

Molybdän- und Wolfram-dicarbonyl-carbin-Komplexe stabilisiert durch dreizählige Sauerstoff-Liganden

Wolfgang Kläui* und Harry Hamers

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Templergraben 55, D-5100 Aachen (B.R.D.)

(Eingegangen den 6. November 1987)

Abstract

The reaction of *trans*-Br(CO)₄MCR' (M = Mo, W; R' = C₆H₅, *p*-CH₃C₆H₄) with the sodium salts NaL_R = Na[(C₅H₅)Co{P(O)R₂}₃] (R = OCH₃, *O*-*i*-C₃H₇) gives the neutral carbyne complexes [L_RM(CO)₂CR']. The anions L_R⁻ act as tris-chelating oxygen ligands and replace the bromide and two carbon monoxide ligands in this reaction. The carbyne complexes [L_RM(CO)₂CR'] react with Co₂(CO)₈ to yield clusters of the type [L_RM(CO)₂(μ₃-CR')Co₂(CO)₆]. Structures of the compounds analogous to those of [(C₅H₅)M(CO)₂CR'] and [(C₅H₅)M(CO)₂(μ₃-CR')Co₂(CO)₆] are proposed on the basis of mass spectra, IR, ¹H NMR, and ¹³C NMR spectra, and elemental analyses.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von *trans*-Br(CO)₄MCR' (M = Mo, W; R' = C₆H₅, *p*-CH₃C₆H₄) mit den Natriumsalzen der als dreizählige Sauerstoff-Liganden fungierenden Komplexe L_R⁻ = [(C₅H₅)Co{P(O)R₂}₃]⁻ (R = OCH₃, *O*-*i*-C₃H₇) führt unter Substitution des Bromid-Liganden und zwei CO-Liganden zu neutralen Carbin-Komplexen der Zusammensetzung [L_RM(CO)₂CR']. Mit Co₂(CO)₈ reagieren diese zu Clustern des Typs [L_RM(CO)₂(μ₃-CR')Co₂(CO)₆]. Die Elementaranalysen zusammen mit den IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren belegen, dass die Strukturen der Verbindungen analog zu denen von [(C₅H₅)M(CO)₂CR'] bzw. [(C₅H₅)M(CO)₂(μ₃-CR')Co₂(CO)₆] sind.

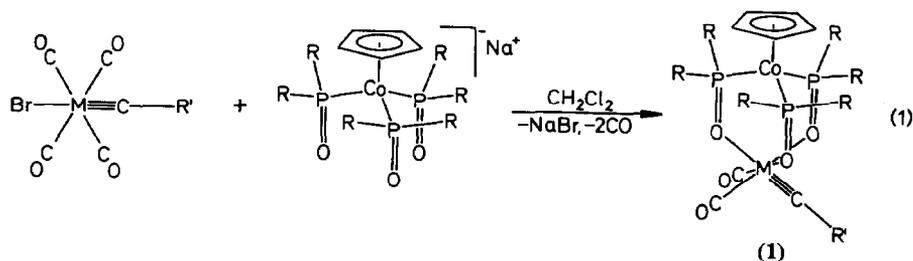
Einleitung

Metallorganische Komplexe des Typs [(C₅H₅)Co{P(O)R₂}₃]⁻ (im weiteren abgekürzt als L_R⁻, der Index R zeigt die Substituenten an den Phosphoratomen an) sind in der Lage, als dreizählige Sauerstoff-Liganden eine Vielzahl von

Übergangsmetallionen in mittleren und hohen Oxidationsstufen sowie Hauptgruppenmetallionen zu komplexieren. Darüber hinaus bilden sie mit einer Reihe von metallorganischen Fragmenten, von denen man bisher nicht wusste, dass sie durch Sauerstoff-Liganden stabilisiert werden können, isolierbare Verbindungen [1]. Das ist ein bemerkenswerter Aspekt in Anbetracht der Tatsache, dass solche dreizählige Sauerstoff-Liganden ligandenfeld-spektroskopisch zwischen Wasser und Fluorid eingeordnet werden müssen, d.h. ähnliche elektronische Eigenschaften aufweisen wie Oxid-Liganden. Andere Sauerstoff-Liganden mit vergleichbaren elektronischen Eigenschaften sind die Polyoxometallate, von denen Klemperer und Finke in jüngster Zeit gezeigt haben, dass sie als Modelle für Metalloxid-Oberflächen dienen und wie die hier besprochenen dreizähligen Sauerstoff-Liganden metallorganische Fragmente komplexieren können [2]. Wir haben daher nach weiteren Typen von metallorganischen Komplexen gesucht, die nach den schon bekannten Beispielen von Metall-Carbonyl-, -Olefin-, -Alkyl- und -Hydrid-Fragmenten, stabilisiert durch L_R^- , in diesem Zusammenhang noch von besonderem Interesse sind: Metall-Carben- und -Carbin-Komplexe mit dreizähligen Sauerstoff-Liganden des Typs L_R^- . Wir berichten hier erstmals über die Synthese und einige Reaktionen von Molybdän- und Wolfram-Carbin-Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[L_R M(CO)_2 CR']$.

Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung von $trans\text{-Br}(\text{CO})_4\text{MCR}'$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $R' = \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) mit den Natriumsalzen $\text{Na}L_R = \text{Na}[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})\text{R}_2\}_3]$ ($R = \text{OCH}_3, \text{O-}i\text{-C}_3\text{H}_7$) in Methylenchlorid bei 25°C im Molverhältnis 1/1 führt unter Substitution des Bromid-Liganden und zweier CO-Liganden zu den neutralen Carbin-Komplexen (1a–e) mit der allgemeinen Zusammensetzung $[L_R M(\text{CO})_2 CR']$.

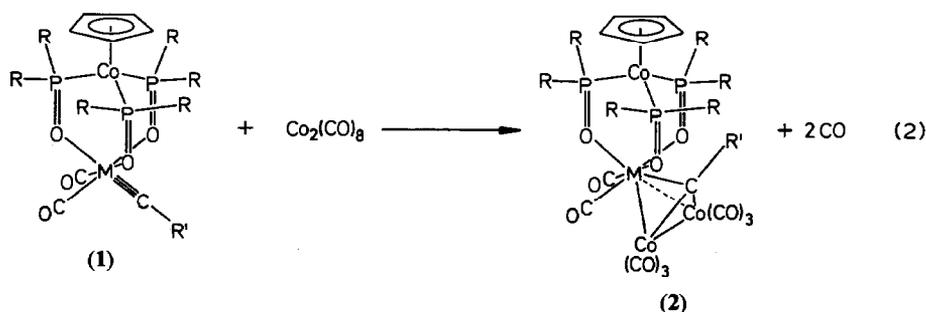


	M	R	R'
1a	W	OCH ₃	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄
1b	Mo	OCH ₃	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄
1c	W	OCH ₃	C ₆ H ₅
1d	W	O- <i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄
1e	W	O- <i>i</i> -C ₃ H ₇	C ₆ H ₅

Die Komplexe 1a–e lassen sich in Form grosser orangeroter Kristalle isolieren. Sie haben eine für die Aufnahme von Massenspektren ausreichende Flüchtigkeit und sind gut löslich in Methylenchlorid und Aceton sowie etwas löslich in Ether. Die Carbin-Komplexe des Liganden $L_{\text{O-}i\text{-Pr}}^-$ sind auch ein wenig löslich in Hexan.

Die Verbindungen sind alle sowohl im festen Zustand als auch in Lösung bei Raumtemperatur längere Zeit luftstabil.

Die Carbin-Komplexe **1a**, **1b**, **1d** und **1e** reagieren bei Raumtemperatur in Lösungsmitteln wie Ether, Hexan oder Methylenchlorid mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ im Molverhältnis 1/1 innerhalb von etwa 24 h zu Clustern des Typs $[\text{L}_R\text{M}(\text{CO})_2(\mu_3\text{-CR}')\text{Co}_2(\text{CO})_6]$.



	M	R	R'
2a	W	OCH ₃	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄
2b	Mo	OCH ₃	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄
2d	W	O- <i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄
2e	W	O- <i>i</i> -C ₃ H ₇	C ₆ H ₅

Die schwarzgrünen Cluster **2a**, **2b**, **2d** und **2e** haben ganz ähnliche Löslichkeiten wie die Carbin-Komplexe **1a–e**. Sie sind unter Stickstoff bei Raumtemperatur stabil, aber ziemlich lichtempfindlich.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Die IR-Spektren der Carbin-Komplexe **1a–e** zeigen unverändert das typische Bandenmuster der Tripodliganden L_R^- , das man auch bei den Natriumsalzen NaL_R beobachtet. Lediglich die $\nu(\text{P}=\text{O})$ -Bande ist in den Carbin-Komplexen **1a–e** im Vergleich zu NaL_R jeweils um etwa 50 cm^{-1} langwellig verschoben. Daneben treten im Bereich $1800\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ die zu erwartenden zwei $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen auf.

Beim Vergleich der Daten in Tabelle 1 fällt auf, dass die Komplexe der Liganden L_R^- (**1a–e**) viel niedrigere $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen aufweisen als die Verbindungen mit anderen $6e^-$ -Liganden. In der Reihenfolge $\text{C}_5\text{H}_5^- > \text{C}_5\text{Me}_5^- \approx \text{B}(\text{pz})_4^- \approx \text{HB}(\text{pz})_3^- \gg \text{L}_{\text{OMe}}^- > \text{L}_{\text{O-}i\text{-Pr}}^-$ sinken die $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen bei den Verbindungen des Typs $[(6e^-\text{-Ligand})\text{M}(\text{CO})_2\text{CR}']$ um 25–50 Wellenzahlen.

Die IR-Spektren der Cluster **2a**, **2b**, **2d** und **2e** zeigen sieben $\nu(\text{CO})$ -Banden. Die zwei Banden um 1828 und 1898 cm^{-1} ordnen wir der $\text{W}(\text{CO})_2$ -Einheit, die übrigen fünf Banden der $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Einheit zu. Der Vergleich der Daten aus Tabelle 2 zeigt wie zu erwarten, dass die $6e^-$ -Liganden einen starken Einfluss auf die Bandenlage der Wolfram-CO-Liganden haben, während die Cobalt-Carbonyl-Banden davon nur wenig beeinflusst werden. Weiterhin fällt auf, dass bei dem Cyclopentadienyl-Komplex einige zusätzliche IR-Banden, insgesamt zehn Banden, beobachtet werden. Stone et al. führen die zusätzlichen Banden auf Isomere, möglicherweise Rotationsisomere in Lösung zurück [3]. Wir beobachten in den IR-Spektren der

Tabelle 1

$\nu(\text{CO})$ -Frequenzen (cm^{-1}) der Komplexe $[\text{L}_R\text{M}(\text{CO})_2\text{CR}']$ (**1a–e**) und von vergleichbaren Verbindungen des Typs $[(6e^- \text{-Ligand})\text{M}(\text{CO})_2\text{CR}']$

6e ⁻ -Ligand	M	R'	$\nu(\text{CO})^a$	$\nu(\text{CO})^b$	Ref.
C ₅ H ₅ ⁻	W	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	1990, 1919	1982, 1902	4
C ₅ Me ₅ ⁻	W	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	1981, 1910		5
B(pz) ₄ ⁻	W	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	1986, 1903		6
HB(pz) ₃ ⁻	W	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	1986, 1903		6
HB(pz) ₃ ⁻	Mo	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	1998, 1921		7
L _{OMe} ⁻ (1a)	W	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄		1961, 1859	
L _{OMe} ⁻ (1b)	Mo	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄		1977, 1881	
L _{OMe} ⁻ (1c)	W	C ₆ H ₅		1963, 1862	
L _{O-i-Pr} ⁻ (1d)	W	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	1968, 1874	1955, 1853	
L _{O-i-Pr} ⁻ (1e)	W	C ₆ H ₅	1970, 1875	1958, 1855	

^a In Hexan. ^b In Methylenchlorid.

Komplexe **2** auch zehn $\nu(\text{CO})$ -Banden, allerdings nur bei Lösungen, die einige Zeit an Licht gestanden haben.

¹H-NMR-Spektren

In den ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **1a–e**, **2a**, **2b**, **2d** und **2e** beobachtet man ausser den Signalen der Phenyl- bzw. *p*-Tolylcarbin-Gruppe die Signale der Liganden L_R. Durch die Koordination an das Fragment M(CO)₂CR' bzw. an die Cluster-Einheit M(CO)₂(μ₃-CR')Co₂(CO)₆ verlieren die Liganden L_R aber ihre lokale C_{3v}-Symmetrie. Durch die Erniedrigung auf C_s-Symmetrie treten, wie in Fig. 1 erklärt, die Signale der sechs Substituenten R in drei Gruppen auf. In Fig. 2 ist dieses anhand der Signale der Substituenten R = OCH₃ in der Verbindung **2a** illustriert. Die beobachteten Multipletts ergeben sich wegen den relativ grossen

Tabelle 2

$\nu(\text{CO})$ -Frequenzen (cm^{-1}) der Komplexe $[\text{L}_R\text{M}(\text{CO})_2(\mu_3\text{-CR}')\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ (**2a**, **2b**, **2d** und **2e**) und von vergleichbaren Verbindungen des Typs $[(6e^- \text{-Ligand})\text{M}(\text{CO})_2(\mu_3\text{-CR}')\text{Co}_2(\text{CO})_6]$

6e ⁻ -Ligand	M	R'	$\nu(\text{CO})^a$	Ref.
C ₅ H ₅ ⁻	W	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	2099, 2067, 2038, 2029, 2016, 2003, 1995, 1941, 1917, 1873	3
C ₅ H ₅ ⁻	Mo	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	2083, 2073, 2043, 2033, 2020, 2006, 1997, 1937, 1890	8
C ₅ Me ₅ ⁻	W	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	2077, 2066, 2037, 2027, 2010, 2000, 1965, 1939, 1859	5
B(pz) ₄ ⁻	W	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	2078, 2036, 2024, 2014, 1995, 1967, 1856	9
HB(pz) ₃ ⁻	W	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	2077, 2036, 2023, 2013, 1995, 1967, 1856	9
L _{OMe} ⁻ (2a)	W	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	2075, 2034, 2018, 2002, 1987 ^c , 1900, 1828 ^b	
L _{OMe} ⁻ (2b)	Mo	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	2079, 2039, 2022, 2010, 1995, 1909, 1847 ^b	
L _{O-i-Pr} ⁻ (2d)	W	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	2077, 2036, 2022, 2002, 1982, 1897, 1827	
L _{O-i-Pr} ⁻ (2e)	W	C ₆ H ₅	2077, 2036, 2022, 2003, 1992, 1898, 1828	

^a In Hexan oder Cyclohexan, soweit nicht anders angegeben. ^b In Ether. ^c Unsicher, partiell durch eine Lösungsmittelbande verdeckt.

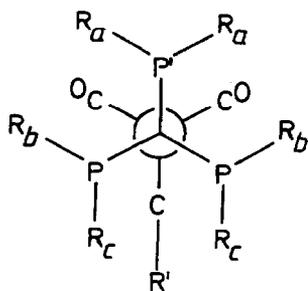


Fig. 1. Ausschnitt aus den schematischen Strukturen der Komplexe 1 und 2 (Newman-Projektion entlang der C_5H_5-Co-W -Achse). Die drei anisochronen Gruppen von Substituenten sind mit R_a , R_b , und R_c gekennzeichnet.

Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstanten $^2J(PP)$ ("virtuelle" Multipletts), wie die berechneten Spektren beweisen.

Beim Vergleich der 1H -NMR-Spektren der Carbin-Komplexe 1d und 1e mit denen der Cluster 2d und 2e fällt auf, dass die Signale von zwei der insgesamt zwölf

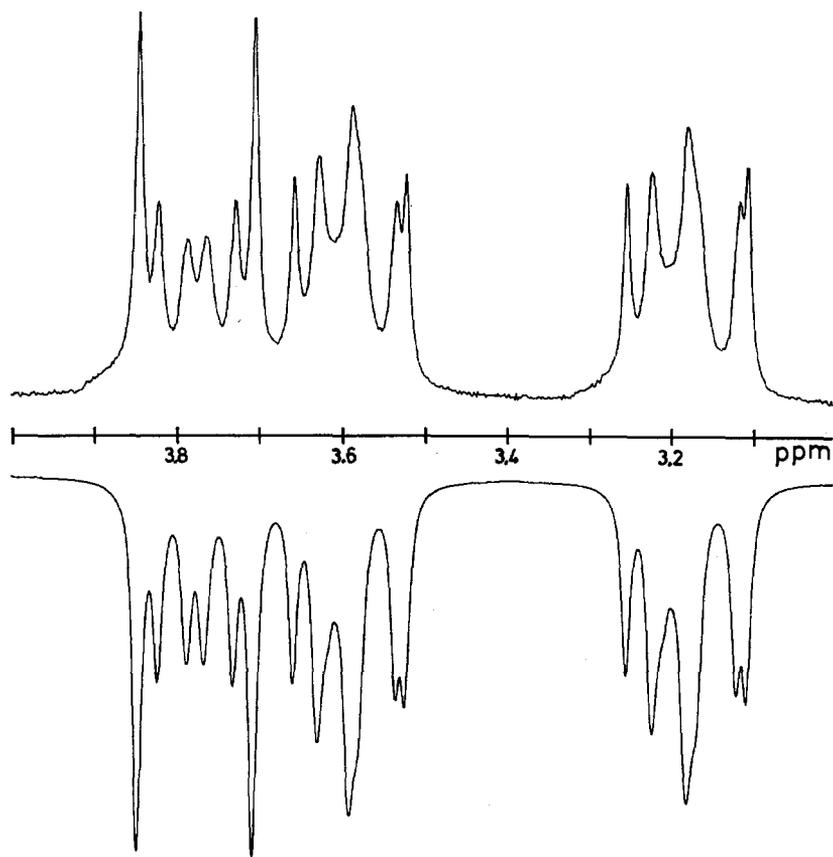


Fig. 2. 80 MHz 1H -NMR-Spektrum von 2a im Bereich der OCH_3 -Protonen gemessen (oben) und berechnet (unten) mit den Parametern $\delta(P)$ 111.35, $\delta(P')$ 112.70 ppm, $^2J(PP')$ 151 Hz, $\delta(H_a)$ 3.78, $\delta(H_b)$ 3.59, $\delta(H_c)$ 3.18 ppm, $^3J(POCH_a)$ 11.21, $^3J(POCH_b)$ 10.90, $^3J(POCH_c)$ 11.79 Hz.

Tabelle 3

^{13}C -NMR-Spektren. Chemische Verschiebungen der Carbin- und Carbonyl-Kohlenstoffsignale in den Komplexen $[\text{L}_R\text{M}(\text{CO})_2\text{CR}']$ (**1a–e**) und in vergleichbaren Verbindungen des Typs $[(6e^-\text{Ligand})\text{M}(\text{CO})_2\text{CR}']$

$6e^-\text{Ligand}$	M	R'	$\delta(\text{M}\equiv\text{C})$	$\delta(\text{M}-\text{CO})$	Ref.
C_5H_5^-	W	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	300.1 ^a	221.7	4
C_5Me_5^-	W	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	301.3 ^a	225.4	5
$\text{B}(\text{pz})_4^-$	W	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	286.4 ^a	224.7	9
$\text{HB}(\text{pz})_3^-$	W	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	284.8 ^a	224.9	9
$\text{HB}(\text{pz})_3^-$	Mo	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	293.1 ^a	224.9	7
L_{OMe}^- (1a)	W	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	279.1 ^b	229.4	
L_{OMe}^- (1b)	Mo	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	288.2 ^b	229.8	
L_{OMe}^- (1c)	W	C_6H_5	278.5 ^b	229.5	
$\text{L}_{\text{O-}i\text{-Pr}}^-$ (1d)	W	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	277.5 ^b	230.2	
$\text{L}_{\text{O-}i\text{-Pr}}^-$ (1e)	W	C_6H_5	276.8 ^b	230.2	

^a In CD_2Cl_2 . ^b In CDCl_3 .

Methylgruppen durch die Clusterbildung um 0.5 ppm zu hohem Feld verschoben werden. Dies ist ein unerwartet grosser Effekt. Molekülmodelle der Verbindungen **1d**, **e** und **2d**, **e** legen die Vermutung nahe, dass dies ein Anisotropieeffekt des Phenylringes ist, der durch die Abwinkelung am Carbin-Kohlenstoff bei der Clusterbildung zwischen zwei Substituenten im Tripod-Liganden gezwungen wird (vgl. auch schematische Zeichnung der Komplexe **2** in der Reaktionsgleichung (2)). Zwei der zwölf Methylgruppen gelangen dadurch in unmittelbare Nachbarschaft zum Arylsubstituenten.

^{13}C -NMR-Spektren

In den ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **1a–e**, **2a**, **2b**, **2d** und **2e** werden die zu erwartenden Resonanzen beobachtet. Die Substitution des Bromid- und der zwei CO-Liganden durch einen dreizähligen Sauerstoff-Liganden bewirkt eine starke Entschirmung der M-CO-Kohlenstoffkerne. Das Carbin-Kohlenstoff-Signal wird dagegen durch die Substitution kaum verschoben. Tabelle 3 zeigt den Einfluss der Liganden L_R^- im Vergleich zu den anderen $6e^-\text{Liganden}$.

Bei der Clusterbildung **1** \rightarrow **2** wird aus dem zweifach koordinierten Carbin-Kohlenstoff ein vierfach koordiniertes μ_3 -Kohlenstoffatom. Dabei ändert sich dessen chemische Verschiebung um etwa 15 ppm nach tieferem Feld, während die gleiche Reaktion bei den Cyclopentadienyl-Komplexen $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2\text{CR}']$ und $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{CO})_2\text{CR}']$ eine Verschiebung um 40 bis 50 ppm zu höherem Feld bewirkt. Dieser nur auf den ersten Blick unverständliche Effekt beruht darauf, dass die chemische Verschiebung des μ_3 -Kohlenstoffatoms bei Verbindungen des Typs $[(6e^-\text{Ligand})\text{M}(\text{CO})_2(\mu_3\text{-CR}')\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ in der Reihenfolge $\text{C}_5\text{H}_5^- \approx \text{C}_5\text{Me}_5^- < \text{B}(\text{pz})_4^- \approx \text{HB}(\text{pz})_3^- \ll \text{L}_{\text{OMe}}^- \approx \text{L}_{\text{O-}i\text{-Pr}}^-$ zunimmt, während die chemische Verschiebung des Carbin-Kohlenstoffs in Komplexen des Typs $[(6e^-\text{Ligand})\text{M}(\text{CO})_2\text{CR}']$ in der gleichen Reihenfolge kleiner wird.

In Tabelle 4 sind die chemischen Verschiebungen der μ_3 -C- und W-CO-Signale der Verbindungen **2a**, **2b**, **2d** und **2e** zusammen mit vergleichbaren Clustern des Typs $[(6e^-\text{Ligand})\text{M}(\text{CO})_2(\mu_3\text{-CR}')\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ aufgeführt. Die Carbonylgruppen am Cobalt der in Tabelle 4 angegebenen Verbindungen zeigen im ^{13}C -NMR-

Tabelle 4

^{13}C -NMR-Spektren. Chemische Verschiebungen der $\mu_3\text{-C}$ - und W-CO- bzw. Mo-CO-Kohlenstoffsignale in den Komplexen $[\text{L}_\text{R}\text{M}(\text{CO})_2(\mu_3\text{-CR}')\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ (**2a**, **2b**, **2d** und **2e**) und in vergleichbaren Verbindungen des Typs $[(6e^-\text{-Ligand})\text{M}(\text{CO})_2(\mu_3\text{-CR}')\text{Co}_2(\text{CO})_6]$

$6e^-\text{-Ligand}$	M	R'	$\delta(\mu_3\text{-C})$	$\delta(\text{M-CO})$	Ref.
C_5H_5^-	W	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	257.0 ^a	202.0	3
C_5H_5^-	Mo	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	270.7 ^a	223.6	8
C_5Me_5^-	W	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	254.0 ^a	211.6	5
$\text{B}(\text{pz})_4^-$	W	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	267.3 ^a	226.8	9
$\text{HB}(\text{pz})_3^-$	W	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	265.7 ^a	226.5	9
L_{OMe}^- (2a)	W	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	292.3 ^b	231.6	
L_{OMe}^- (2b)	Mo	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	301.2 ^b	237.4	
$\text{L}_{\text{O-}i\text{-Pr}}^-$ (2d)	W	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	293.0 ^b	232.4	
$\text{L}_{\text{O-}i\text{-Pr}}^-$ (2e)	W	C_6H_5	291.6 ^b	232.3	

^a In CD_2Cl_2 . ^b In CDCl_3 .

Spektrum nur ein verbreitertes Singulett bei etwa 200 bis 203 ppm. Ihre chemische Verschiebung ist weitgehend unabhängig von der Wahl des $6e^-\text{-Liganden}$.

Diskussion

Die Carbin-Komplexe *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{MCR}'$ (M = Mo, W; R' = C_6H_5 , *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) wurden nach einer Vorschrift von Mayr [10] *in situ* hergestellt und mit den Sauerstoff-Liganden L_R^- bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Die Synthese der Molybdänverbindung **1b** ist nach 30 min beendet, die Wolfram-Komplexe **1a**, c–e benötigen etwa 2–3 h. Die Wolfram-Carbin-Komplexe **1a**, c–e, aber auch der Molybdän-Carbin-Komplex **1b** sind im Vergleich zu den analogen Cyclopentadienyl-Verbindungen ganz ausserordentlich robust. Wir haben z.B. beobachtet, dass sich die Verbindung **1e** in Toluol unzersetzt mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzen lässt. **1a** schmilzt bei 199 °C. IR- und ^1H -NMR-spektroskopisch haben wir belegen können, dass die Verbindung sich dabei über einen Zeitraum von einigen Minuten nicht zersetzt. Die Verbindungen **1** sind auch alle nicht sehr hydrolyseempfindlich, sie lassen sich bei Raumtemperatur über Kieselgel chromatographieren.

Die Einführung von Sauerstoff-Tripodliganden des Typs L_R^- verursacht eine starke langwellige Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen im Vergleich zu den Ausgangs-Carbin-Komplexen *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{MCR}'$, eine viel stärkere als etwa die Einführung eines Cyclopentadienylringes. Ein Vergleich mit anderen mono-anionischen $6e^-\text{-Liganden}$ ergibt, wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, folgende Reihenfolge: $\text{C}_5\text{H}_5^- > \text{C}_5\text{Me}_5^- \approx \text{B}(\text{pz})_4^- \approx \text{HB}(\text{pz})_3^- \gg \text{L}_{\text{OMe}}^- > \text{L}_{\text{O-}i\text{-Pr}}^-$. D.h. keiner dieser Liganden erhöht die Ladungsdichte am Metall so stark wie die dreizähligen Sauerstoff-Liganden L_R^- . Wir haben früher aufgrund ähnlicher Beobachtungen postuliert [1,11], dass die Liganden L_R^- im Vergleich zu den anderen Liganden in dieser Reihe eine ganz besonders ausgeprägte π -Donorfähigkeit besitzen. Die π -Donorwechselwirkung mit dem Metall erhöht die Energie der " t_{2g} "-Orbitale und verkleinert dadurch deren Abstand zu den π^* -Orbitalen der CO-Liganden. Dies führt zu besserer M–CO-Rückbindung und damit zu tieferen $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen. Die Reaktion der Komplexe **1** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wird interessan-

terweise dadurch nicht wesentlich beeinflusst. Man findet die gleiche Clusterbildung wie bei den von Stone et al. untersuchten Umsetzungen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Verbindungen des Typs $[(6e^- \text{-Ligand})\text{M}(\text{CO})_2\text{CR}']$ ($6e^- \text{-Ligand} = \text{C}_5\text{H}_5^-$ [3], C_5Me_5^- [5], $\text{HB}(\text{pz})_3^-$ und $\text{B}(\text{pz})_4^-$ [9]). Zur Zeit laufende Versuche deuten aber darauf hin, dass die Verbindungen **1** bei Reaktionen mit Phosphinen und anderen Lewis-Basen eine deutlich andere Reaktivität als z.B. die Cyclopentadienyl-Komplexe $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2\text{CR}']$ aufweisen. Wir werden darüber später berichten.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff mit getrockneten sowie N_2 -gesättigten Lösungsmitteln in der üblichen Schlenk-Technik durchgeführt. Infrarot-Spektren wurden mit einem IR-Spektrometer PE 580 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Die CO-Bandenlagen wurden mit Hilfe der Rotationsschwingungsfrequenzen von gasförmigem DCl geeicht [12]. Die Genauigkeit der in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Werte beträgt $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. NMR-Spektren wurden an den Geräten Bruker WH-270 (^{13}C) und Bruker WP-80 SY (^{13}C , ^1H) vermessen. Die Massenspektren wurden mit einem Varian MAT CH-5-DF Massenspektrometer registriert. Elementaranalysen wurden mit einem Carlo Erba Elementar Analyzer Modell 1106 durchgeführt. Die Verbindungen $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{O})(\text{R}')]$ [13] und *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{MCR}'$ [10] ($\text{M} = \text{Mo}$, $\text{R}' = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{M} = \text{W}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) sowie die Natriumsalze der Sauerstoff-Tripodliganden NaL_{OMe} [14] und $\text{NaL}_{\text{O-i-Pr}}$ [15] wurden entsprechend den Literaturvorschriften hergestellt. Die nach der Vorschrift [10] dargestellten Carbin-Komplexe wurden direkt, ohne Aufarbeitung, mit den Sauerstoff-Tripodliganden umgesetzt.

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

trans- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{WC-}p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ wurde aus 1.76 g (3.4 mmol) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{O})(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)]$ und 0.74 g (3.4 mmol) Oxalylbromid in Methylenchlorid hergestellt [10]. Nach Zugabe von 1.62 g (3.4 mmol) NaL_{OMe} färbte sich das Reaktionsgemisch unter Gasentwicklung innerhalb von Stunden dunkelrot. Das Ende der Reaktion wurde IR-spektroskopisch kontrolliert. Nach der Zugabe von Kieselgel (ca. 3 g), wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der Rückstand auf eine mit Hexan/Silicagel gefüllten Chromatographiesäule (15 × 2 cm) aufgetragen. Das Produkt wurde mit Methylenchlorid als orangerote Bande eluiert, die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation eingengt, mit Diethylether überschichtet und bei -35°C gelagert. Die sich nach zwei Tagen bildenden orangeroten Kristalle wurden abfiltriert, mit wenig Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.225 g (45% bez. auf NaL_{OMe}). Gef.: C, 31.76; H, 3.87. $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{CoWO}_{11}\text{P}_3$ (794.2) ber.: C, 31.76; H, 3.81%. MS (70 eV, 140°C): m/e 794 (M^+ rel. ^{184}W , 61%); 738 ($M^+ - 2\text{CO}$, 57%); 582 (100%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 2.21 (s, 3H, $p\text{-CH}_3$); 3.52–3.88 (unsym. m, 18H, OCH_3); 5.02 (s, 5H, C_5H_5); 6.95, 7.10 (AA'BB', $^3J(\text{HCCH})$ 8.2 Hz, 4H, C_6H_4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.88 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 279.1 ($^1J(^{13}\text{C}-^{183}\text{W})$ 194 Hz, $\text{W}\equiv\text{C}$); 229.4 ($^1J(^{13}\text{C}-^{183}\text{W})$ 191 Hz, W-CO); 148.1 (C(1), C_6H_4); 136.4 (C(4), C_6H_4); 128.9 (C(2,6), C_6H_4); 128.2 (C(3,5), C_6H_4); 88.9 (C_5H_5); 52.6–52.2 (unsym. m, OCH_3); 21.6 ($p\text{-CH}_3$). IR (KBr): 1951st, 1854st $\nu(\text{CO})$, 1117sh, 1107st $\nu(\text{P}=\text{O})$, 587 $\delta(\text{P}=\text{O})$; (CH_2Cl_2): 1961st, 1859st $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$.

$[(C_5H_5)Co\{P(O)(OCH_3)_2\}_3Mo(CO)_2C-p-CH_3C_6H_4] (1b)$

Aus 1.03 g (2.40 mmol) $[N(CH_3)_4][(CO)_5Mo=C(O)(p-CH_3C_6H_4)]$, 0.52 g (2.40 mmol) Oxalylbromid und 1.14 g (2.40 mmol) NaL_{OMe} entsprechend der Vorschrift für **1a**; Ausbeute nach Umkristallisation aus Ether: 0.83 g (49% bez. auf NaL_{OMe}) orangefarbene Kristalle. Gef.: C, 35.38; H, 4.28. $C_{21}H_{30}CoMoO_{11}P_3$ (706.3) ber.: C, 35.71; H, 4.28%. MS (70 eV, 120 °C): m/e 708 (M^+ rel. ^{98}Mo , 19%); 680 ($M^+ - CO$, 52%); 652 ($M^+ - 2CO$, 35%); 496 (100%). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) 2.26 (s, 3H, $p-CH_3$); 3.54–3.88 (unsym. m, 18H, OCH_3); 5.02 (s, 5H, C_5H_5); 6.98, 7.22 (AA'BB', $^3J(HCCH)$ 8.1 Hz, 4H, C_6H_4). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (67.88 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 288.2 ($Mo\equiv C$); 229.8 ($Mo-CO$); 144.1 (C(1), C_6H_4); 137.5 (C(4), C_6H_4); 128.6 (C(2,6), C_6H_4); 128.3 (C(3,5), C_6H_4); 88.8 (C_5H_5); 52.2–51.9 (unsym. m, OCH_3); 21.5 ($p-CH_3$). IR (KBr): 1966st, 1868st $\nu(CO)$, 1120st, 1111sh $\nu(P=O)$, 584st $\delta(P=O)$; (CH_2Cl_2): 1977st, 1881st $\nu(CO)$ cm^{-1} .

$[(C_5H_5)Co\{P(O)(OCH_3)_2\}_3W(CO)_2C-C_6H_5] (1c)$

Aus 1.01 g (2.0 mmol) $[N(CH_3)_4][(CO)_5W=C(O)(C_6H_5)]$, 0.43 g (2.0 mmol) Oxalylbromid und 0.95 g (2.0 mmol) NaL_{OMe} entsprechend der Vorschrift für **1a**; Ausbeute: 0.46 g (29% bezogen auf NaL_{OMe}) orangefarbene Kristalle. Gef.: C, 30.42; H, 3.60. $C_{20}H_{28}CoO_{11}P_3W$ (780.1) ber.: C, 30.79; H, 3.62%. MS (70 eV, 135 °C): m/e 780 (M^+ rel. ^{184}W , 51%); 724 ($M^+ - 2CO$, 51%); 568 (100%). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) 3.54–3.89 (unsym. m, 18H, OCH_3); 5.04 (d, $^3J(HCCoP)$ 0.25 Hz, 5H, C_5H_5); 7.17 (m, 5H, C_6H_5). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (67.88 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 278.5 ($W\equiv C$); 229.5 ($W-CO$); 150.6 (C(1), C_6H_5); 129.0 (C(2,6), C_6H_5); 127.6 (C(3,5), C_6H_5); 126.4 (C(4), C_6H_5); 88.9 (C_5H_5); 52.7–52.2 (unsym. m, OCH_3). IR (KBr): 1955st, 1857st $\nu(CO)$, 1117sh, 1105st $\nu(P=O)$, 584 $\delta(P=O)$; (CH_2Cl_2): 1963m, 1862st $\nu(CO)$ cm^{-1} .

$[(C_5H_5)Co\{P(O)(O-i-C_3H_7)_2\}_3W(CO)_2C-p-CH_3C_6H_4] (1d)$

Aus 1.05 g (2.03 mmol) $[N(CH_3)_4][(CO)_5W=C(O)(p-CH_3C_6H_4)]$, 0.44 g (2.03 mmol) Oxalylbromid und 1.31 g (2.03 mmol) NaL_{O-i-Pr} entsprechend der Vorschrift für **1a**; Ausbeute nach Umkristallisation aus Ether/Hexan: 1.33 g (68% bez. auf NaL_{O-i-Pr}) orangefarbene Kristalle. Gef.: C, 41.48; H, 5.87. $C_{33}H_{54}CoO_{11}P_3W$ (962.5) ber.: C, 41.18; H, 5.66%. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) 1.16–1.50 (unsym. m, 36H, CH_3); 2.20 (s, 3H, $p-CH_3$); 4.57–5.16 (m, 6H, OCH); 4.85 (s, 5H, C_5H_5); 6.94, 7.05 (AA'BB', $^3J(HCCH)$ 8.4 Hz, 4H, C_6H_4). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (67.88 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 277.5 ($W\equiv C$); 230.2 ($^1J(^{13}C-^{183}W)$ 186 Hz, $W-CO$); 148.5 (C(1), C_6H_4); 135.6 (C(4), C_6H_4); 128.6 (C(2,6), C_6H_4); 128.1 (C(3,5), C_6H_4); 89.5 (C_5H_5); 68.9 (br, OCH); 24.4 (CH_3); 21.4 ($p-CH_3$). IR (KBr): 1952st, 1856st $\nu(CO)$, 583st $\delta(P=O)$; (Hexan): 1968m, 1874st $\nu(CO)$; (CH_2Cl_2): 1955 st, 1853st $\nu(CO)$ cm^{-1} .

$[(C_5H_5)Co\{P(O)(O-i-C_3H_7)_2\}_3W(CO)_2C-C_6H_5] (1e)$

Aus 1.51 g (3.0 mmol) $[N(CH_3)_4][(CO)_5W=C(O)(C_6H_5)]$, 0.65 g (3.0 mmol) Oxalylbromid und 1.93 g (3.0 mmol) NaL_{O-i-Pr} entsprechend der Vorschrift für **1a**; Ausbeute nach Umkristallisation aus Ether/Hexan: 1.56 g (55% bez. auf NaL_{O-i-Pr}) orangefarbene Kristalle. Gef.: C, 40.97; H, 5.77. $C_{32}H_{52}CoO_{11}P_3W$ (948.5) ber.: C, 40.52; H, 5.53%. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) 1.20–1.51 (unsym. m, 36H, CH_3); 4.53–5.22 (m, 6H, OCH); 4.86 (d, $^3J(HCCoP)$ 0.28 Hz, 5H, C_5H_5); 7.13 (m, 5H,

C_6H_5). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (67.88 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 276.8 (W \equiv C); 230.2 (W-CO); 150.8 (C(1), C_6H_5); 128.7 (C(2,6), C_6H_4); 127.4 (C(3,5), C_6H_5); 125.6 (C(4), C_6H_5); 89.5 (C_5H_5); 69.0–68.7 (unsym. m, OCH); 24.4 (CH_3). IR (KBr): 1959st, 1859st, ν (CO), 584st δ (P=O); (Hexan): 1970m, 1875st ν (CO); (CH_2Cl_2): 1958m, 1855st ν (CO) cm^{-1} .

$[(C_5H_5)Co\{P(O)(OCH_3)_2\}_3W(CO)_2(\mu_3-C-p-CH_3C_6H_4)Co_2(CO)_6]$ (**2a**)

0.32 g (0.40 mmol) **1a** und 0.14 g (0.41 mmol) $Co_2(CO)_8$ wurden in 30 ml Methylenchlorid 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei färbte sich die anfangs orangefarbene Reaktionslösung unter Gasentwicklung dunkelbraun. Nach Zugabe von Kieselgel (ca. 3 g) wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der Rückstand auf eine mit Hexan/Silicagel gefüllten Chromatographiesäule (15 × 2 cm) aufgetragen. Das Produkt wurde mit Diethylether als dunkelgrüne Bande eluiert. Diese Lösung wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und nach zwei Tagen Lagerung bei $-35^\circ C$ konnten grünschwarze Kristalle erhalten werden, die abfiltriert, mit wenig Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden. Ausbeute: 0.26 g (60%). Gef.: C, 29.44; H, 2.81. $C_{27}H_{30}Co_3O_{17}P_3W$ (1080.1) ber.: C, 30.03; H, 2.80%. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) 2.32 (s, 3H, $p-CH_3$); 3.11–3.26 (virt. m, 6H, OCH₃); 3.53–3.66 (virt. m, 6H, OCH₃); 3.71–3.85 (virt. m, 6H, OCH₃); 4.98 (s, 5H, C_5H_5); 6.96, 7.29 (AA'BB', 3J (HCCH) 8.1 Hz, 4H, C_6H_4). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (20.149 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 292.3 (μ_3-C); 231.6 (W-CO); 200.0 (br. Co-CO); 159.5 (C(1), C_6H_4); 134.3 (C(4), C_6H_4); 128.4 (C(2,6), C_6H_4); 127.0 (C(3,5), C_6H_4); 89.0 (C_5H_5); 53.5–52.3, 52.3–51.4 (unsym. m, OCH₃); 20.9 ($p-CH_3$). IR (KBr): 2072st, 2030st, 2024st, 1996m, 1986st, 1882st, 1821st ν (CO), 1117sh, 1102st ν (P=O); (Ether): 2075st, 2034st, 2018st, 2002m, \approx 1987m (partiell durch eine Lösungsmittelbande verdeckt), 1900m, 1828m ν (CO) cm^{-1} .

$[(C_5H_5)Co\{P(O)(OCH_3)_2\}_3Mo(CO)_2(\mu_3-C-p-CH_3C_6H_4)Co_2(CO)_6]$ (**2b**)

Die Verbindung **2b** wurde entsprechend der Vorschrift für **2a** aus 0.35 g (0.49 mmol) **1b** und 0.17 g (0.49 mmol) $Co_2(CO)_8$ hergestellt. Ausbeute nach Umkristallisation aus Ether: 0.36 g (73%) grünschwarze Kristalle. Gef.: C, 32.79; H, 3.18. $C_{27}H_{30}Co_3MoO_{17}P_3$ (992.2) ber.: C, 32.69; H, 3.05%. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) 2.27 (s, 3H, $p-CH_3$); 3.05–3.19 (virt. m, 6H, OCH₃); 3.45–3.58 (virt. m, 6H, OCH₃); 3.69–3.83 (virt. m, 6H, OCH₃); 4.91 (s, 5H, C_5H_5); 6.94, 7.39 (AA'BB', 3J (HCCH) 8.1 Hz, 4H, C_6H_4). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (20.149 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 301.2 (μ_3-C); 237.4 (Mo-CO); 200.5 (br. Co-CO); 158.0 (C(1), C_6H_4); 134.7 (C(4), C_6H_4); 128.5 (C(2,6), C_6H_4); 127.3 (C(3,5), C_6H_4); 89.0 (C_5H_5); 53.0–52.1, 51.7–51.1 (unsym. m, OCH₃); 21.0 ($p-CH_3$). IR (KBr): 2077st, 2035st, 2027st, 2002m, 1993st, 1894st, 1839st ν (CO), 1117sh, 1108st ν (P=O); (Ether): 2079st, 2040st, 2022st, 2010m, 1995w, 1909st, 1847st ν (CO) cm^{-1} .

$[(C_5H_5)Co\{P(O)(O-i-C_3H_7)_2\}_3W(CO)_2(\mu_3-C-p-CH_3C_6H_4)Co_2(CO)_6]$ (**2d**)

Die Verbindung **2d** wurde entsprechend der Vorschrift für **2a** aus 0.57 g (0.59 mmol) **1d** und 0.20 g (0.59 mmol) $Co_2(CO)_8$ in 40 ml Hexan hergestellt. Ausbeute nach Umkristallisation aus Hexan: 0.54 g (74%) grünschwarze Kristalle. Gef.: C, 38.27; H, 4.49. $C_{39}H_{54}Co_3O_{17}P_3W$ (1248.4) ber.: C, 37.52; H, 4.36%. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) 0.80 (d, 3J (HCCH) 5.9 Hz, 6H, CH_3); 1.16–1.50 (unsym. m,

30H, CH₃); 2.28 (s, 3H, *p*-CH₃); 4.11–5.28 (br m, 6H, OCH); 4.78 (s, 5H, C₅H₅); 6.88, 7.25 (AA'BB', ³J(HCCH) 8.1 Hz, 4H, C₆H₄). ¹³C{¹H}-NMR (67.88 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 293.0 (μ₃-C); 232.4 (W-CO); 200.0 (br, Co-CO); 161.0 (C(1), C₆H₄); 133.9 (C(4), C₆H₄); 128.3 (C(2,6), C₆H₄); 126.9 (C(3,5), C₆H₄); 90.3 (C₅H₅); 70.2–69.5 (unsym. m, OCH); 24.7 (CH₃); 20.8 (*p*-CH₃). IR (KBr): 2071st, 2029st, 2010st, 2001st, 1984m, 1896st, 1823st ν(CO), 584 δ(P=O); (Hexan): 2077st, 2036st, 2022st, 2002m, 1982m, 1898st, 1827m ν(CO) cm⁻¹.

$[(C_5H_5)Co\{P(O)(O-i-C_3H_7)_2\}_3W(CO)_2(\mu_3-C-C_6H_5)Co_2(CO)_6]$ (**2e**)

Die Verbindung **2e** wurde entsprechend der Vorschrift für **2a** aus 1.00 g (1.05 mmol) **1e** und 0.37 g (1.08 mmol) Co₂(CO)₈ in 40 ml Ether hergestellt. Ausbeute nach Umkristallisation aus Hexan: 0.98 g (76%) dunkelgrüne Kristalle. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 0.8 (d, ³J(HCCH) 6.1 Hz, 6H, CH₃); 1.16–1.48 (unsym. m, 30H, CH₃); 4.11–5.21 (m, 6H, OCH); 4.78 (s, 5H, C₅H₅); 6.76–7.48 (m, 5H, C₆H₅). ¹³C{¹H}-NMR (67.88 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 291.6 (μ₃-C); 232.3 (¹J(¹³C–¹⁸³W) 163 Hz, W-CO); 199.9 (br, Co-CO); 163.8 (C(1), C₆H₅); 128.4 (C(2,6), C₆H₅); 126.2 (C(3,5), C₆H₅); 124.5 (C(4), C₆H₅); 90.3 (C₅H₅); 70.3–69.9, 69.9–69.6, 69.6–69.2 (virt. m, OCH); 25.2–24.0 (unsym. m, CH₃). IR (KBr): 2071st, 2030st, 2007st, 2001st, 1987m, 1985m, 1896st, 1826st ν(CO), 586 δ(P=O); (Hexan): 2077st, 2036sst, 2022st, 2003m, 1992m, 1898st, 1828m ν(CO) cm⁻¹.

Dank

Herr Prof. Dr. A. Mayr hat uns freundlicherweise die Synthesevorschriften für Carbin-Komplexe des Typs *trans*-Br(CO)₄MCR' vor der Veröffentlichung zur Verfügung gestellt. Wir danken Frau S. John und Herrn M. Frangenheim für geschickte experimentelle Mitarbeit bei der Synthese einiger Verbindungen und Herrn T. Gossen für die Aufnahme der NMR-Spektren. Der Fonds der Chemischen Industrie hat diese Arbeit in grosszügiger Weise finanziell unterstützt.

Literatur

- 1 W. Kläui, A. Müller, W. Eberspach, R. Boese und I. Goldberg, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 164 und dort zitierte Literatur.
- 2 siehe z.B. R.G. Finke, B. Rapko und P.J. Domaille, Organometallics, 5 (1986) 175 und dort zitierte Literatur.
- 3 M.J. Chetcuti, P.A.M. Chetcuti, J.C. Jeffery, R.M. Mills, P. Mitrprachachon, S.J. Pickering, F.G.A. Stone und P. Woodward, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1982) 699.
- 4 E.O. Fischer, T.L. Lindner und F.R. Kreissl, J. Organomet. Chem., 112 (1976) C27.
- 5 E. Delgado, J. Hein, J.C. Jeffery, A.L. Ratermann, F.G.A. Stone und L.J. Farrugia, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1987) 1191.
- 6 M. Green, J.A.K. Howard, A.P. James, A.N. de M. Jelfs, C.M. Nunn und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984) 1623.
- 7 M.D. Bermúdez, E. Delgado, G.P. Elliot, N.H. Tran-Huy, F. Mayor-Real, F.G.A. Stone und M.J. Winter, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1987) 1235.
- 8 J.A. Abad, E. Delgado, M.E. Garcia, M.J. Grosse-Ophoff, I.J. Hart, J.C. Jeffery, M.S. Simmons und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1987) 41.
- 9 M. Green, J.A.K. Howard, A.P. James, C.M. Nunn und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1986) 187.
- 10 G.A. McDermott, A.M. Dorries und A. Mayr, Organometallics, 6 (1987) 925.
- 11 W. Kläui, A. Müller und M. Scotti, J. Organomet. Chem., 253 (1983) 45.

- 12 International Union of Pure and Applied Chemistry. Commission on Molecular Structure and Spectroscopy. Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infra-red Spectrometers, Butterworths, London, 1961, p. 582.
- 13 E.O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber., 100 (1967) 2445.
- 14 W. Kläui, B. Lenders, B. Hessner und K. Evertz, Organometallics, zur Publikation angenommen.
- 15 W. Kläui, W. Eberspach und P. Gütlich, Inorg. Chem., 26 (1987) 3977.