

# Oxidationsreaktionen von Molybdän- und Wolframcarbonyl-Carbinkomplexen. Koordination der $W\equiv C$ -Einheit an Palladium(0) aktiviert Carbonyl- und schützt Carbinliganden bei der Synthese von Wolfram(VI)-Chlorocarbinkomplexen

Wolfgang Kläui<sup>\*</sup>, Thomas Hardt, Heinz-Josef Schulte, Harry Hamers

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-40225 Düsseldorf, Deutschland

Eingegangen den 30. Dezember 1994; in revidierter Form den 10. Februar 1995

## Abstract

Carbonyl carbyne complexes  $[L_R(CO)_2M\equiv C-p-tol]$ ,  $M = Mo, W$ , containing the tripodal oxygen ligands  $L_R^- = [(C_5H_5)Co(P(O)R_2)_3]^-$ ,  $R = OMe, OEt, O-i-Pr$ , are oxidised by dioxygen, sulfur, bromine and iodine with concomitant splitting of the metal carbon bond. The reaction with iodine leads to highly labile complexes, probably of the composition  $[L_R(CO)I_2Mo\equiv C-p-tol]$ ,  $R = OEt, O-i-Pr$ . The reaction with bromine yields the paramagnetic Mo(V) complex  $[L_{O-i-Pr}MoBr_4]$ . Sulfur is inserted in the tungsten-carbon bond to give the dithiocarboxylate complex  $[L_{OMe}(CO)_2(S_2C-p-tol)]$ . Oxidation in moist air leads to the oxo-bridged ditungsten(VI) complex  $\{[L_{OMe}(O)_2W]_2O\}$ . In order to test the stability of tungsten(VI) carbyne compounds bearing the oxygen ligands  $L_R^-$ , the complexes  $[L_RBr_2W\equiv C-p-tol]$ ,  $R = OMe, OEt, O-i-Pr$  have been prepared from the known high valent carbyne complex *mer*- $[Br_3(dme)W\equiv C-p-tol]$  and the sodium salts  $NaL_R$ . Allylpalladium chloride reacts with the carbyne complexes  $[L_{OMe}(CO)_2M\equiv C-p-tol]$  to yield palladium(0) complexes  $\{[L_{OMe}(CO)_2M\equiv C-p-tol]_2Pd\}$ ,  $M = Mo, W$ , in which the  $M\equiv C$  unit is coordinated to palladium like an alkyne. Additional allylpalladium chloride and hexachloroethane in boiling THF oxidise the palladium-tungsten complex  $\{[L_{OMe}(CO)_2W\equiv C-p-tol]_2Pd\}$  to yield the chloro-carbyne complex  $[L_{OMe}Cl_2W\equiv C-p-tol]$ . The tungsten complex  $[L_{OMe}(CO)_2W\equiv C-p-tol]$  that is not coordinated to palladium is completely inert towards hexachloroethane under these reaction conditions.

## Zusammenfassung

Bei der Oxidation von Carbonylcarbin-Komplexen  $[L_R(CO)_2M\equiv C-p-tol]$  der dreizähligen Sauerstoffliganden  $L_R^- = [(C_5H_5)Co(P(O)R_2)_3]^-$ ,  $R = OMe, OEt, O-i-Pr$ ;  $M = Mo, W$ , mit Luftsauerstoff, Schwefel, Brom und Iod wird die Metall-Kohlenstoff-Bindung gespalten. Die Reaktion mit Iod führt zu sehr zersetzlichen Komplexen der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $[L_R(CO)I_2Mo\equiv C-p-tol]$ ,  $R = OEt, O-i-Pr$ . Bei der Umsetzung mit elementarem Brom entsteht der paramagnetische Mo(V)-Komplex  $[L_{O-i-Pr}MoBr_4]$ . Schwefel reagiert in einer Einschubreaktion zum Dithiocarboxylatkomplex  $[L_{OMe}(CO)_2W(S_2C-p-tol)]$ . Oxidation in feuchter Luft führt zum oxoverbrückten Diwolfram(VI)-Komplex  $\{[L_{OMe}(O)_2W]_2O\}$ . Um die Stabilität von Wolfram(VI)-Carbinkomplexen der Sauerstofftripodliganden  $L_R^-$  zu untersuchen, wurden die Verbindungen  $[L_RBr_2W\equiv C-p-tol]$ ,  $R = OMe, OEt, O-i-Pr$  ausgehend von dem bekannten Wolfram(VI)-Carbin-Komplex *mer*- $[Br_3(dme)W\equiv C-p-tol]$  und den Natriumsalzen  $NaL_R$  synthetisiert. Bei der Umsetzung der Carbinkomplexe  $[L_{OMe}(CO)_2M\equiv C-p-tol]$  mit Allylpalladiumchlorid entstehen die Palladium(0)-Komplexe  $\{[L_{OMe}(CO)_2M\equiv C-p-tol]_2Pd\}$ ,  $M = Mo, W$ , in denen die  $M\equiv C$ -Einheit wie ein Alkin an Palladium koordiniert ist. Mit weiterem Allylpalladiumchlorid und durch Hexachlorethan wird die Wolfram-Verbindung  $\{[L_{OMe}(CO)_2W\equiv C-p-tol]_2Pd\}$  in siedendem thf zum Chlorocarbinkomplex  $[L_{OMe}Cl_2W\equiv C-p-tol]$  oxidiert. Unter diesen Bedingungen ist das—nicht an Palladium koordinierte— $[L_{OMe}(CO)_2W\equiv C-p-tol]$  gegen Hexachlorethan als Oxidationsmittel völlig unreaktiv.

**Keywords:** Molybdenum; Tungsten; Palladium; Oxygen ligand; Tripodal ligand; Carbyne

<sup>\*</sup> Corresponding author.

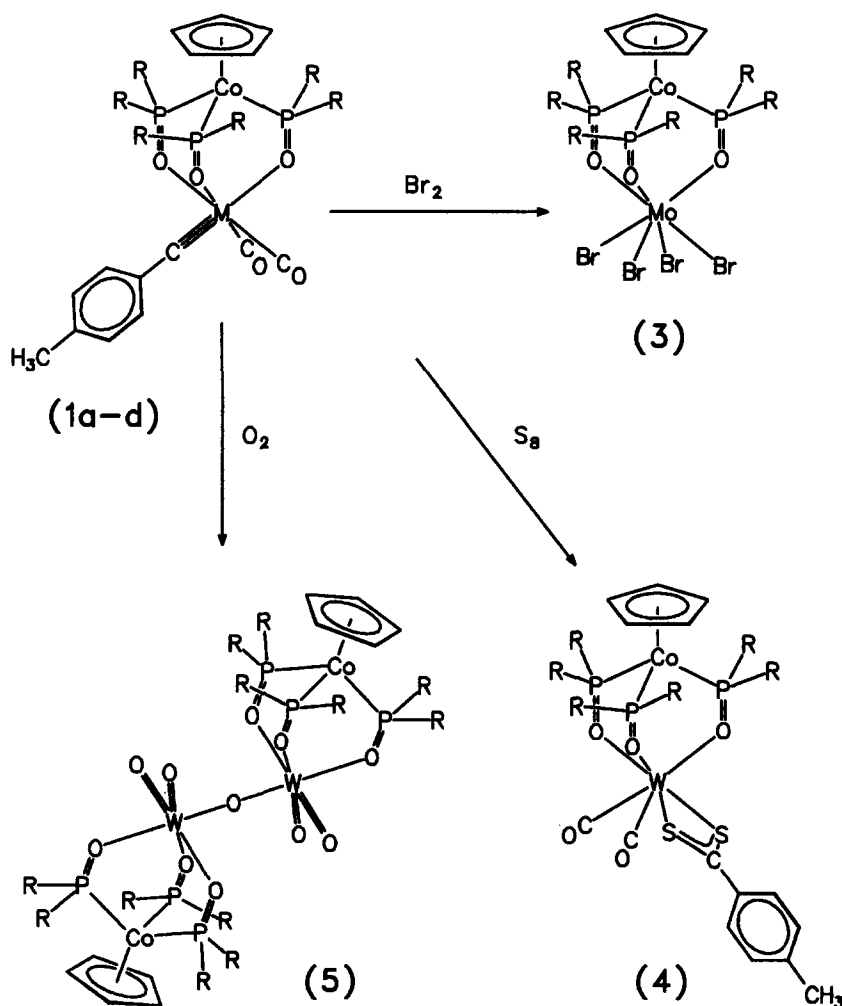
## 1. Einleitung

Wir haben kürzlich gefunden, dass die dreizähligen Sauerstoffliganden  $L_R^- = [(C_5H_5)Co\{P(O)R_2\}_3]^-$  thermisch sehr stabile, gegen Hydrolyse unempfindliche Carbinkomplexe vom Fischer-Typ mit der allgemeinen Zusammensetzung  $[L_R(CO)_2M\equiv C-Ar]$ ,  $R = OMe, OEt, O-i-Pr$ ;  $M = Mo, W$ ;  $Ar = Ph, p-Tol$  [1,2] bilden. Die  $M\equiv C$ -Einheit in diesen Verbindungen koordiniert wie ein Alkin an niederwertige Metalle, z. B. bei der Reaktion mit Octacarbonyldicobalt [1] und geht bereitwillig C–C-Verknüpfungsreaktionen ein [2]. Da die harten, in ihren elektronischen Eigenschaften dem Oxid-Ion ähnlichen [3,4] Sauerstoffliganden  $L_R^-$  per se hohe Oxidationsstufen stabilisieren, stellte sich die Frage: Wie leicht gelingt eine Oxidation unter Erhalt der Metall-Kohlenstoff-Bindung? Lassen sich also die Fischer-Carbinkomplexe in Carbinkomplexe des Schrock-Typs überführen? [5]

## 2. Präparative Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Oxidationsreaktionen der Fischer-Carbinkomplexe $[L_R(CO)_2M\equiv C-p-tol]$ mit $I_2$ , $Br_2$ , $S_8$ und $O_2$

Tropft man zu den Molybdäncarbin-Komplexen  $[L_{OEt}(CO)_2Mo\equiv C-p-tol]$  (**1c**),  $[L_{O-i-Pr}(CO)_2Mo\equiv C-p-tol]$  (**1d**) in Hexan eine Iod-Lösung, so fällt aus den orangefarbenen Lösungen ein schwarzes, feinkristallines Pulver aus. Die Produkte, denen wahrscheinlich die Zusammensetzung  $[L_R(CO)_2I_2Mo\equiv C-p-tol]$  (**2a**:  $R = OEt$ , **2b**:  $R = O-i-Pr$ ) zukommt, sind bei Raumtemperatur unter Schutzgasatmosphäre nur kurze Zeit haltbar. Sie lösen sich z.B. in Ether oder Chloroform zuerst mit dunkelgrüner Farbe, zersetzen sich aber innerhalb von Sekunden unter Gasentwicklung in allen organischen Lösungsmitteln zu roten paramagnetischen Lösungen. Isoelektronische Komplexe des vorgeschlagenen Typs kennt man aus der Chemie von Aminocarbinkomplex-



Schema 1.

en. Diese, von Filippou erstmals hergestellten Komplexe, sind wesentlich stabiler und konnten eindeutig charakterisiert werden [8].

Beim Einleiten von Bromdampf in eine Hexanlösung des Carbinkomplexes **1d** fällt der Molybdän(V)-Komplex  $[L_{O-i-Pr}MoBr_4]$  (**3**) als dunkelrotes Pulver aus (s. Schema 1). Die Verbindung ist paramagnetisch. Man findet für den Feststoff ein magnetisches Moment  $\mu_{eff}$  von 1.94 B.M., entsprechend nur einem ungepaarten Elektron.

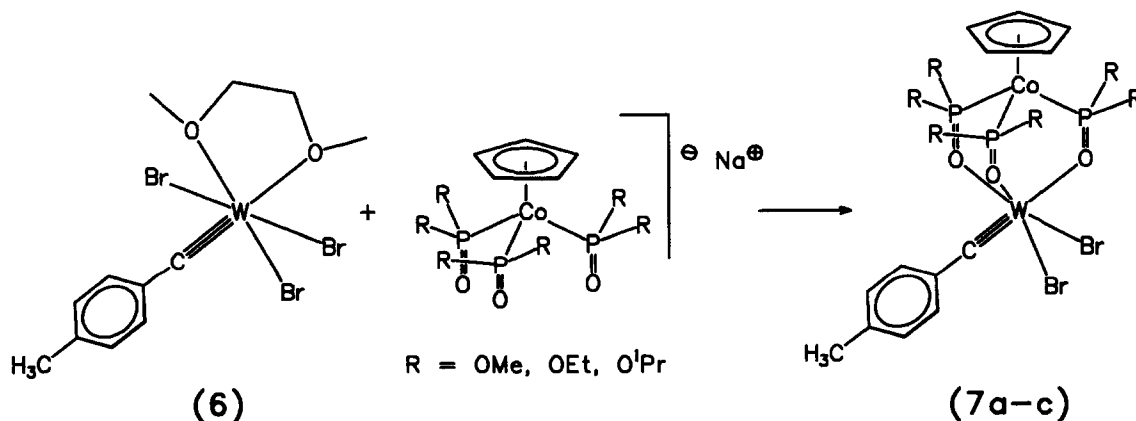
Bei der Umsetzung mit elementarem Schwefel verfärbt sich die orangefarbene Lösung des Wolframcarbin-Komplexes  $[L_{OMe}(CO)_2W\equiv C-p-tol]$  (**1a**) in thf innerhalb von Stunden tiefblau. Es entsteht der Dithiocarboxylat-Komplex  $[L_{OMe}(CO)_2W(S_2C-p-tol)]$  (**4**) (s. Schema 1), der sich in Form kleiner, schwarzblau glänzender Kristalle isolieren lässt [10]. Die Verbindung fluktuiert in Lösung. Neben der, bei vierbeinigen "piano-stool"-artigen Komplexen üblichen, Umlagerung über eine 3:3:1-Konfiguration muss hier auch eine rasche Rotation des dreizähligen Liganden  $L_{OMe}^-$  relativ zu den übrigen 4 Donorzentren stattfinden [11]. Bis  $-80^\circ C$  zeigt nämlich das 270-MHz $^{-1}$ H-NMR Spektrum der Verbindung lokale  $C_{3v}$ -Symmetrie des Liganden  $L_{OMe}^-$ .

Mit elementarem Sauerstoff reagiert der Wolframcarbin-Komplex **1a** ebenfalls. Dabei entsteht der oxoverbrückte Diwolfram(VI)-Komplex  $[(L_{OMe}(O)_2W)_2O]$  (**5**) (s. Schema 1). Diese Oxidation verläuft in feuchten Lösungsmitteln innerhalb von Stunden. Gegen trockenen Luftsauerstoff ist die Verbindung dagegen über Monate stabil, und unter Inertgasatmosphäre ist der Carbinkomplex auch in wasserhaltigen Lösungsmitteln längere Zeit unzersetzt haltbar. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum des Oxo-Komplexes **5** zeigt die erwarteten Signale des koordinierten  $L_{OMe}^-$  Liganden. Diese Verbindung ist starr, das Aufspaltungsmuster der OMe-Protonensignale belegt lokale  $C_s$ -Symmetrie des Liganden. Das IR-Spektrum des Oxo-Komplexes **5** wird von dem charakteristischen Bandenmuster des Liganden  $L_{OMe}^-$  do-

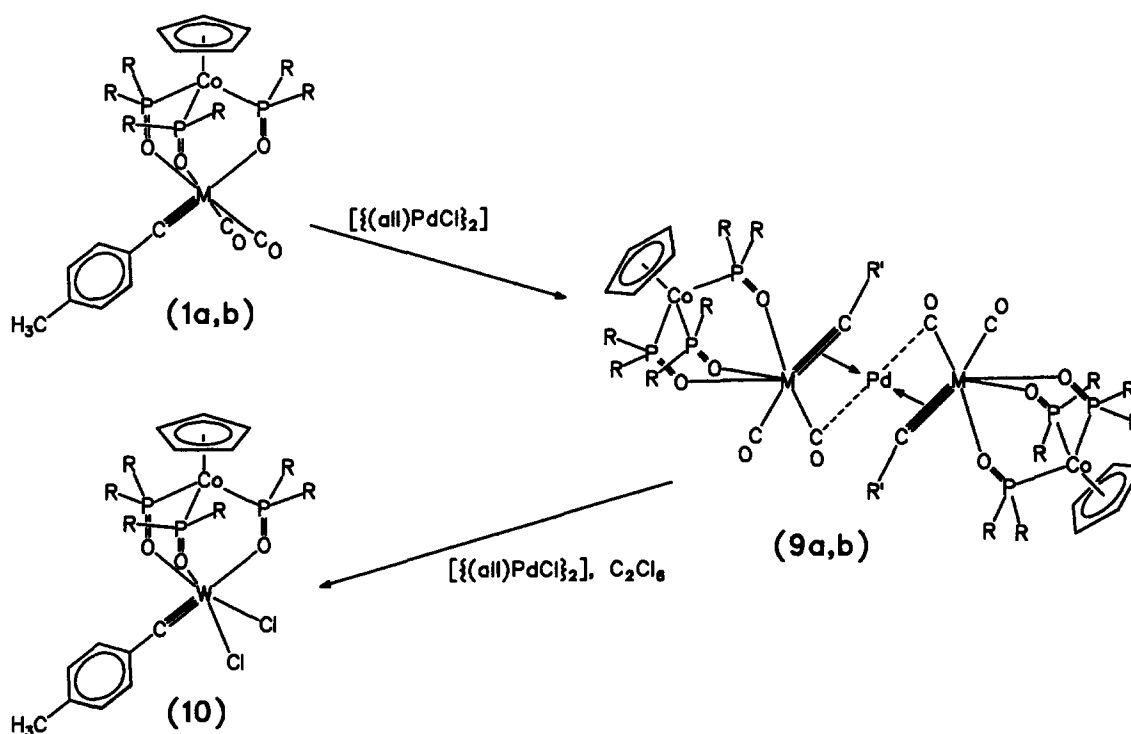
miniert. Zusätzlich sind bei 957 und 903  $cm^{-1}$  zwei intensive Banden zu finden, die den Valenzschwingungen der terminalen W=O-Einheiten zugeordnet werden können. Die Valenzschwingung der W–O–W-Brücke findet sich als breite Bande bei 815  $cm^{-1}$ . Diese Zuordnung ist in Übereinstimmung mit der von  $[(L_{OEt}(O)_2W)_2O]$  [12] und  $[(Cp^*(O)_2W)_wO]$  [13]. Die Bildung der Oxo-Komplexe  $[(L_R(O)_2M)_2O]$ , M = Mo, W, ist thermodynamisch stark begünstigt. Wir beobachten Sie bei der Oxidation vieler Metallcarbonylkomplexe, z.B. bei  $[L_RM(CO)_3]^-$ ,  $[L_RM(CO)_3H]$ ,  $[L_RM(CO)_3(alkyl)]$ . Oxo-Komplexe dieses Typs bilden sich auch spontan bei der Umsetzung der Natriumsalze  $NaL_R$  mit  $MO_4^{2-}$  [14].

## 2.2. Synthese der Schrock-Carbinkomplexe $[L_RBr_2W\equiv C-p-tol]$

Alle oben beschriebenen Oxidationsreaktionen der Molybdän- und Wolframcarbin-Komplexe führten unter den Bedingungen, unter denen das Metall oxidiert wurde, auch zur Spaltung der Metall–Carbinkohlenstoff-Bindung. Vielleicht labilisieren die dreizähligen Sauerstoffliganden mit ihrem  $\pi$ -Donorcharakter [15] den Carbinliganden so sehr, dass der gesuchte Komplex nicht mehr zugänglich ist? Um diese Frage zu klären, haben wir versucht, die Liganden  $L_R$  in Wolframcarbin-Komplexe einzuführen, in denen das Metall schon in seiner maximalen Oxidationsstufe vorliegt. Als geeignet erwies sich der mit Dimethoxyethan stabilisierte Bromocarbinkomplex *mer*- $[Br_3(dme)W\equiv C-p-tol]$  (**6**) [6], der mit den Natriumsalzen  $NaL_R$ , R = OMe, OEt, O-*i*-Pr, umgesetzt wurde. Es entstehen die gesuchten, dunkelgrünen Schrock-Carbinkomplexe  $[L_RBr_2W\equiv C-p-tol]$  (**7a**: R = OMe, **7b**: R = OEt, **7c**: R = O-*i*-Pr). (s. Schema 2). Die Verbindungen sind thermisch stabil und können über Kieselgel unzersetzt chromatographiert werden. Als Nebenprodukte bilden sich, wegen der Hydrolyseempfindlichkeit des Dime-



Schema 2.



Schema 3.

thoxyethan-Komplexes **6**, paramagnetische Wolfram(V)-Oxokomplexe des Typs  $[\text{L}_R\text{WOBr}_2]$ , von denen die olivfarbene Verbindung  $[\text{L}_{\text{OMe}}\text{WOBr}_2]$  (**8**) isoliert werden konnte.

### 2.3. Synthese und Reaktivität der Palladium-Komplexe $[\{\text{L}_{\text{OMe}}(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C-}p\text{-tol}\}_2\text{Pd}]$ : Verbindungen mit geschützten Carbinliganden und aktivierten CO-Liganden

Bei unseren Untersuchungen zur Chemie der Fischer-Carbinkomplexe  $[\text{L}_{\text{OMe}}(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$  (**1a**: M = W, **1b** M = Mo) haben wir beobachtet, dass sowohl der Wolfram- als auch der Molybdänkomplex mit 2-Methylallylpalladiumchlorid  $[\{\text{C}_4\text{H}_7\text{PdCl}\}_2]$  in siedendem Toluol zu den dunkelroten Palladium(0)-Komplexen  $[\{\text{L}_{\text{OMe}}(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C-}p\text{-tol}\}_2\text{Pd}]$  (**9a**: M = Mo, **9b**:

M = W) reagiert (s. Reaktionsschema 3). In diesen Verbindungen koordiniert die  $\text{M}\equiv\text{C}$ -Bindung als Heteroalkin an Palladium. Gleichzeitig tragen zwei verbrückende CO-Liganden zur Stabilität bei [16]. Aus der Chemie von Carbin-Komplexen, in denen der Cyclopentadienyl-Ligand als 6e-Ligand fungiert, kennt man ähnliche Verbindungen der Zusammensetzung  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}\}_2\text{M}]$ , M = Ni, Pd, Pt [17].  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}\}_2\text{Pd}]$  wird durch Umsetzung des Carbin-Komplexes  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}]$  mit dem Palladium(0)-Komplex Tris(norbornen)palladium bei  $-40^\circ\text{C}$  synthetisiert. Auffällig sind die unterschiedlichen Stabilitäten. Der Cyclopentadienyl-Komplex  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}\}_2\text{Pd}]$  ist sehr zersetzlich. Er ist auch als Feststoff unter Schutzgas nur kurze Zeit haltbar. Die isoelektronischen Komplexe  $[\{\text{L}_{\text{OMe}}(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C-}p\text{-tol}\}_2\text{Pd}]$  mit den dreizähligen Sauerstoffliganden anstelle des Cyclopentadienylliganden sind

Tabelle 1  
 $\nu(\text{CO})$ -Bandenlagen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von Komplexen des Typs  $[\{\text{(6e-Ligand)}(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C-Ar}\}_2\text{M}]$

					Lit.
$[\{\text{L}_{\text{OMe}}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-}p\text{-Tol}\}_2\text{Pd}]$ ( <b>9a</b> )	1940	1914	1807	1795 <sup>a</sup>	
$[\{\text{L}_{\text{OMe}}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-Tol}\}_2\text{Pd}]$ ( <b>9b</b> )	1923	1896	1786	1774 <sup>a</sup>	
$[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-tol}\}_2\text{Ni}]$	1955	1924	1800	1782 <sup>a</sup>	[17]
$[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-}m\text{-Xyl}\}_2\text{Pd}]$	1961	1937	1810	1799 <sup>b</sup>	[16]
$[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-Tol}\}_2\text{Pt}]$	1965	1942	1828 <sup>c</sup>		[17]

<sup>a</sup> in Parafinöl

<sup>b</sup> KBr-Preßling

<sup>c</sup> in Cyclohexan.

dagegen robust. Sie bilden sich bei 110°C in einer reduktiven Eliminierung aus Allylpalladium(II)chlorid oder Methylallylpalladium(II)chlorid. Die IR-Spektren der Pd-Komplexe **9a,b** zeigen das für den Liganden  $L_{OMe}^-$  typische Bandenmuster, sowie vier intensive CO-Valenzschwingungen, von denen zwei im Bereich verbrückender CO-Liganden liegen. Vergleicht man die  $\nu(CO)$ -Bandenlagen der Verbindungen **9a,b** mit denen der isoelektronischen Cyclopentadienylwolframcarbin-Metall-Komplexe, so zeigt sich das ausgezeichnete  $\pi$ -Donorvermögen der Liganden  $L_R^-$  darin, dass man in den Komplexen **9a,b** die jeweils niedrigsten  $\nu(CO)$ -Bandenlagen findet (s. Tabelle 1).

Der Bis(wolframcarbin)palladium-Komplex **9b** setzt sich mit überschüssigem Methylallylpalladiumchlorid weiter um. In dieser Reaktion wirkt der Chloropalladium-Komplex als Oxidationsmittel, es entsteht der grüne Schrock-Carbinkomplex  $[L_{OMe}Cl_2W\equiv C-p-tol]$  (**10**) (s. Schema 3). Besonders einfach und vollständig lässt sich die Chlorierung und Decarbonylierung mit dem milden Oxidationsmittel Hexachlorethan durchführen. Mit stöchiometrischen Mengen  $C_2Cl_6$  entsteht das Produkt in 60 min in siedendem Tetrahydrofuran in guter Ausbeute. Unter diesen Bedingungen ist der— nicht an Palladium koordinierte— Wolframcarbin-Komplex **1a** völlig inert. Erst in siedendem Xylol und mit einem grossen Überschuss von  $C_2Cl_6$  entsteht, neben viel Zersetzung, der Chlorocarbinkomplex **10** in nur etwa 7% Ausbeute. Mit 5% Ausbeute ist die Bromierung von **1a** mit N-Bromsuccinimid zu **7a** ähnlich unergiebig. In den  $^{13}C$ - und  $^1H$ -NMR-Spektren der Verbindungen **7a,b,c** und **10** findet man die erwarteten Signale (s. Tabelle 2). Das Carbinkohlenstoff-Signal ist von der steigenden Oxidationsstufe des Wolframs am stärksten betroffen. Seine Lage verschiebt sich bei der Oxidation um ca. 40–45 ppm zu tieferem Feld. Einen ähnlich starken Effekt findet man bei den isoelektronischen Tris(pyrazolyl)borat-Komplexen. Die Abnahme der Elektronendichte am Zentralmetall wirkt über die  $W\equiv C$ -Dreifachbindungen und das aromatische System bis auf die paraständige Methylgruppe am Aromaten

und verursacht noch eine Tieffeld-Verschiebung um etwa 0.7 ppm. Neben dem steigenden elektronenziehenden Einfluss bei der Oxidation des Zentralmetalls beeinflussen aber offensichtlich auch die unterschiedlichen Bindungsanisotropien der Wolfram–CO- und Wolfram–Halogen-Bindungen die chemischen Verschiebungen beträchtlich. Man beobachtet nämlich, dass das Carbinsignal in den Chlorokomplexen gegenüber den Bromokomplexen hochfeldverschoben ist. Ausserdem wandern die Signale der *ortho*- und *meta*-ständigen Protonen der Tolygruppe bei der Oxidation um ca. 0.5 ppm zu höherem Feld bzw. 0.2 ppm zu tieferem Feld.

### 3. Schlussbemerkung

Die Koordination des Wolframcarbin-Komplexes  $[L_{OMe}(CO)_2W\equiv C-p-tol]$  an Palladium(0) verändert dessen Reaktivität in unerwarteter und charakteristischer Weise. Einerseits ist die Bindung der CO-Liganden beträchtlich für die oxidative Chlorierung mit  $C_2Cl_6$  zu  $[L_{OMe}Cl_2W\equiv C-p-tol]$  (**10**) aktiviert. Gleichzeitig schützt aber die Komplexbildung die  $W\equiv C$ -Bindung vor der Spaltung.

Vorversuche haben gezeigt, dass sich die Chloridliganden im Komplex (**10**) unter Erhalt der Wolfram-Kohlenstoffbindung substituieren lassen. Einige der so erhaltenen Verbindungen sind aktive Katalysatoren bei Metathese-Reaktionen. Über diese Ergebnisse wird in einer nachfolgenden Publikation berichtet.

### 4. Experimenteller Teil

#### 4.1. Allgemeines

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff mit getrockneten sowie  $N_2$ -gesättigten Lösungsmitteln in der üblichen Schlenk-Technik durchgeführt. Infrarot-Spektren wurden mit IR-Spektrometern PE 580 der Firma Perkin-Elmer sowie IFS 66 der Firma Bruker

Tabelle 2  
 $^{13}C$ - und  $^1H$ -NMR-Daten von Komplexen des Typs  $[(6e\text{-Ligand})X_2W\equiv C-R]$

Verbindung	$\delta(W\equiv C)$	$\delta(C_6H_4)$	$\delta(p\text{-}CH_3)$	$\delta(C_6H_5)$	Lit.
$[L_{OMe}(CO)_2W\equiv C-p-tol]$ <b>1a</b>	279.1	6.95, 7.10	2.21		[1]
$[(C_5H_5)(CO)_2W\equiv C-p-tol]$	300.1 <sup>a</sup>	7.17, 7.43 <sup>a</sup>	2.28 <sup>a</sup>		[18]
$[Tp^*(CO)_2W\equiv C-p-tol]$	279.6 <sup>a</sup>	7.11, 7.34 <sup>a</sup>	2.29 <sup>a</sup>		[19]
$[L_{OMe}Br_2W\equiv C-p-tol]$ <b>7a</b>	326.2	6.50, 7.28	2.90		
$[L_{OEt}Br_2W\equiv C-p-tol]$ <b>7b</b>	325.2	6.48, 7.27	2.90		
$[L_{O-i-Pr}Br_2W\equiv C-p-tol]$ <b>7c</b>		6.46, 7.23	2.87		
$[L_{OMe}Cl_2W\equiv C-p-tol]$ <b>10</b>	318.6	6.40, 7.25 <sup>a</sup>	2.83 <sup>a</sup>		
$[(C_5H_5)_2Cl_2W\equiv C-CMe_3]$	328.3 <sup>b</sup>				[20]
$[(C_5H_5)Br_2W\equiv C-CMe_3]$	335.8				[21]
$[Tp^*Br_2W\equiv C-Ph]$	327.4 <sup>a</sup>			6.76–7.65 <sup>a</sup>	[22]

Alle Messungen in  $CDCl_3$ , außer <sup>a</sup> in  $CD_2Cl_2$ , <sup>b</sup> in  $C_6D_6$ ;  $Tp^* = \text{Tris}(3,5\text{-dimethylpyrazolyl})\text{borat}$ .

Analytische Messtechnik aufgenommen. NMR-Spektren wurden an den Geräten Bruker WH-270 ( $^{13}\text{C}$ ), Varian XL 200 ( $^{13}\text{C}$ ), Bruker WP-80 SY ( $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ) und Bruker AM-200 SY ( $^{31}\text{P}$ [ $^1\text{H}$ ],  $^1\text{H}$ ) vermessen. Die Nummerierung der Kohlenstoffatome im *p*-tol-Substituenten erfolgte mit 1 beginnend am Kohlenstoffatom, das an die  $\text{M}\equiv\text{C}$ -Einheit gebunden ist. Die Massenspektren wurden mit den Massenspektrometern Varian MAT CH-5-DF und Variant MAT 331A registriert. Elementaranalysen wurden mit den Geräten Carlo Erba Elementar Analyzer Modell 1106 und Perkin Elmer 240c durchgeführt. Die Natriumsalze der dreizähligen Sauerstoffliganden  $\text{NaL}_{\text{OMe}}$  [23],  $\text{NaL}_{\text{OEt}}$  [24],  $\text{NaL}_{\text{O-}i\text{-Pr}}$  [4], die Verbindung  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{O})\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3]$  [25] sowie  $[\{\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_7)\text{Cl}\}_2]$  [26] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Die Dicarboxyl-Carbin-Komplexe **1b,c,d** wurden nach Literaturvorschriften hergestellt [1]. Für die Verbindung **1a** erzielt man eine signifikant höhere Ausbeute, wenn das angegebene modifizierte Darstellungsverfahren gewählt wird.

#### 4.2. $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2\}_3(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-}p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4]$ (**1a**)

Eine Lösung von 3.00 g (5.80 mmol)  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{O})\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3]$  und 3.0 g (6.32 mmol)  $\text{NaL}_{\text{OMe}}$  in 150 ml Dichlormethan wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 0.85 ml (6.11 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid versetzt, woraufhin die Lösung spontan dunkel wird. Man läßt die Lösung innerhalb von ca. 5 h auf Raumtemperatur erwärmen, wobei diese sich zunächst hellgelb, dann unter Gasentwicklung dunkelrot färbt. Das Ende der Reaktion wird IR-spektroskopisch festgestellt. Nach Zugabe von ca. 2 g Kieselgel wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand auf eine mit Hexan gefüllte Silicagel-Chromatographiesäule gebracht. Das Produkt kann mit Dichlormethan/Diethylether 4/1 als rote Bande eluiert werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein oranges Pulver, das zur Kristallisation in möglichst wenig Dichlormethan aufgenommen und mit Diethylether überschichtet wird. Bei  $-30^\circ\text{C}$  erhält man innerhalb von zwei Tagen orangefarbene Kristalle. Die Kristalle werden abfiltriert und mit wenig Diethylether gewaschen. Ausbeute: 3.51 g (76% bez. auf  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{O})\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3]$ ). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten [1] überein.

#### 4.3. $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_3(\text{CO})(\text{I})_2\text{Mo}\equiv\text{C-}p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4]$ (**2a**)

Eine Lösung von 0.13 g (0.16 mmol) **1c** in 10 ml Hexan wird unter starkem Rühren mit einer gesättigten

Lösung von Iod in Hexan (ca. 10 ml) versetzt, worauf unter spontaner Gasentwicklung und Braunfärbung der Lösung ein schwarzer, feinkristalliner Feststoff ausfällt. Die fast farblose Hexanlösung wird dekantiert, das zurückbleibende schwarze mikrokristalline Pulver mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 0.11 g (68% bez. auf **1c**). IR (KBr): 2038st  $\nu(\text{CO})$ , 592m  $\delta(\text{P}=\text{O})\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.4. $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{O-}i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_3(\text{CO})\text{I}_2\text{Mo}\equiv\text{C-}p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4]$ (**2b**)

Aus 0.08 g (0.09 mmol) **1d** entsprechend der Vorschrift für **3a**. Ausbeute: 0.06 g (61% bez. auf **1d**). IR (KBr): 2032st  $\nu(\text{CO})$ , 592m  $\delta(\text{P}=\text{O})\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.5. $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{O-}i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_3\text{MoBr}_4]$ (**3**)

0.95 g (1.09 mmol) **1d** werden in 25 ml Hexan gelöst. In die Lösung wird so lange Bromgas eingeleitet, bis die Anfangs orangefarbene Lösung nur noch schwach gefärbt ist. Der ausgefallene karminrote Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Zur Reinigung nimmt man in wenig Dichlormethan auf und überschichtet mit Hexan. Es bilden sich rote Kristallnadeln, die abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 0.89 g (79% bez. auf **1d**). Gef.: C, 26.74; H, 4.58.  $\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{Br}_4\text{CoMoO}_9\text{P}_3$  (1035.03) ber.: C, 26.69; H, 4.58%.  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm})$  1.83 (d,  $^3J(\text{HCCH})$  6.5 Hz, 18 H,  $\text{CH}_3$ ); 1.91 (d,  $^3J(\text{HCCH})$  6.5 Hz, 18 H,  $\text{CH}_3$ ); 4.19 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 5.05–5.50 (m, 6 H, CH). IR (KBr): 1045sst  $\nu(\text{P}=\text{O})$ , 597st  $\delta(\text{P}=\text{O})$ . Magnetismus (Faraday-Waage, 300 K):  $\mu_{\text{eff}} = 1.94\text{ B.M.}$

#### 4.6. $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2\}_3\text{W}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C-}p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)]$ (**4**)

0.31 g (0.39 mmol) **1a** werden in 20 ml THF gelöst und die Lösung mit 0.04 g (1.25 mmol) Schwefel versetzt. Sie nimmt im Verlauf von 24 h eine intensiv dunkelblaue Farbe an. Zu dieser Lösung gibt man ca. 1.0 g Silicagel, destilliert das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab und gibt den Rückstand auf eine mit Hexan gefüllte Silicagel-Chromatographiesäule. Mit Diethylether lässt sich eine intensiv dunkelblaue Bande eluieren. Man engt die erhaltene Lösung bis zur beginnenden Kristallisation ein und bewahrt diese bei  $-35^\circ\text{C}$  auf. Nach einigen Tagen erhält man blauschwarze Kristalle, die abfiltriert, mit wenig kaltem Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute: 0.13 (39% bez. auf **1a**).  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm})$  2.36 (s, 3 H, *p*- $\text{CH}_3$ ); 3.69 (virt. q,  $^3J(\text{POCH})$  11.2 Hz, 18 H,  $\text{OCH}_3$ ); 5.03 (q,  $^3J(\text{PCoCH})$  0.5 Hz, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 7.11, 7.61 (AA'BB',  $^3J(\text{HCCH})$  8.1

H<sub>z</sub>, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (68 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) 249.9 (W=CO); 206.6 (S<sub>2</sub>C); 142.7 (C(1), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 140.5 (C(4), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 128.3 (C(2,6), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 122.2 (C(3,5), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 88.8 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 52.8 (OCH<sub>3</sub>); 21.3 (*p*-CH<sub>3</sub>). IR (KBr): 1917sst, 1816st ν(CO), 1095sst ν(P=O), 596m δ(P=O); (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1923st, 1817m ν(CO) cm<sup>-1</sup>.

#### 4.7. [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co{P(O)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>WO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O (5)

Der sauerstoffverbrückte Zweikernkomplex **5** bildet sich über einen Zeitraum von Monaten, wenn der Carbinkomplex **1a** an Luft gelagert wird. Diese Oxidation läßt sich gezielt beschleunigen, wenn man den Komplex **1a** in feuchten Lösungsmitteln der Oxidation durch Luftsauerstoff aussetzt. Die vollständige Umsetzung findet je nach Feuchtigkeitsgehalt des Lösungsmittels und je nach gewählter Eduktmenge innerhalb weniger Stunden bis Tage statt. Der Reaktionsverlauf kann IR-spektroskopisch verfolgt werden. Die Abtrennung von den aus der Oxidation des organischen Restes CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> resultierenden Produkten gelingt durch Aufnahme des Produktgemisches in Aceton, wobei **5** nicht in Lösung geht. Nach Abdekantieren der Lösung und Trocknen des Rückstandes erhält man **5** als gelbes Pulver. Gef.: C, 19.01; H, 3.31. C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>23</sub>P<sub>6</sub>W<sub>2</sub> (1350.01) ber.: C, 19.57; H, 3.44%. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) 3.73 (d, <sup>3</sup>J(HCOP) 10.9 Hz, 6 H, OCH<sub>3</sub>); 3.77 (virt. t, <sup>3</sup>J(HCOP) 10.8 Hz, 6 H, OCH<sub>3</sub>); 3.96 (virt. t, <sup>3</sup>J(HCOP) 11.1 Hz, 6 H, OCH<sub>3</sub>); 5.09 (s, 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). IR (KBr): 1095sst ν(P=O), 957sst, 903sst ν(W=O), 815st ν(W-O-W), 596 m δ(P=O) cm<sup>-1</sup>.

#### 4.8. [Br<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)W≡C-*p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] (6)

0.857 g (1.66 mmol) [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][(CO)<sub>5</sub>W=C(O)-*p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>], vor Gebrauch umkristallisiert, werden in 30 ml Dichlormethan gelöst und bei einer Kühlbadtemperatur von -90°C mit 0.16 ml (1.70 mmol) Oxalylbromid versetzt. Die Temperatur wird langsam auf etwa -20°C gesteigert, dann wird die trübe Lösung filtriert und das Filtrat in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Zur weiteren Umsetzung kühlt man das gelbrote Filtrat auf -95°C ab. Nach Zugabe von 2 ml Dimethoxyethan werden bei dieser Temperatur 1.6 ml einer vorgekühlten, 0.98 molaren Lösung von Brom in Dichlormethan zugegeben. Dabei wird die Reaktionslösung dunkelbraun. Die Temperatur wird langsam auf 0°C gesteigert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Zur Reinigung nimmt man das Rohprodukt in wenig Dichlormethan auf und fällt durch Zugabe von Pentan den Carbin-Komplex aus. Dieser Reinigungsschritt sollte wiederholt werden, wobei das Produkt nach Abdekantieren des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum als dunkelgrünes Pulver gewonnen wird.

Ausbeute: 0.82 g (80% bez. auf [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][(CO)<sub>5</sub>W=C(O)-*p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]) Gef.: C, 22.98; H, 2.90. C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>Br<sub>3</sub>O<sub>2</sub>W (616.83) ber.: C, 23.37; H, 2.78%. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) 2.96 (s, 3 H, *p*-CH<sub>3</sub>); 4.00 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>); 4.09 (br s, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 4.28 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>); 6.80, 7.41 (AA'BB', <sup>3</sup>J(HCCH) 7.9 Hz, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

#### 4.9. [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co{P(O)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(Br)<sub>2</sub>W=C-*p*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] (7a)

0.47 g (0.76 mmol) **6** werden in 40 ml Dichlormethan gelöst und bei -78°C mit 0.36 g (0.76 mmol) Na[(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co{P(O)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>] versetzt. Dann wird die Reaktionslösung langsam erwärmt. Nach 60 min Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Die weitere Aufarbeitung erfolgt mittels Säulenchromatographie. Dazu wird das Rohprodukt in wenig Dichlormethan aufgenommen und auf eine mit Hexan/Silicagel gefüllte Säule aufgebracht. Mit Essigester/Hexan (2:1) kann das Produkt als grüne Bande eluiert werden. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und trocknen im Hochvakuum erhält man ein schmutzigrünes Pulver. Durch Diffusionskristallisation aus Dichlormethan/Hexan erhält man dunkelgrüne Kristalle. Ausbeute: 0.33 g (52% bez. auf Na[(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co{P(O)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>]). Gef.: C, 24.92; H, 3.38. C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>Br<sub>2</sub>CoO<sub>9</sub>P<sub>3</sub>W (897.96) ber.: C, 25.41; H, 3.37%. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) 2.90 (s, 3 H, *p*-CH<sub>3</sub>); 3.66–3.91 (m, 18 H, OCH<sub>3</sub>); 5.17 (s, 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 6.50, 7.28 (AA'BB', <sup>3</sup>J(HCCH) ca. 8 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (68 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) 326.2 (W≡C); 140.6 (C(1), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 139.5 (C(2,6), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 136.0 (C(4), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 125.5 (C(3,5) C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 89.4 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 54.4 (OCH<sub>3</sub>); 53.2 (OCH<sub>3</sub>); 53.0 (OCH<sub>3</sub>); 19.9 (*p*-CH<sub>3</sub>). IR (KBr): 1110sst ν(P=O), 603m δ(P=O) cm<sup>-1</sup>.

#### 4.10. [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co{P(O)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(Br)<sub>2</sub>W≡C-*p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] (7b)

Aus 0.41 g (0.67 mmol) **6** und 0.37 g (0.67 mmol) Na[(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co{P(O)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>] entsprechend der Vorschrift für **7a**. Das Produkt wird jedoch mit Diethylether eluiert. Die grüne Lösung wird bis auf wenige ml eingeeengt, wobei die Verbindung **7b** ausfällt. Ausbeute: 0.27 g (41% bez. auf Na[(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co{P(O)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>]) grünes Pulver. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) 1.28 (br t, <sup>3</sup>J(HCCH) 6.9 Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>); 2.90 (s, 3 H, *p*-CH<sub>3</sub>); 3.95–4.43 (m, 12 H, OCH<sub>2</sub>); 5.13 (s, 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 6.48, 7.27 (AA'BB', <sup>3</sup>J(HCCH) ca. 8 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (68 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) 325.2 (W≡C); 140.0 (C(1), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 139.2 (C(2,6), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 135.9 (C(4), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 125.2 (C(3,5) C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 89.4 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>);

63.1 (virt. t,  $^2J(\text{COP})$  10 Hz,  $\text{OCH}_2$ ); 62.1 ( $\text{OCH}_2$ ); 61.6 (d,  $^2J(\text{COP})$  9 Hz,  $\text{OCH}_2$ ); 19.9 ( $p\text{-CH}_3$ ); 16.1 ( $\text{CH}_3$ ).

4.11.  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_3(\text{BR})_2\text{W} \equiv \text{C}-p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4]$  (**7c**)

Aus 0.29 g (0.47 mmol) **6** und 0.30 g (0.47 mmol)  $\text{Na}[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_3]$  entsprechend der Vorschrift für **7a**. Das Produkt wird mit Dichlormethan eluiert. Ausbeute: 0.32 g (63% bez. auf  $\text{Na}[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_3]$ ) grünes Pulver. Gef.: C, 33.25; H, 5.15.  $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{CoO}_9\text{P}_3\text{W}$  (1066.28) ber.: C, 34.92; H, 5.11%.  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 1.13–1.49 (m, 36 H,  $\text{CH}_3$ ); 2.87 (s, 3 H,  $p\text{-CH}_3$ ); 4.97 (d,  $^3J(\text{HCCoP})$  0.3 Hz, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 4.68–5.15 (m, 6 H,  $\text{OCH}$ ); 6.46, 7.23 (AA'BB',  $^3J(\text{HCCH})$  ca. 8 Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).

4.12.  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2\}_3\text{WOBBr}_2]$  (**8**)

Die Verbindung **8** fällt als Nebenprodukt bei der Synthese des Carbinkomplexes **7a** an. Die Trennung dieser beiden Komplexe erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel. Nach Abtrennung des grünen Carbin-Komplexes **7a** (s. oben) kann der Oxo-Komplex **8** mit Dichlormethan eluiert werden. Durch Diffusionskristallisation aus Dichlormethan/Hexan gewinnt man Kristalle, die je nach Lichteinfall braun oder grün aussehen. Gef.: C, 16.38; H, 2.80; Br, 20.9.  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{CoO}_{10}\text{P}_3\text{W}$  (810.81) ber.: C, 16.30; H, 2.86; Br, 19.7%. IR (KBr): 1083sst, br  $\nu(\text{P}=\text{O})$ , 960sst  $\nu(\text{W}=\text{O})$ , 606st  $\delta(\text{P}=\text{O})$   $\text{cm}^{-1}$ .

4.13.  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2\}_3(\text{CO})_2\text{Mo} \equiv \text{C}-p\text{-Tol}_2\text{Pd}]$  (**9a**)

0.6 g (0.85 mmol) **1b** und 0.091 g (0.23 mmol)  $[\{\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_7)\text{Cl}\}_2]$  werden in 40 ml Toluol gelöst. Man erhitzt unter Rückfluß wobei die rote Lösung innerhalb von ca. 1–1,5 h eine fast schwarze Farbe annimmt. Das Ende der Reaktion wird IR-spektroskopisch am Verschwinden der  $\nu(\text{CO})$ -Banden des Edukt-Carbinkomplexes kontrolliert (nach ca. 15 h). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Hochvakuum wird der tiefrote Rückstand in wenig Dichlormethan aufgenommen und auf eine mit Hexan gefüllte Kieselgel-Chromatographiesäule aufgetragen. Mit Dichlormethan/Diethylether (85/15) werden zunächst eventuell noch vorhandene Eduktspuren als orangefarbene Bande eluiert. Das Produkt folgt in Form einer tiefroten Bande. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum erhält man ein rotes Pulver, das in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen wird. Man überschichtet mit Hexan und bewahrt die Lösung im Tiefkühlschrank auf. Nach 3–5 Tagen bilden sich tiefrote Kristalle, die mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute: 0.29 g (45%

bez. auf **1b**). Gef.: C, 32.79; H, 3.99.  $\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{O}_{22}\text{P}_6\text{Pd}$  (1518.93  $\text{g/mol}^{-1}$ ) ber.: C, 33.21; H, 3.98%.  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 2.27 (s, 6H,  $p\text{-CH}_3$ ), 3.59 (br s, 12 H,  $\text{OCH}_3$ ) 3.74–3.80 (m, 24 H  $\text{OCH}_3$ ), 5.08 (s, 10 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 6.94, 7.78 (AA'BB',  $^3J(\text{HCCH})$  8 Hz, 8 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). IR (KBr): 1943st, 1918st, 1808st, 1797st,sh  $\nu(\text{CO})$ , 1120sst  $\nu(\text{P}=\text{O})$   $\text{cm}^{-1}$ .

4.14.  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2\}_3(\text{CO})_2\text{W} \equiv \text{C}-p\text{-Tol}_2\text{Pd}]$  (**9b**)

1.1 g (1.38 mmol) **1a** und 0.14 g (0.36 mmol)  $[\{\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_7)\text{Cl}\}_2]$  werden entsprechend der Vorschrift für **9a** umgesetzt. Die Reaktion ist nach ca. 12 h beendet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der tiefrote, fast schwarze Rückstand in wenig Dichlormethan aufgenommen und mit Diethylether überschichtet. Innerhalb von zwei Tagen bei  $-30^\circ\text{C}$  bildet sich ein tiefrotes Kristallpulver, das abgetrennt, mit wenig Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Das so erhaltene Produkt enthält meist noch Spuren von ebenfalls entstandenem **10**. Analysenreines Produkt erhält man durch Aufnehmen des Rohproduktes in Dichlormethan und Überschichten mit Hexan. Nach 2–3 Tagen bei Raumtemperatur erhält man tiefrote Kristalle, die mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute: 0.68 g (58% bez. auf **1a**). Gef.: C, 29.88; H, 3.61.  $\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{Co}_2\text{W}_2\text{O}_{22}\text{P}_6\text{Pd}$  (1694.8) ber.: C, 29.77; H, 3.57%. MS (FAB):  $m/e$  1693.6 ( $M^+$ , 97%); 1581.7 ( $M^+ - 4\text{CO}$ , 75%); 489.0 (100%).  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 2.23 (s, 6H,  $p\text{-CH}_3$ ); 3.61 (br s, 12 H,  $\text{OCH}_3$ ); 3.73–3.79 (m, 24 H,  $\text{OCH}_3$ ); 5.09 (s, 10 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 6.92, 7.68 (AA'BB',  $^3J(\text{HCCH})$  8 Hz, 8 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 288.7 ( $\text{W}=\text{C}$ ); 208.3 ( $\text{CO}$ , (+  $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ )); 152.1 ( $\text{C}(1)$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 135.3 ( $\text{C}(4)$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 129.9 ( $\text{C}(2,6)$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 128.3 ( $\text{C}(3,5)$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 89.3 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 53.4 (m,  $\text{OCH}_3$ ); 22.3 ( $p\text{-CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 218 K):  $\delta$  (ppm) 115.5, 117.5 ( $\text{AB}_2$ ,  $^2J(\text{P}_A\text{P}_B)$  151 Hz). IR (KBr): 1924st, 1887st, 1787st, 1776st  $\nu(\text{CO})$ , 1110st  $\nu(\text{P}=\text{O})$ ; ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1934st, 1902st, 1780st  $\nu(\text{CO})$   $\text{cm}^{-1}$ .

4.15.  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2\}_3\text{Cl}_2\text{W} \equiv \text{C}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3]$  (**10**)

Durch Oxidation von **9b** mit  $[\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_7)\text{Cl}]_2$

0.29 g (0.17 mmol) **9b** und 0.18 g (0.46 mmol)  $[\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_7)\text{Cl}]_2$  werden in 25 ml Toluol gelöst. Die Lösung wird unter Rückfluß erhitzt, wobei sie sich durch ausgeschiedenes Palladium dunkel färbt. An der Kolbenwand bildet sich ein Palladium-Spiegel. Die Reaktion kann dünnschichtchromatographisch verfolgt



werden und ist nach 2.5 h beendet. Man läßt die Lösung erkalten und filtriert über eine kurze Säule mit Celite von ausgeschiedenem Palladium ab. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein grünes Pulver, das in wenig Dichlormethan aufgenommen wird. Man überschichtet mit Diethylether und bewahrt die Lösung bei  $-30^{\circ}\text{C}$  auf. Nach ein bis zwei Tagen bilden sich kleine, grüne Kristalle, die abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute: 0.12 g (45% bezogen auf **9b**).

#### Durch Oxidation von **9b** mit $\text{C}_2\text{Cl}_6$

0.53 g (0.31 mmol) **9b** und 0.17 g (0.72 mmol)  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  werden in 30 ml thf gelöst. Die Lösung wird 60 min unter Rückfluß erhitzt, wobei sie unter Abscheidung von Palladium tiefdunkel wird. Aufarbeitung wie bei a beschrieben. Ausbeute: 0.38 g (75% bez. auf **9b**). Gef.: C, 28.02; H, 3.82.  $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{CoCl}_2\text{O}_9\text{P}_3\text{W}$  (809.05) ber.; C, 28.21; H, 3.74%. MS (EI, 70 eV):  $m/e$  809.6 ( $M^+$ , 100%).  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  (ppm) 2.83 (s, 3H,  $p\text{-CH}_3$ ); 3.69 (d,  $^3J(\text{POCH})$  11.5 Hz, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ); 3.77 (virt. t,  $^3J(\text{POCH})$  11.4 Hz, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ); 3.81 (virt. t,  $^3J(\text{POCH})$  11.8 Hz, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ); 5.17 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 6.40 (H2,H6), 7.25 (H3,H5), (AA',BB',  $^3J(\text{HCCH})$  8 Hz, 4 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 318.6 (d,  $^3J(\text{POWC})$  4 Hz,  $\text{W}\equiv\text{C}$ ); 140.8 (C(4),  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 139.3 (C(2,6),  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 137.2 (C(1),  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 126.3 (C(3,5),  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 90.1 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 55.1 (m,  $\text{OCH}_3$ ); 53.8 (m,  $\text{OCH}_3$ ); 21.0 ( $p\text{-CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (81 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 223 K):  $\delta$  (ppm) 108.6 (t), 139.9 (d), ( $\text{AX}_2$ ,  $^2J(\text{P}_A\text{P}_X)$  146 Hz). IR (KBr): 1110st  $\nu(\text{P}=\text{O})$   $\text{cm}^{-1}$ . DTA/TG: Zers.  $235^{\circ}\text{C}$ . Die Zuordnung der Kohlenstoffatome und Protonen im  $p\text{-tol}$ -Substituenten erfolgte durch selektive Doppelresonanzexperimente und C–H-Korrelation.

#### Dank

W.K. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung NRW für finanzielle Unterstützung und der Firma Degussa, Hanau, für Edelmetallspenden.

#### Literatur und Noten

- [1] W. Kläui und H. Hamers, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) 287.
- [2] W. Kläui, H. Hamers, M. Pfeffer, A. de Cian und J. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 394 (1990) 213.
- [3] W. Kläui, H. Otto, W. Eberspach und E. Buchholz, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1922.
- [4] W. Kläui, W. Eberspach und P. Gütlich, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 3977.
- [5] Oxidationsreaktionen an Carbinkomplexen wurden in den letzten Jahren von verschiedenen Arbeitskreisen intensiv untersucht. Siehe z.B. [6–9].
- [6] A. Mayr und A. McDermott, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 548.
- [7] A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforschung*, 44b (1989) 1572 und die dort zitierte Literatur.
- [8] A.C. Filippou, E.O. Fischer und W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.*, 386 (1990) 333 und die dort zitierte Literatur.
- [9] A.C. Filippou, P. Hofmann, P. Kiprof, H.R. Schmidt und C. Wagner, *J. Organomet. Chem.*, 459 (1993) 233.
- [10] Einen Mechanismus für diesen Reaktionstyp schlagen F.G.A. Stone et al. vor: D.S. Gill, M. Green, K. Marsden, I. Moore, A.G. Orpen, F.G.A. Stone, I.D. Williams und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 1343.
- [11] H.G. Alt, H.E. Engelhardt, W. Kläui und A. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 331 (1987) 317.
- [12] W. Kläui, A. Müller, W. Eberspach, R. Boese und I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 164.
- [13] J.W. Faller und Yinong Ma, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 59.
- [14] C.J. Jones et al., Manuskript in Vorbereitung.
- [15] W. Kläui, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 661, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 627.
- [16] Diesen Strukturtyp hat man auch bei der isoelektronischen Verbindung  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-}m\text{-xyl}\}_2\text{Pd}]$  gefunden. P. Engel, PhD Thesis, Straßbourg, 1993.
- [17] T.V. Ashworth, M.J. Chetcuti, J.A.K. Howard, F.G.A. Stone, S.J. Wisbey und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 763.
- [18] E.O. Fischer, T.L. Lindner, G. Huttner, P. Friedrich, F.R. Kreißl und J.O. Besenhardt, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3397.
- [19] J.C. Jeffery, F.G.A. Stone und G.K. Williams, *Polyhedron*, 10 (1991) 215.
- [20] M.R. Churchill, J.W. Ziller, L. McCullough, S.F. Pedersen und R.R. Schrock, *Organometallics*, 2 (1983) 1046.
- [21] L.G. McCullough, Ph.D. Thesis, MIT (1984) zitiert in: J.S. Murdzek und R.R. Schrock, 'High oxidation state alkylidene complexes.' In: H. Fischer, P. Hoffmann, F.R. Kreißl, R.R. Schrock, U. Schubert und K. Weiss (Hrsg.), *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim, New York 1988.
- [22] J.C. Jeffery, J.A. McCleverty, M.D. Mortimer und M.D. Ward, *Polyhedron*, 13 (1994) 353.
- [23] W. Kläui, B. Lenders, B. Hessner und K. Evertz, *Organometallics*, 7 (1988) 1357.
- [24] W. Kläui, *Z. Naturforsch.*, 34b (1979) 1403.
- [25] E.O. Fischer und A. Maasböhl, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445 entsprechend der Vorschrift für  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5]$ .
- [26] M. Sakakibara, Y. Takahashi, S. Sakai und Y. Ishii, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1969) 396.