpM(CO)_3]_2$ -analogen Komplexe gegenüber Alkinen. Während die Fulvalenkomplexe **5** unter Substitution von

Schema 2



drei CO-Liganden offenbar nur zwei Diphenylethin-Moleküle addieren können (**12**, $L = C_2Ph_2$)⁷, die nicht direkt miteinander verknüpft sind, beobachtet man bei der Reaktion von **4a** mit diesem Alkin die Eliminierung aller CO-Liganden und die Addition von drei Alkineinheiten. Die Übereinstimmung in den ¹³C-NMR-Verschiebungen der komplexierten Alkine in **10** mit denen der koordinierten Alkineinheiten entsprechender nicht Cp-verbrückter Komplexe⁴ sowie die molekulare C_2 -Symmetrie läßt für **10** die in Abb. 5 wiedergegebenen Struktur annehmen.

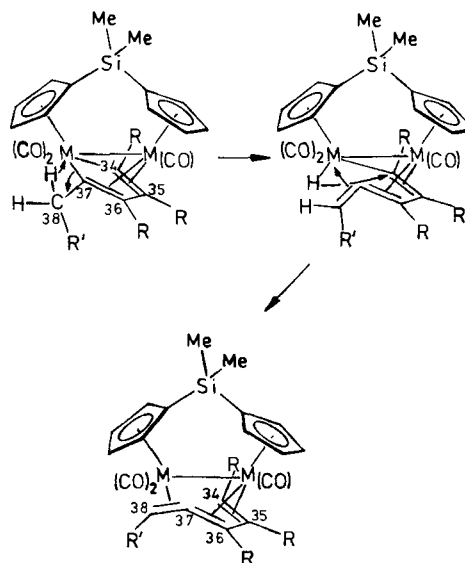
Abb. 5. Strukturvorschlag für $[Me_2Si(Cp'Mo)_2(C_2Ph_2)_3]$ (**10**)

Daß letztlich nur drei Alkin-Moleküle koordiniert werden können und nicht vier wie in der Reaktion mit den nicht Cp-überbrückten Vertretern, muß als Folge der sterischen Hinderung durch die $Cp'-X-Cp'$ -Brücke angesehen werden. Mit der Formulierung einer $Mo \equiv Mo$ -Dreifachbindung für **10** wird der 18-VE-Regel Rechnung getragen. Als Indiz für eine $MoMo$ -Mehrfachbindung ist die ungewöhnlich starke Anisochronie der Cp-Protonen zu werten (s. Abb. 3, A), die durch die diamagnetische Anisotropie einer MM -Mehrfachbindung hervorgerufen wird¹. Sie ist vermutlich auch für die vergleichsweise deutliche Tieffeldverschiebung des Me_2Si -Signals im ¹H-NMR-Spektrum von **10** verantwortlich.

Nicht nachzuweisen ist bisher die Bildung eines Metallacyclopentadiens in der Reaktion der $Cp'-X-Cp'$ -überbrückten Komplexe **4** mit Alkinen, wie sie sehr häufig im

Fall der nicht Cp-überbrückten Komplexe gefunden wird. Wohl aber könnte ein Metallacyclopentadien entsprechend **14** als Primärprodukt in der Synthese von **11** eine entscheidende Rolle spielen (Schema 3). Durch anschließende β -Hydrid-Eliminierung an C38 könnte ein Allen entstehen, das zunächst nur mit der Doppelbindung C36C37 komplexiert ist. Im nächsten Schritt erfolgt eine H-Wanderung nach C34 zur Bildung des Vinylallens.

Schema 3



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Wenn nicht anders beschrieben, werden alle Arbeiten in der Standard-Schlenk-Technik ausgeführt. — Säulenchromatographie: Neutrals $Al_2O_3/5\% H_2O$, SiO_2 (ICN Biomedicals) oder silanisierter Kieselgel (Korngröße 0.063–0.2, Fa. Merck). Die stationären Phasen werden 2–3 d bei 120°C (SiO_2) bzw. 160°C (Al_2O_3) im Hochvak. ausgeheizt. — Lösungsmittel: Kohlenwasserstoffe und Ether werden durch mehrtägiges Erhitzen zum Sieden unter N_2 mit Alkalimetallen von O_2 und H_2O befreit. — Schmelzpunkte (unkorrigiert): geschlossene Kapillare. — C,H,N-Analysen: Fachbereich Chemie, Universität Marburg, sowie Fa. Malissa und Reuter, Analytische Laboratorien, Gummersbach. — NMR-Spektren: Lösungsmittel C_6D_6 , $[D_8]Toluol$, $[D_8]THF$, $CDCl_3$ (Deuterierungsgrad > 99%; Fa. Merck). Die NMR-Probenrohre werden wegen der O_2 -Empfindlichkeit in der Regel im Hochvak. abgeschmolzen. Als interner Standard dient das jeweilige Lösungsmittel, dessen chemische Verschiebung relativ zu TMS angegeben ist. Geräte AM-500, WH-400 und AC-300, Fa. Bruker. — IR: Lösungen in Toluol sowie THF oder Nujol-Verreibungen, KBr-Küvetten, Gitterspektrometer 457 (Fa. Perkin-Elmer). — MS: Geräte MAT 7 und MAT 711 (Varian Instruments), Fachbereich Chemie der Universität Marburg. — Die Edukte **4** wurden nach Literaturvorschrift hergestellt^{6,33}. — Kristallstrukturanalyse: Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover (SFB 173), Siemens-AED2-Diffraktometer ($Mo-K_\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator), Rechnungen mit dem Programm STRUCSY aus dem Software-Paket des Diffraktometers³⁴.

a) *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur thermochemischen Umsetzung von $Me_2Si[Cp'Mo(CO)_3]_2$ (**4a**) mit Alkinen:* Eine Lösung von 1.0 mmol **4a** und dem entsprechenden Alkin in 50 ml Toluol wird unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wird abgebrochen, wenn die ν_{CO} -Bande des Eduktes oberhalb 2000 cm^{-1} nahezu verschwunden ist (Reaktionsdauer, Mengenverhältnisse sowie Ausbeuten s. Tab. 6). Die Reaktionsprodukte werden mit Toluol/Hexan-Gemischen an SiO_2 oder $Al_2O_3/5\%$ H_2O chromatographiert. Die 1:1-Komplexe ergeben hell- bis dunkelrote Lösungen in Toluol, die mehr oder weniger luftempfindlich sind (weitere Einzelheiten s. Tab. 6 und 7).

Tab. 6. Reaktionsbedingungen zur Synthese der Monoalkin-Komplexe $\{Me_2Si[Cp'M(CO)_3]_2(RCCR')\}$ (**6–9**) und $\{[CpMo(CO)_2]_2(RCCR)\}$ (**R = nPr**) (**15**)

Pro- dukt	R	R'	Verhältnis Komplex/ Alkin	Reak- tions- zeit [h]	Toluol/ Hexan ^{a)}	Ausb. (%)
6a	Ph	H	1:1.5	55	1:1 ^{b)}	34
b	Ph	Me	1:5(1:5 ^{c)})	44(13)	1:5 ^{d)}	9(41)
c	Ph	SiMe ₃	1:5	52	1:--- ^{b)}	82
7a	CO ₂ Me	CO ₂ Me	1:1	42	1:--- ^{b),e)}	45
b	SiMe ₃	SiMe ₃	1:4	36	1:--- ^{b)}	49
c	nPr	nPr	1:2(1:6 ^{c)})	21(8.3)	1:4 ^{d)}	77(46)
d	Ph	Ph	1:1	24	1:1 ^{b)}	80
e	tBu	tBu	1:4	75	1:2 ^{b)}	Spuren
f	Me	Me	1:20	24	1:5 ^{d)}	39 ^{f)}
8	NEt ₂	NEt ₂	1:2	32	1:--- ^{d),g)}	6
9	nPr	nPr	1:10	5.5	1:4 ^{d)}	58
15	nPr	nPr	1:5	9	1:6 ^{d)}	64

^{a)} Elutionsmittel für Chromatographie. — ^{b)} Stationäre Phase SiO_2 . — ^{c)} Photochemische Reaktion bei $0^\circ C$ in THF. — ^{d)} Stationäre Phase $Al_2O_3/5\%$ H_2O . — ^{e)} 1% THF. — ^{f)} Photochemische Reaktion bei $-70^\circ C$ in THF. — ^{g)} Chromatographie bei $-18^\circ C$.

Tab. 7. Schmelzpunkte und Elementaranalysen der Monoalkin-Komplexe **6–9** und **15**

	Schmp. [$^\circ C$]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
			C	H	N
6a	135	$C_{24}H_{20}Mo_2O_4Si$ (592.4)	Ber. 48.66 Gef. 48.25	3.40 3.42	
6b		$C_{25}H_{22}Mo_2O_4Si$ (606.4)	Ber. 49.52 Gef. 48.78	3.65 3.29	
6c	>220 Zers.	$C_{27}H_{28}Mo_2O_4Si_2$ (664.5)	Ber. 48.80 Gef. 48.68	4.25 4.26	
7a	160	$C_{22}H_{20}Mo_2O_8Si$ (632.3)	Ber. 41.78 Gef. 41.71	3.19 3.28	
7b	>191 Zers.	$C_{24}H_{32}Mo_2O_4Si_3$ (660.7)	Ber. 43.63 Gef. 42.72	4.88 4.84	
7c	141	$C_{24}H_{28}Mo_2O_4Si$ (600.5)	Ber. 48.00 Gef. 47.73	4.70 4.66	
7d	>220 Zers.	$C_{30}H_{24}Mo_2O_4Si$ (668.5)	Ber. 53.59 Gef. 53.68	3.62 3.64	
7f	>180 Zers.	$C_{20}H_{20}Mo_2O_4Si$ (544.3)	Ber. 44.13 Gef. 44.21	3.70 3.56	
8		$C_{26}H_{34}Mo_2N_2O_4Si$ (658.4)	Ber. 47.41 Gef. 47.22	5.21 5.26	4.25 4.18
9	144	$C_{24}H_{28}O_4SiW_2$ (776.3)	Ber. 37.13 Gef. 36.66	3.63 3.39	
15		$C_{22}H_{24}Mo_2O_4$ (544.3)	Ber. 48.37 Gef. 48.57	4.79 4.63	

EI-MS-Ergebnisse: In allen Fällen der Monoalkin-Addukte **6–8** wird der Molekülpeak beobachtet. Die Fragmentierung erfolgt über den schrittweisen CO-Abbau zum Komplex-Ion $[Me_2Si(Cp'Mo)_2(RCCR')]^+$, das in der Regel den höchsten Peak mit der Isotopenverteilung für 2 Mo darstellt. Die Ionen im Bereich des Molekülpeaks und Basispeaks zeigen alle das typische Isotopenmuster für zwei Metallatome. In Tab. 8 sind nur die m/z -Werte des intensivitätsstärksten Molekülpeaks und des Basispeaks aufgelistet.

Tab. 8. Charakteristische EI-MS-Daten der Monoalkin-Komplexe **6–9** und **15**

	m/z (M^+)	rel. In- tens. %	m/z (M^+-4CO)	rel. In- tens. %
6a	592	10.1	480	100
6b	606	23.6	494	100
6c	664	5.2	552	100
7a	632	---	548(M^+-3CO)	51.9
7b	660	17.2	548	92.6
7c	600	14.5	488	53.6
7d	668	15.4	556	100
7f	544	14.4	432	77.4
8	658	25.8	546	54.8
9	776	25.4	664	63.5
15	544	----	432	26.1

*b) Darstellung von $[Me_2Si(Cp'Mo)_2(C_2Ph_2)_3]$ (**10**):* Man verfährt analog a), nur enthält die Reaktionslösung ein Edukt/Alkin-Verhältnis 1:4. Die Reaktionsdauer beträgt 48 h. Die Reaktionsprodukte werden an SiO_2 mit Toluol/Hexan (1:1) chromatographiert. Neben 28% Monoalkin-Addukt **7d** isoliert man 31% **10**, das als grünes Kristallisat aus Hexan ausfällt. — EI-MS: m/z (%) = 912 (37.4) [M^+ mit typischer Isotopenverteilung für zwei Mo], 730 (5.7) [$C_6Ph_6Mo_2$], 632 (32.5) [C_6Ph_6Mo , Isotopenverteilung für ein Mo], 534 (34.7) [C_6Ph_6]. — ¹H-NMR [C_6D_6 , $\delta(C_6D_5H)$ = 7.15 rel. TMS]: Phenyl δ = 7.59 (d, 2H), 7.35–6.70 (m, 28H); Cp 6.07 (m, 2H), 5.84 (m, 2H), 3.86 (m, 2H), 3.73 (m, 2H); Me_2Si , 1.06 (s, 6H); Hexan 1.22 (m, 4H), 0.88 (m, 3H). — ¹³C-NMR [$CDCl_3$, $\delta(CDCl_3)$ = 77.0 rel. TMS; Sternchen markieren die Signale quartärer C-Atome]: Phenyl δ = 153.1*, 149.2*, 139.0*, 132.2, 128.4, 127.7, 127.2, 127.0, 126.9, 126.8, 126.2, 126.1, 124.4, 123.9; Cp 115.6, 104.5, 102.5, 101.1, 84.6*; Me_2Si -0.5, CPh 205.4*, 128.6*, 112.6*; Hexan 31.6, 22.6, 14.1.

$C_{57}H_{51}Mo_2Si \cdot 1/2$ Hexan (956.0) Ber. C 54.53 H 6.20
Gef. C 54.20 H 6.35

*c) Darstellung von $\{Me_2Si[(Cp'Mo)_2(CO)_3](C_2R_2)_2\}$ (**R = nPr**; **11**):* Die Umsetzung erfolgt wie unter a) mit 1.0 mmol **4a**, Verhältnis Komplex/Alkin 1:12, Reaktionsdauer 64 h, Chromatographie Toluol/Hexan (1:3), $Al_2O_3/6\%$ H_2O . 23.3% Edukt und 44.6% **11** werden isoliert. Schmp. (**11**) $218^\circ C$. — IR (cm^{-1}): ν_{CO} = 1900 s, 1830 m im Verhältnis 2:1. — ¹H-NMR [C_6D_6 , $\delta(C_6D_5H)$ = 7.15 rel. TMS]: δ = 0.20 (s, 3H, SiMe₂), 0.26 (s, 3H, SiMe₂), 0.88 (t, 7.1 Hz, 6H, CH_2CH_3 , $CH_2CH_2CH_3$), 0.94 (t, 7.3 Hz, 3H, $CH_2CH_2CH_3$), 1.01 (t, 7.3 Hz, 3H, $CH_2CH_2CH_3$), 1.20 (dd, 1H, 34-H), 1.4–2.0 (m, CH_2), 2.85 (ddd, 1H, $CHHCH_2Me$), 3.82 (t, 6.7 Hz, 1H, $CHCH_2Me$), 4.07 (m, 1H, Cp1), 4.40 (m, 1H, Cp1), 4.56 (m, 1H, Cp2), 5.03 (m, 1H, Cp1), 5.20 (m, 1H, Cp2), 5.23 (m, 1H, Cp2), 5.28 (m, 1H, Cp2), 6.15 (m, 1H, Cp1). — ¹³C^{{1}H}-NMR [C_6D_6 , C_q markieren die Signale quartärer C-Atome; $\delta(C_6D_6)$ = 128 rel. TMS]: δ = -2.2, -1.3 (Me₂Si), 14.0 (Hexan), 14.5, 14.8, 15.3, 16.6 (Me), 22.7 (Hexan), 25.1, 25.3, 26.3 (CH₂Me), 30.4 (CH₂), 31.6 (Hexan), 33.8, 34.6, 38.2 (CH₂), 55.5, 57.5 (CH), 79.9 (C_q-Polyolefin), 84.0 (C_q-Cp), 90.4, 91.6, 92.3, 94.3, (Cp), 94.1, 94.4 (C_q-Cp und Polyolefin),

Tab. 9. Experimentelle Einzelheiten zur photochemischen Reaktion von **4** mit Alkinen

Verhältnis Komplex/Alkin	Dauer [h]/ T ₀ [°C]	Toluol/ Hexan ^{a)}	Reaktions- Produkte
700 mg 4a / 900 mg 4-Octin	8.3/ 0	1:5	350 mg 7c 180 mg 11
960 mg 4a / 2.28 g 2-Butin	8.5/ -70	1:5	380 mg 7f
980 mg 4b / 1.5 g 4-Octin	5.5/ 0	1:4 ^{b)}	560 mg 9
840 mg 4a / 1 ml 1-Phenyl-1-propin	13.0/ 0	1:5	350 mg 6b

^{a)} Lösungsmittelmischung für die Säulenchromatographie. –
^{b)} Chromatographie bei 0°C.

Tab. 10. Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^4$) für C₂₂H₂₀Mo₂O₈Si (**7a**)

Atom	x	y	z	Ueq [Å ²]
Mo(1)	3972.7(5)	1390.6(3)	5871.7(3)	324
Mo(2)	6580.9(5)	2292.3(3)	5909.9(3)	334
Si	1885(2)	1289(1)	7481(1)	441
C(1)	3104(10)	1810(5)	2736(4)	824
C(2)	3263(6)	2488(4)	4051(4)	390
C(3)	3210(6)	2345(4)	4930(4)	314
C(4)	3871(6)	2775(4)	5667(4)	340
C(5)	5095(6)	3396(4)	5780(4)	394
C(6)	9066(8)	-177(4)	8939(6)	742
C(7)	533(8)	394(5)	7091(5)	697
C(8)	2204(7)	1446(5)	8646(4)	546
O(1)	3490(6)	3157(3)	3763(3)	651
O(2)	3015(5)	1762(3)	3607(3)	588
O(3)	8752(5)	-1773(3)	9314(4)	788
O(4)	10227(5)	-831(3)	9000(4)	679
C(11)	3636(7)	1032(4)	7209(4)	418
C(12)	4895(6)	1554(4)	7315(4)	444
C(13)	5964(7)	1130(5)	6992(4)	538
C(14)	5372(8)	324(4)	6658(4)	541
C(15)	3947(8)	264(4)	6806(4)	492
C(21)	1213(6)	2311(4)	6918(4)	441
C(22)	1928(7)	3132(4)	6997(4)	464
C(23)	1024(8)	3734(5)	6489(4)	559
C(24)	-271(7)	3322(5)	6066(5)	620
C(25)	-160(7)	2443(5)	6337(4)	586
C(31)	12350(7)	-4354(4)	9983(5)	481
O(31)	13067(6)	-4808(3)	10451(4)	803
C(32)	9573(7)	-3651(4)	9811(4)	491
O(32)	8733(5)	-3677(3)	10201(4)	750
C(33)	1322(7)	3712(5)	4809(5)	487
O(33)	1090(6)	4319(3)	4405(4)	741
C(34)	338(7)	2029(4)	4651(5)	489
O(34)	-394(5)	1670(4)	4095(4)	803

99.7, 101.6, 102.1, 102.6, (Cp), 203.2 (C_q- μ -Allen), 242.2, 244.0, 246.5 (CO).

C₃₁H₄₂Mo₂O₈Si (682.6) Ber. C 54.53 H 6.20
Gef. C 54.20 H 6.35

d) *Allgemeine Vorschrift zur Photolyse von Me₂Si[Cp'M(CO)₃]₂ (4a, M = Mo; 4b, M = W) in Gegenwart von Alkinen*: Eine Lösung von ca. 1–2 mmol **4** in 150 ml THF wird 9 h bei 0°C unter Kühlung in Gegenwart eines Überschusses an Alkin unter geringem N₂-Durchfluß bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in einem Toluol/Hexan-Gemisch aufgenommen und an Al₂O₃/5% H₂O chromatographiert (weitere Einzelheiten s. Tab. 9).

e) *{[CpMo(CO)₂]₂- μ -RCCR}* (R = nPr, **15**): Die Darstellung erfolgt analog der von **6** und **7**. Umgesetzt werden 1.05 g (2.14 mmol) **2** (M = Mo) mit 2.1 g (10.7 mmol) 4-Octin. Reaktionsdauer 9 h, Ausb. 750 mg (64%) **15**.

f) *Strukturanalysen*³⁴⁾: Bei der Strukturbestimmung von **7a** beträgt R_w = 0.0317 [mit w = 1.0/ $\sigma^2(F)$] für 3372 unabhängige Reflexe

mit F > 3 $\sigma(F)$, und bei **11** ist R_w = 0.029 [mit w = 1.0/ $\sigma^2(F)$] für 4644 unabhängige Reflexe mit F > 3 $\sigma(F)$.

Tab. 11. Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^4$) für C₃₁H₄₂Mo₂O₈Si (**11**)

Atom	x	y	z	Ueq [Å ²]
Mo(1)	1587.3(1)	1543.6(2)	903.9(2)	293
Mo(2)	1574.5(1)	3109.7(2)	1976.2(2)	347
Si	2574.7(5)	1463.1(6)	3467.5(7)	388
C(1)	2388(2)	582(2)	3978(3)	604
C(2)	3333(2)	1790(3)	4219(3)	619
C(11)	2440(1)	1163(2)	2261(2)	327
C(12)	2591(1)	1617(2)	1665(3)	416
C(13)	2407(2)	1185(3)	803(3)	505
C(14)	2152(2)	456(2)	842(3)	462
C(15)	2174(2)	431(2)	1729(3)	386
C(21)	2120(2)	2351(2)	3412(2)	397
C(22)	2285(2)	3200(2)	3589(3)	465
C(23)	1822(2)	3676(3)	3463(3)	605
C(24)	1361(2)	3157(3)	3219(3)	634
C(25)	1531(2)	2347(3)	3178(3)	503
C(3)	1123(2)	1094(2)	1399(3)	376
O(3)	845(1)	792(2)	1670(2)	558
C(4)	2137(2)	3371(2)	1610(3)	435
O(4)	2489(1)	3593(2)	1455(2)	617
C(5)	1360(2)	4217(3)	1453(3)	486
O(5)	1263(1)	4887(2)	1189(3)	706
C(31)	607(2)	-1323(2)	-794(3)	623
C(32)	676(2)	-487(2)	-329(3)	469
C(33)	729(2)	-195(2)	906(2)	409
C(34)	782(1)	1050(2)	-493(2)	352
C(35)	1021(1)	1729(2)	-729(2)	338
C(36)	1076(1)	2497(2)	-265(2)	322
C(37)	967(1)	2451(2)	523(2)	313
C(38)	607(1)	2809(2)	796(2)	357
C(39)	141(2)	3431(2)	229(3)	491
C(40)	-57(2)	3903(3)	810(4)	707
C(41)	1231(2)	1613(2)	-1428(2)	414
C(42)	747(2)	1579(3)	-2466(3)	549
C(43)	953(2)	1585(3)	-3153(3)	792
C(44)	1241(2)	3286(2)	-576(3)	415
C(45)	750(2)	3658(3)	-1482(4)	667
C(46)	905(2)	4450(3)	-1769(4)	891

¹⁾ VIII. Mitteilung; B. Bachmann, F. Hahn, J. Heck, M. Wünsch, *Organometallics* **8** (1989) 2523.

²⁾ Ein Teil dieser Arbeit wurde auf dem IV. Europäischen Symposium für Anorganische Chemie, Freiburg 1988, vorgetragen, Kurzreferateband D17.

^{3a)} A. Nakamura, N. Hagahara, *Nippon Kagaku Zasshi* **84** (1963) 344; A. Nakamura, *Mem. Inst. Sci. Ind. Res. Osaka Univ.* **19** (1962) 81. – ^{3b)} R. J. Klingler, W. Butler, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 3535; M. D. Curtis, R. J. Klingler, *J. Organomet. Chem.* **161** (1978) 23. – ^{3c)} W. I. Bailey, Jr., M. H. Chisholm, F. A. Cotton, L. A. Rankel, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 5764. – ^{3d)} W. I. Bailey, Jr., F. A. Cotton, J. D. Jamerson, J. R. Kolb, *J. Organomet. Chem.* **121** (1976) C23.

^{4a)} S. A. R. Knox, R. F. D. Stansfield, F. G. A. Stone, M. J. Winter, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 173. – ^{4b)} M. Green, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. C. Schaverien, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2455.

⁵⁾ S. A. R. Knox, R. F. D. Stansfield, F. G. A. Stone, M. J. Winter, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 221.

⁶⁾ W. Abriel, J. Heck, *J. Organomet. Chem.* **302** (1986) 363.

⁷⁾ J. S. Drage, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* **5** (1986) 280.

⁸⁾ B. Bachmann, G. Baum, J. Heck, W. Massa, B. Ziegler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **45** (1990) 221.

⁹⁾ J. A. Beck, S. A. R. Knox, R. F. D. Stansfield, F. G. A. Stone, M. J. Winter, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 195.

¹⁰⁾ M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **8** (1951) C71; J. Chatt, L. H. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.

¹¹⁾ J. L. Templeton, B. W. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3288.

¹²⁾ ^{12a)} K. Tatsumi, R. Hoffmann, J. L. Templeton, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 466. – ^{12b)} D. M. Hoffmann, R. Hoffmann, C. R. Fisel, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3858.

¹³⁾ J. S. Drage, M. Tilset, P. C. Vollhardt, T. W. Weidman, *Organometallics* **3** (1984) 812.

¹⁴⁾ ^{14a)} K. J. Ahmed, M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffmann, *Organometallics* **5** (1986) 2171. – ^{14b)} K. J. Ahmed, M. H. Chisholm, J. C. Huffmann, *Organometallics* **4** (1985) 1312.

- ¹⁵) Vergleiche mit den W–W-Abständen in $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Cp}'\text{W}(\text{CO})_3]_2$ [**4b**: 319.6(1) pm⁶⁾] und im Fulvalen-verbrückten Komplex $\text{C}_{10}\text{H}_8[\text{M}(\text{CO})_3]_2$ [**5**, M = W: 334.7(1) pm⁷⁾].
- ¹⁶) Kennzeichnend für die C_s -Symmetrie sind vier ¹H- bzw. fünf ¹³C-Signale für die Cp-Liganden und zwei Signale für die inäquivalenten Methylgruppen der SiMe₂-Brücke. Die ¹³C-NMR-Spektren ergänzen das Bild, indem sie noch zwei Signale für die vier Carbonylgruppen und zwei für die komplexierten Alkin-Einheiten enthalten.
- ¹⁷) ^{17a)} H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., S. 229, Thieme Verlag, Stuttgart, 1983. — ^{17b)} Erste Ergebnisse aus Linienformanalysen der ¹H-NMR-Signale bestätigen, daß auch für ΔG^\ddagger die in Tab. 4 gefundene Reihenfolge gilt.
- ¹⁸) P. Bougeard, S. Peng, M. Mlekuz, M. J. McGlinchey, *J. Organomet. Chem.* **296** (1985) 383.
- ¹⁹) ^{19a)} E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreissl, W. Kalbfus, E. Winkler, *J. Organomet. Chem.* **65** (1974) C53. — ^{19b)} M. F. Lappert, P. L. Pye, G. M. McLaughlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1272.
- ²⁰) Die Bindungsverhältnisse in einer Metall-Alkineinheit mit einem Alkin als 4-Elektronendonator in Form eines komplexierten Biscarbens zu beschreiben, wurde für einkernige Komplexe bereits früher vorgeschlagen: F. A. Cotton, W. T. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 5094; C. G. Kreiter, K. Nist, H. G. Alt, *Chem. Ber.* **114** (1981) 1845; M. R. Churchill, H. J. Wassermann, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 41; K. Stahl, K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.* **316** (1986) 85.
- ²¹) K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **110** (1977) 78.
- ²²) W. I. Bailey, Jr., M. H. Chisholm, F. A. Cotton, C. A. Murillo, L. A. Rankel, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 802.
- ²³) A. Meyer, D. J. McCabe, M. D. Curtis, *Organometallics* **6** (1987) 1491.
- ²⁴) C. G. Kreiter, M. Leyendecker, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **302** (1986) 35.
- ²⁵) Möglichkeiten zur Isolierung des Produktes **14** mit R = nPr werden zur Zeit untersucht.
- ²⁶) R. J. Klingler, W. W. Butler, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 5034.
- ²⁷) ^{27a)} J. Weaver, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1439. — ^{27b)} P. A. Wegner, V. A. Uski, R. P. Kiestler, S. Dabestani, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4846. — ^{27c)} M. E. Wright, T. M. Mezza, G. O. Nelson, N. R. Armstrong, V. W. Day, M. R. Thompson, *Organometallics* **2** (1983) 1711 (dort weitere Literaturzitate).
- ²⁸) ^{28a)} H. Werner, H. Scholz, R. Zolk, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4531. — ^{28b)} V. W. Day, M. R. Thompson, G. O. Nelson, M. E. Wright, *Organometallics* **2** (1983) 494.
- ²⁹) E. D. Jemmis, A. R. Pinhas, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 2576.
- ³⁰) S. R. Finimore, S. A. R. Knox, G. E. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1783.
- ³¹) M. J. Calhorda, R. Hoffmann, *Organometallics* **5** (1986) 2181.
- ³²) P. Hofmann, *Z. Anal. Chem.* **304** (1980) 262.
- ³³) J. Heck, K.-A. Kriebisch, H. Mellinghoff, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1753.
- ³⁴) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54390 für $\{\text{Me}_2\text{Si}[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2]_2-\mu-(\eta^{2,2}\text{-RCCR})\}$ (R = CO₂Me, **7a**) und $\{\text{Me}_2\text{Si}[(\text{Cp}'\text{Mo})_2(\text{CO})_3](\text{C}_2\text{R}_2)_2\}$ (R = nPr, **11**), der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

[40/90]