

μ -[BIS(η^5 -CYCLOPENTADIENYL)DIMETHYLSILYL]BIS(TRICARBONYLWOLFRAM), EIN ÜBER CYCLOPENTADIENYLLIGANDEN VERBRÜCKTES BIS(η^5 -CYCLOPENTADIENYLTRICARBONYLWOLFRAM)

WALTER ABRIEL

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover, Callinstrasse 9, D-3000 Hannover 1 (B.R.D.)

und JÜRGEN HECK*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, D-3550 Marburg 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 19. September 1985)

Summary

The reaction of $W(CO)_3(EtCN)_3$ with $(C_5H_5)_2Si(CH_3)_2$ leads to the Cp-bridged, binuclear hydrido complex $[W(CO)_3H]_2-\mu-[(\eta^5-C_5H_4)_2Si(CH_3)_2]$ as the main product, whereas only $[W(CO)_3]_2-\mu-[(\eta^5-C_5H_4)_2Si(CH_3)_2]$ (I) is formed as the minor product. Much better yields of I can be obtained in the reaction of $W(CO)_3(EtCN)_3$ with the lithium salt $Li_2[(C_5H_4)_2Si(CH_3)_2]$ and subsequent oxidation. As pointed out by X-ray structure analysis complex I has a *cis*-configuration with C_2 -symmetry due to the linked Cp ligands. In the chiral complex a topomerism can be proved by temperature-dependent NMR spectroscopy.

Zusammenfassung

Die Reaktion von $W(CO)_3(EtCN)_3$ mit $(C_5H_5)_2Si(CH_3)_2$ führt zum Cp-verbrückten, zweikernigen Hydridokomplex $[W(CO)_3H]_2-\mu-[(\eta^5-C_5H_4)_2Si(CH_3)_2]$ als Hauptprodukt, während $[W(CO)_3]_2-\mu-[(\eta^5-C_5H_4)_2Si(CH_3)_2]$ (I) nur als Nebenprodukt entsteht. Sehr viel bessere Ausbeuten an I erzielt man durch Umsetzung von $W(CO)_3(EtCN)_3$ mit dem Lithiumsalz $Li_2[(C_5H_4)_2Si(CH_3)_2]$ und anschließender Oxidation. Laut Röntgenstrukturanalyse besitzt Komplex I aufgrund der verknüpften Cp-Liganden eine *cis*-Konfiguration mit C_2 -Symmetrie. Durch temperaturabhängige NMR-Spektroskopie kann eine Topomerisierung im chiralen Komplex nachgewiesen werden.

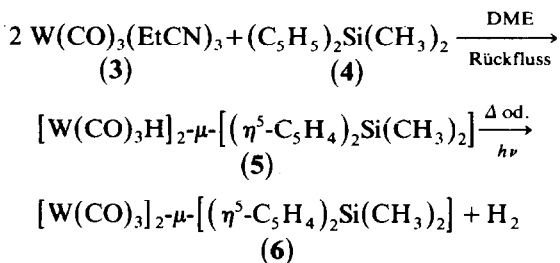
Grundlage für die überaus vielfältige Chemie von dimeren Cyclopentadienylcarbonylmetall $[M(CO)_x Cp]_2$ -Komplexen (1: M = Cr, Mo, W; x = 3; 2: M = Fe, Ru, Os; x = 2) bildet die leichte Spaltbarkeit ihrer Metall-Carbonyl- sowie

Metall–Metall-Bindung [1,2]. Doch die relativ freie Drehbarkeit der $[M(CO)_x Cp]$ -Reste um die Metall–Metall-Bindung sowie deren leichter Bindungsbruch schränken ihren Einsatz in stereoselektiven Synthesen ein. Gelingt dagegen die Verbrückung der Metallzentren in **1** oder **2** über die Cp-Liganden, deren Bindung zum Metall photochemisch wie thermisch stabil ist, so kann einerseits die Konfiguration in **1** und **2** fixiert werden, und bleibt andererseits eine mögliche reaktionsfördernde enge Nachbarschaft beider Metallzentren erhalten, selbst wenn diese nicht mehr direkt miteinander verbunden sind. An Beispielen aus der 8. Gruppe ($M = Fe$) [3] konnte eine solche Kooperativität bereits nachgewiesen werden [4]. Im Gegensatz zu **2** und dessen Cp-verbrückten Analoga sind für dimere Cyclopentadienylcarbonylmetall-Komplexe der 6. Gruppe neben der Metall–Metall-Einfachbindung jedoch auch Doppel- und Dreifachbindungen bekannt [1]. Daher hat das Fehlen ähnlich verbrückter Komplexe mit Metallen der 6. Gruppe uns veranlasst, für diese einen Syntheseweg zu suchen.

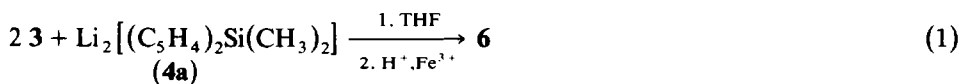
Ergebnisse und Diskussion

Die Verknüpfung zweier $[M(CO)_3 Cp]$ -Einheiten über ein Brückenatom mit $M = W$ ist zuerst durch Umsetzung von Tris(propionitril)tricarbonylwolfram (**3**) [5] mit Bis(cyclopentadienyl)dimethylsilan (**4**) [6] gelungen (Schema 1). Als Hauptprodukt entsteht in dieser Reaktion zunächst der zweikernige Hydridokomplex **5**, der durch Thermolyse oder Bestrahlung mit Sonnenlicht zu dem Zielkomplex **6** reagiert [7].

SCHEMA 1



Bessere Ausbeuten an **6** können durch Verwendung des Dilithiumsalzes **4a** statt **4** erzielt werden. Eine anschließende Oxidation in essigsaurer Fe^{III} -Sulfatlösung führt zu **6** (Gl. 1).



Nach der Röntgenstrukturanalyse besitzt **6** eine molekulare C_2 -Symmetrie mit einer *gauche*-Konformation (Fig. 1). Mit Ausnahme des C(11)–Si–C(11)-Winkels sind die geometrischen Parameter in **6** mit **1** ($M = W$) vergleichbar (Tab. 1) [8]. Die Verbrückung an den Cp-Liganden bewirkt keine wesentliche Verkürzung der W–W-Einfachbindung, und der C(11)–Si–C(11)-Winkel ist gegenüber dem idealen Tetraederwinkel nur um etwa 3° aufgeweitet. Die *gauche*-Konformation in **6** hat zur Folge, dass die C(1)-Atome mit den W-Atomen nahezu eine Ebene aufspannen. Allerdings beträgt der Abstand von C(1) zum zweiten W-Atom 316.1 pm, so dass eine CO-Brückenfunktion ausgeschlossen werden kann. Die Carbonylgruppen 2 und

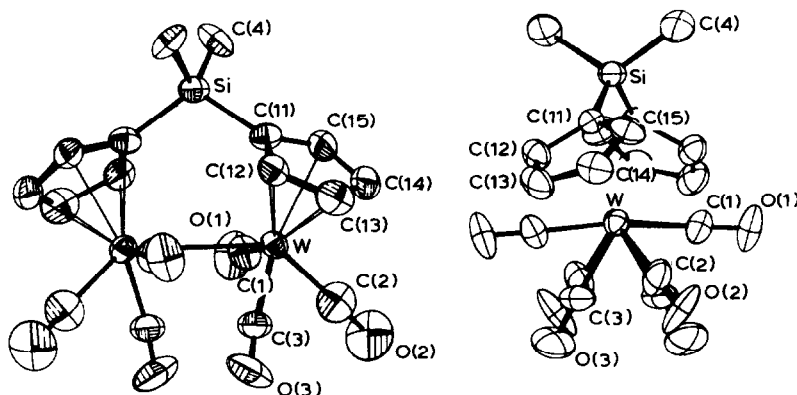


Fig. 1. Struktur von $[\text{W}(\text{CO})_3]_2-\mu-[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$ im Kristall (ORTEP-Zeichnung, Schwingungselipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Raumgruppe $C2/c$, $Z = 4$, a 13.3704(9), b 10.2074(6), c 15.4686(13) Å, β 112.429(4)°. R_w 0.038 (mit $w = 1.0/\sigma^2(F)$) für 2187 unabhängige Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$; Siemens AED2, Mo- K_α -Strahlung). Wichtige Bindungslängen und -winkel in Tab. 1. Maximale Abweichung der C-Atome aus den Cp-Ringen von "besten Ebenen" 0.009 Å. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51676, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

3 stehen fast ekliptisch zu den CO-Gruppen 3 und 2 der zweiten $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ -Einheit (s. Projektion Fig. 1).

Von den aufgrund der C_2 -Symmetrie zu erwartenden sechs $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum sind für toluolische Lösungen von **6** fünf aufgelöst, während Messungen an CH_2Cl_2 -Lösungen von **6** nur drei Banden ergeben. Eine vierte ist als Schulter zu erkennen (Tab. 2). In auffälliger Weise ähnelt die Bandenlage und -charakteristik der CO-Streckschwingung von **6** in CH_2Cl_2 dem $\nu(\text{CO})$ -Bereich des unverbrückten Komplexes **1** ($M = \text{Mo}$), sofern dieser in sehr polaren Solvenzien vermessen wird (vergl. Tab. 2) [9]. Diese Ähnlichkeit deutet auf eine strukturelle Verwandtschaft zwischen **6** und **1** ($M = \text{Mo}$) hin und erhärtet die Annahme, dass **1** in Lösungsmitteln

TABELLE 1

WICHTIGE ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (°) IN $[\text{W}(\text{CO})_3]_2-\mu-[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$ (**6**)

W-W	319.6(1)	W-C(11)	237.3(8)	W-C(1)-O(1)	173.00(.99)
		W-C(12)	236.9(8)	W-C(2)-O(2)	177.76(.93)
W-C(1)	195.9(6)	W-C(13)	237.5(9)	W-C(3)-O(3)	173.08(1.09)
W-C(2)	200.0(13)	W-C(14)	237.7(11)	W-W-C(1)	71.08(.33)
W-C(3)	198.7(10)	W-C(15)	236.9(10)	W-W-C(2)	129.42(.35)
		Mittel	237.3	W-W-C(3)	76.45(.35)
C(11)-C(12)	143.9(10)				
C(12)-C(13)	142.7(17)	Si-C(4)	186.8(9)	C(4)-Si-C(4)	113.51(.45)
C(13)-C(14)	148.1(15)	Si-C(11)	188.4(9)	C(11)-Si-C(11)	112.61(.39)
C(14)-C(15)	141.7(14)				
C(15)-C(11)	145.9(14)	C(1)-O(1)	116.5(8)		
Mittel	144.5	C(2)-O(2)	112.4(18)		
		C(3)-O(3)	114.2(12)		

TABELLE 2

Spektroskopische Daten von $[\text{W}(\text{CO})_3\text{H}]_2\mu\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$ (5), $[\text{W}(\text{CO})_3]_2\mu\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$ (6) und $[\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$ (1) (M = Mo)

Verbindung	IR, $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$, δ (ppm) ^d			$^{13}\text{C-NMR}$, δ (ppm) ^d		
		Cp	Si(CH ₃) ₂	H	CO	Cp	Si(CH ₃) ₂
1 (M = Mo)	2003sst ^a						
	1906sst(br)	1949sst					
5	2022sst ^b	1930sst	0.15 (s, 3H)	-7.43 ¹ J(W-H) 36.6 Hz	216.77	96.14 ^e 93.42 93.02	-0.74
			4.75 (t, 2H) 4.65 (t, 2H)				
6	2015sst ^b	1961sst	0.27 (s, 3H)	-	221.04	101.46	-1.41
	1914sst	1896sst			216.88	98.73 ^e	
	1878m				212.90	91.79	
	2015sst ^c	1960sst			90.30	90.30	
	1909sst(br) 1875sch					90.06	

^a In DMSO, siehe Lit. 9. ^b In Toluol. ^c In CH₂Cl₂. ^d In Toluol-d₈, gemessen gegen das Methylsignal vom Lösungsmittel δ 2.04 rel. TMS. ^e Brückenkopf-C-atom.

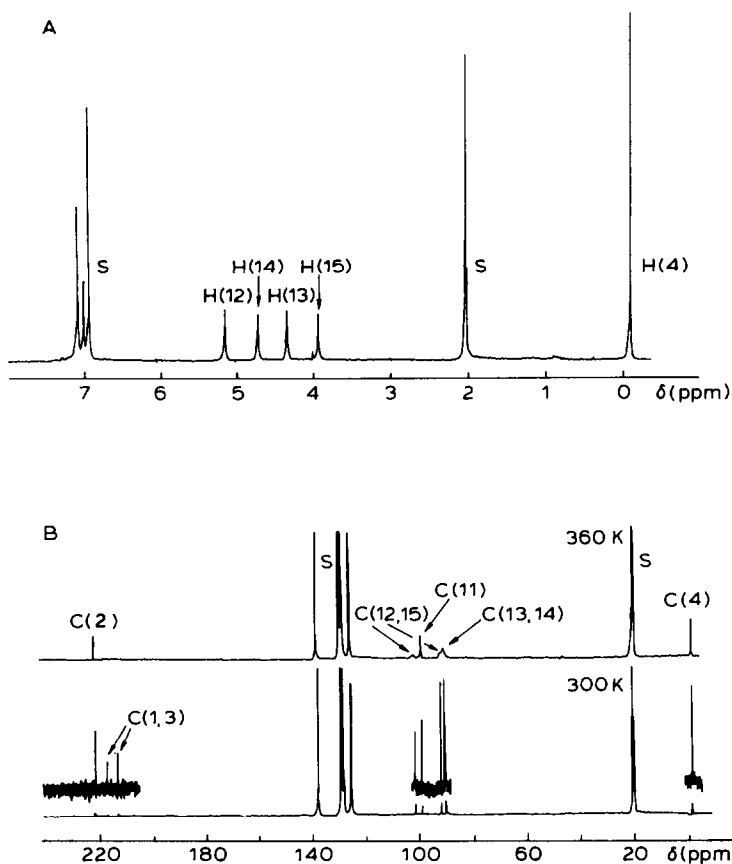


Fig. 2. 400 MHz- ^1H -NMR-Spektren (A) (Toluol- d_8 , T 245 K) und 100 MHz- ^{13}C -NMR-Spektren (B) (Toluol- d_8).

hoher Dielektrizitätskonstante ($\epsilon > 46.7$) ebenso wie **6** eine *gauche*-Konformation einnimmt [9].

Wegen der C_2 -Symmetrie in **6** werden die vier Protonen eines Cp-Liganden magnetisch inäquivalent und liefern in ^1H -NMR-Spektren vier klar separierte Resonanzsignale (Fig. 2) [10]. Beim Versuch, diese Signale mittels selektiver Entkopplung zuzuordnen, konnten wir eine paarweise Sättigungsübertragung von H(12) auf H(15) sowie H(13) auf H(14) und umgekehrt beobachten [11], die auf einen dynamischen Vorgang im Molekül hinweist.

Eine Erhöhung der Temperatur in ^1H -NMR-Experimenten führt dann auch zur Koaleszenz der Resonanzsignale von H(12) und H(15) wie auch H(13) und H(14). Eine Abschätzung der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger für **6** am Koaleszenzpunkt von H(13) und H(14) [12] (T_c 340 K) liefert überraschend den gleichen Betrag, der auch für die *anti-gauche*-Umwandlung des unverbrückten Komplexes $[\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$ (**1**, $\text{M} = \text{W}$) berechnet wird: ΔG^\ddagger (**6**) 67.8 kJ mol^{-1} , ΔG^\ddagger (**1**, $\text{M} = \text{W}$) 67.7 kJ mol^{-1} [8].

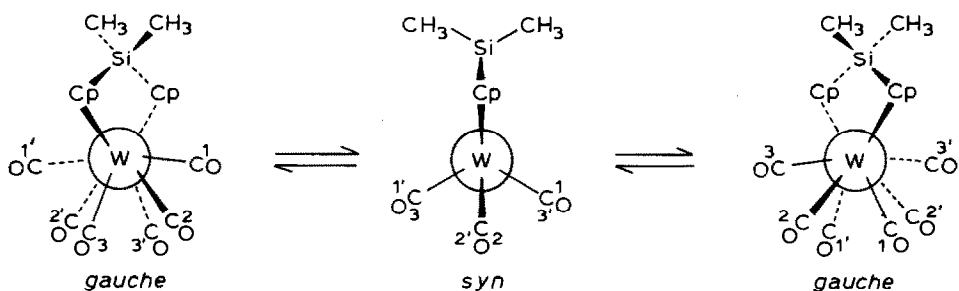
Untersuchungen an den Stammkomplexen $[\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$ (**1**) weisen auf ein Gleichgewicht zwischen dem dimeren Komplex **1** und den radikalischen Einkern-

komplexen **1a** hin (Gl. 2) [1c,13,14], so dass eine Äquilibrierung der Cp-Protonen in **6** aufgrund der Homolyse der W–W-Bindung denkbar wäre. Die Spaltung der



Metall–Metall-Bindung hätte bereits wegen der dann auftretenden freien Rotation der $\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}$ -Einheit um die C(11)–Si-Bindung eine rasche Topomerisierung von H(12) und H(15) sowie H(13) und H(14) zur Folge. Zusätzlich wäre aber auch eine lokale C_{3v} -Symmetrie des $\text{W}(\text{CO})_3$ -Restes zu erwarten. Verbunden mit einer leichten Drehbarkeit der W–Cp-Bindung müsste der Austausch der drei CO-Gruppen einer $\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}$ -Einheit in **6** erfolgen. Temperaturabhängige ^{13}C -NMR-Messungen zeigen dagegen die Äquilibrierung nur zweier Carbonyl-C-atome. Das Resonanzsignal der dritten Carbonylgruppe bleibt dagegen unverändert.

Diese Befunde stehen mit einer Librationsschwingung als Mechanismus der Topomerisierung in Einklang, die **6** in sein Enantiomeres umwandelt. Dazu muss **6** im Übergangszustand eine *syn*-Konformation einnehmen, in der die CO-Liganden der zwei $\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}$ -Einheiten ekliptisch stehen.



Ohne Änderung weiterer geometrischer Parameter müsste sich der Abstand der ekliptisch stehenden Sauerstoffatome O(1) und O(3') bzw. O(3) und O(1') auf etwa 150 pm verringern. Dieser Wert entspricht aber dem Van der Waals-Radius nur eines Carbonylsauerstoffatoms [15], so dass eine massive sterische Hinderung durch die CO-Gruppen eintritt, die hauptsächlich für die Höhe der Energiebarriere verantwortlich sein sollte. Die Übereinstimmung der geometrischen Parameter und die identischen ΔG^\ddagger -Werte für **6** und **1** ($\text{M} = \text{W}$) legen nahe, dass die Aktivierungsbarriere der Molekülbewegung um die W–W-Achse sowohl im verbrückten als auch im unverbrückten Komplex im wesentlichen durch die sterische Hinderung der ekliptisch stehenden CO-Liganden in der *syn*-Konformation hervorgerufen wird (vergl. [8]).

Ausblick

Im Gegensatz zu den $[\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ -Komplexen vom Fulvalentyp, deren Cp-Liganden direkt verknüpft sind, und deren Metall–Metall-Bindung aufgrund sterischer Effekte gegenüber **1** und **6** stark verlängert ist [16], besteht in **6** und damit auch in analogen Cr- und Mo-Komplexen [17] zumindest die geometrische Voraussetzung zur Bildung von Metall–Metall-Mehrfachbindungen. Mit dem Erhalt der W–W-Bindung und somit der *cis*-Konfiguration während der Topomerisierung ist eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz von **6** in stereoselektiven Synthesen gegeben.

Experimenteller Teil

Wenn nicht anders beschrieben, wurden alle Arbeiten unter H_2O -Ausschluss und N_2 -Schutzgasatmosphäre durchgeführt. THF, DME wurden über K, Toluol und Diglyme über Na und CH_2Cl_2 über P_4O_{10} durch mehrtägiges Kochen am Rückfluss unter N_2 -Atmosphäre absoluiert. Die NMR-Untersuchungen erfolgten am WH 400 (Fa. Bruker) und die IR-Messungen in KBr-Küvetten am Perkin-Elmer 457 IR-Spektrophotometer. Die C,H-Analysen wurden von der analytischen Abteilung im Hause durchgeführt.

A. Umsetzung von $W(CO)_3(EtCN)_3$ (**3**) mit $(C_5H_5)_2Si(CH_3)_2$ (**4**)

8.28 g (19.12 mmol) **3** werden in 250 ml DME am Rückfluss erhitzt, und unter Rühren wird über 4 h eine Lösung von 1.8 g (9.6 mmol) **4** in 50 ml DME zugetropft. Nach 40 h erhält man eine dunkelrote Lösung. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen, engt zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in CH_2Cl_2 auf und filtriert die tiefrote Lösung über eine kurze Chromatographiesäule (\varnothing 30 mm, l 25 cm, $Al_2O_3/5\%$ H_2O). Das Filtrat wird bis zum Ausfallen tiefroter Kristalle eingengt, mit der gleichen Volumenmenge Hexan überschichtet und 3 d im Tiefkühlschrank ($-30^\circ C$) aufbewahrt. Die tiefroten Kristalle werden isoliert, $2 \times$ mit Hexan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Die luft- und feuchtigkeitsstabilen Kristalle zeigen bis T $230^\circ C$ keine Zersetzung. Ausbeute **6**: 980 mg (14.2%). Gef.: C, 30.10; H, 2.01. $C_{18}H_{14}O_6SiW$ ber.: C, 29.94; H, 1.96%.

B. Isolierung von $[W(CO)_3H]_2-\mu-[(\eta^5-C_5H_4)_2Si(CH_3)_2]$ (**5**)

Die Mutterlauge von **6** wird zur Trockne eingengt, mit Hexan extrahiert, und der Extrakt 3 d im Tiefkühlschrank belassen. Man filtriert und wäscht den Frittenrückstand zweimal mit wenig, vorgekühltem ($-70^\circ C$) Hexan und trocknet am Hochvakuum. Ausbeute: 2.2 g (31.8%) (blassrosa Flitter, Zers. $68^\circ C$). Gef.: C, 29.95; H, 2.31. $C_{18}H_{16}O_6SiW$ ber.: C, 29.85; H, 2.23%.

C. Reaktion von **3** mit $Li_2[(C_5H_4)_2Si(CH_3)_2]$ (**4a**)

9.86 g (22.4 mmol) **3** und 2.21 g (11.2 mmol) **4a** werden in 200 ml THF am Rückfluss 30 min gerührt (vergl. Lit. 19). Die gelbbraune Reaktionslösung wird im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit, und der zähflüssige Rückstand in 100 ml Diglyme aufgenommen. Nach kurzzeitigem Rühren entsteht ein hellgelber Niederschlag vom Li-Salz des Dianions **6**²⁻. Zu der Suspension werden langsam 120 ml einer wässrigen essigsäuren, 0.13 molaren Fe^{III} -Sulfatlösung getropft (vergl. Lit. 20). Der rote, mikrokristalline Niederschlag wird isoliert, am Hochvakuum getrocknet und wie unter (A) aufgearbeitet. Ausbeute **6**: 3.44 g (42.6%).

Literatur

- (a) R. Davis und L.A.P. Kane-Maguire in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), Comprehensive Organometallic Chemistry, Bd. 3, Pergamon Press, New York, 1982, S. 953ff, 1149ff, 1321ff; (b) S.R. Finimore, S.A.R. Knox und G.E. Taylor, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1982) 1783; (c) D.M. Curtis, N.A. Fotinos, L. Messerle und A.P. Sattelberger, Inorg. Chem., 22 (1983) 1559.
- W.P. Fehlhammer und H. Stolzenberg in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), Comprehensive Organometallic Chemistry, Bd. 4, Pergamon Press, New York, 1982, S. 513ff; M.A. Bennett, M.I. Bruce und T.W. Matheson, S. 821ff; R.D. Adams und J.P. Selegue, S. 968ff.

- 3 In dieser Arbeit wird die Bezeichnung der Gruppe im Periodensystem im Einklang mit den neuen Vorschlägen der IUPAC und ACS vorgenommen. Dadurch entfällt die a- und b-Bezeichnung der Gruppen: die Alkali- und Erdalkalimetalle erhalten die Notation 1 und 2 anstatt wie früher Ia und IIa. Die Elemente des *d*-Blocks werden von 3 bis 12 und die des *p*-Blocks von 13 bis 18 durchnummeriert.
- 4 (a) J. Weaver und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1439; (b) P.A. Wegner, V.A. Uski, R.P. Kiester, S. Dabestani und V.W. Day, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4846; (c) M.E. Wright, T.M. Mezza, G.O. Nelson, N.R. Armstrong, V.W. Day und M.R. Thompson, *Organometallics*, 2 (1983) 1711 (dort weitere Literaturzitate).
- 5 G.J. Kubas, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 692.
- 6 N. Klouras und H. Köpf, *Monatsh. Chem.*, 112 (1981) 887.
- 7 Die Bestrahlung einer NMR-Probe von **5** (Lösungsmittel Toluol-*d*₈) mit Sonnenlicht liefert nach 10 h **6** in etwa 70%iger Ausbeute.
- 8 R.D. Adams, D.M. Collins und F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1086.
- 9 R.D. Adams und F.A. Cotton, *Inorg. Chim. Acta*, 7 (1973) 153.
- 10 Aufgrund der Verdrillung der Cp-Liganden (s. Fig. 1, Projektion) unterscheiden sich in **6** die Abstände von C(4) zu C(12) des einen und zu C(15) des anderen Cp-Liganden (C(4)–C(12): 351, C(4)–C(15): 339 pm). Damit ermöglicht ein ¹H-NOE-Experiment bei *T* = 245 K die Differenzierung zwischen H(12) und H(15). Die weitere Zuordnung erfolgt mittels selektiver Entkopplung.
- 11 S. Forsén und R.A. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 2892; F.A.L. Anet und A.J.R. Bourn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 760.
- 12 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. verbesserte Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1983, S. 229.
- 13 (a) H.J. Keller, *Z. Naturforsch. B*, 23 (1968) 133; (b) T. Madach und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1301; *ibid.*, 34 (1979) 573.
- 14 Die radikalischen Einkernkomplexe konnten ESR-spektroskopisch jedoch nur für *M* = Cr nachgewiesen werden [13].
- 15 (a) A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 441; (b) Der kürzeste intermolekulare O–O-Abstand in Cr(CO)₆ beträgt 327 pm: A. Whitaker und J.W. Jeffery, *Acta Cryst.*, 23 (1967) 977.
- 16 K.P.C. Vollhardt und T.W. Weidman, *Organometallics*, 3 (1984) 82; H.B. Abrahamson und M.J. Heeg, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 2281.
- 17 Die zu **6** analoge Mo-Verbindung lässt sich auf den für **6** beschriebenen Wegen nicht rein darstellen (vergl. auch Lit. 3b). Inzwischen konnten wir die Synthese derart modifizieren, dass wir auch den Mo-Komplex in entsprechender Reinheit isolieren können [18]. Spektroskopische Daten für den zu **6** analogen Mo-Komplex: IR (Toluol) $\nu(\text{CO})$ (cm⁻¹): 2019sst, 1964sst, 1922st, 1903st, 1866m; ¹H-NMR (Toluol-*d*₈, *T* 300 K) δ (ppm, rel. TMS): 5.23 (br, 1H), 4.86 (br, 1H), 4.75 (br, 1H), 4.21 (br, 1H) für die Cp-Protonen und 0.01 (s, 3H) für die Si(CH₃)₂-Gruppe.
- 18 J. Heck und H. Mellinghoff, Publikation in Arbeit.
- 19 U. Behrens und F. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 179.
- 20 R. Birdwhistell, P. Hackett und A.R. Manning, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) 239.