

## UNSYMMETRISCH SUBSTITUIERTE ALKIN- UND DIALKINKOMPLEXE VON WOLFRAM(IV) UND MOLYBDÄN(IV). DIE KRISTALLSTRUKTUR VON $[\text{W}_2\text{Cl}_8(\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{PYRIDIN})_2]$

MEINOLF KERSTING, KURT DEHNICKE\*,

*Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn, Hans-Meerwein-Strasse,  
 D-3550 Marburg (Deutschland)*

und DIETER FENSKE

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Engesserstrasse,  
 D-7500 Karlsruhe (Deutschland)*

(Eingegangen den 27. Januar 1986)

### Summary

The unsymmetrically substituted alkyne  $\text{ClC}\equiv\text{CSiMe}_3$  and the dialkynes  $\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3$  and  $\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$  react with tungsten hexachloride in  $\text{CCl}_4$ , in the presence of  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  as a reducing agent, and with molybdenum pentachloride in  $\text{CCl}_4$ , respectively, to form the alkyne complexes  $[\text{MoCl}_4(\text{ClC}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$  (1),  $[\text{WCl}_4(\text{ClC}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$  (2),  $[\text{WCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$  (3),  $[\text{W}_2\text{Cl}_8(\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3)]_x$  (4),  $[\text{W}_2\text{Cl}_8(\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_2\text{C}\equiv\text{CPh})]_x$  (5),  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8(\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_2\text{C}\equiv\text{CPh})]_x$  (6).

In all cases the alkyne ligand is side-on coordinated to the metal ( $\eta^2$ ), the bonding features correspond to the cyclopropene type. The coordination number of the metal is 7; the complexes 1–3 are dimerised via  $\text{MCl}_2\text{M}$  bridges and the bifunctional complexes 4–6 are polymerised via analogous bridges. In 3, the tungsten atom is coordinated to the alkyne group adjacent to the phenyl substituent. In the molybdenum compounds the alkyne ligand is cleaved with Lewis bases such as pyridine or diethyl ether forming solvate complexes of molybdenum(IV), whereas in the corresponding tungsten complexes only the chloro bridges are cleaved. The pyridine adducts  $[\text{W}_2\text{Cl}_8(\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{pyridine})_2]$  (7) and  $[\text{W}_2\text{Cl}_8(\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_2\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{pyridine})_2]$  (8) are described in further detail.

All complexes are characterized by elemental analyses, mass and IR spectra, the tungsten compounds (as ether adducts) also by their  $^{13}\text{C}$  NMR spectra. 7 was obtained in single crystals and has been subjected to a X-ray diffraction study. It crystallises in the monoclinic space group  $P2_1/c$  with four formula units per unit cell (4154 independent, observed reflexions,  $R = 0.096$ ) and with the lattice constants  $a$  880.0(6),  $b$  2866.0(20),  $c$  1501.2(10) pm;  $\beta$  94.4(3)°. Each tungsten atom is surrounded by four chlorine atoms in equatorial positions, both alkyne groups are

bonded side-on ( $\eta^2$ ) to the tungsten atoms, whereas the N atoms of the pyridine molecules are located *trans* to the alkyne groups. The CC bond lengths of the alkyne groups are 125 pm (adjacent to the phenyl substituent) and 140 pm (adjacent to the SiMe<sub>3</sub> group), respectively. A strong *trans*-effect of the two alkyne groups is observed, resulting in shifting the tungsten atoms out of the Cl<sub>4</sub> planes by about 33 pm. The dihedral angle of 94.9°, enclosed by the two WC<sub>2</sub> planes, is remarkable.

### Zusammenfassung

Das unsymmetrisch substituierte Alkin ClC≡CSiMe<sub>3</sub> und die Dialkine PhC≡CC≡CSiMe<sub>3</sub> und PhC≡CSiMe<sub>2</sub>C≡CPh reagieren mit Wolframhexachlorid in CCl<sub>4</sub> in Gegenwart von C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> als Reduktionsmittel, bzw. mit Molybdänpentachlorid in CCl<sub>4</sub> unter Bildung der Alkinkomplexe [MoCl<sub>4</sub>(ClC≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1), [WCl<sub>4</sub>(ClC≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2), [WCl<sub>4</sub>(PhC≡CC≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (3), [W<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>(PhC≡CC≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>x</sub>] (4), [W<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>(PhC≡CSiMe<sub>2</sub>C≡CPh)]<sub>x</sub> (5), [Mo<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>(PhC≡CSiMe<sub>2</sub>C≡CPh)]<sub>x</sub> (6).

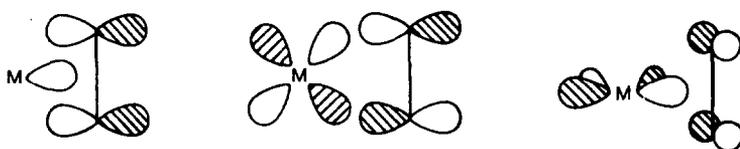
In allen Fällen ist der Alkinligand seitlich an das Metall gebunden ( $\eta^2$ ); die Bindungsverhältnisse entsprechen dem Cyclopropentyp. Die Koordinationszahl am Metall beträgt 7; die Komplexe 1 bis 3 sind über MCl<sub>2</sub>M-Brücken dimerisiert, die bifunktionellen Komplexe 4 bis 6 sind über ebensolche Brücken polymerisiert. Bei 3 erfolgt die Koordination des Wolframs an der der Phenylgruppe benachbarten Alkingruppe. Lewis-Basen, wie Pyridin oder Diethylether lösen den Alkinliganden bei den Molybdänverbindungen 1 und 6 unter Bildung von Solvaten des Molybdän(IV) ab, während bei den entsprechenden Wolframverbindungen nur die Chlorobrücken gelöst werden. Näher beschrieben werden die Pyridin-Addukte [W<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>(PhC≡CC≡CSiMe<sub>3</sub>)(Pyridin)<sub>2</sub>] (7) und [W<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>(PhC≡CSiMe<sub>2</sub>C≡CPh)(Pyridin)<sub>2</sub>] (8).

Alle Komplexe werden durch Elementaranalysen, Massenspektren und durch ihre IR-Spektren charakterisiert; die Wolframverbindungen (als Etherate) auch durch die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren. 7 liess sich in Form von Einkristallen herstellen; von ihm wurde eine röntgenographische Strukturbestimmung angefertigt. [W<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>(PhC≡CC≡CSiMe<sub>3</sub>)(Pyridin)<sub>2</sub>] kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (4154 unabhängige, beobachtete Reflexe, *R* = 0.096) und mit den Gitterkonstanten *a* 880.0(6); *b* 2866.0(20); *c* 1501.2(10) pm;  $\beta$  94.4(3)°. Jedes Wolframatom ist äquatorial von vier Chloratomen umgeben, die beiden Alkinfunktionen sind seitlich ( $\eta^2$ ) an die Wolframatom gebunden, während sich die N-Atome der Pyridin-Moleküle in *trans*-Position zu den Alkinfunktionen befinden. Die CC-Abstände der Alkingruppen betragen 125 pm (benachbart zur Phenylgruppe) bzw. 140 pm (benachbart zur SiMe<sub>3</sub>-Gruppe). Beide Alkinfunktionen üben einen starken *trans*-Effekt aus, so dass die Wolframatom etwa 33 pm aus den Cl<sub>4</sub>-Ebenen herausgerückt sind. Bemerkenswert ist der Diederwinkel von 94.9°, den die beiden WC<sub>2</sub>-Ebenen zueinander bilden.

### Einleitung

In vorangegangenen Arbeiten haben wir über eine Reihe von symmetrisch substituierten Alkin- und Dialkinkomplexen von Übergangsmetallen in hohen Oxy-

dationsstufen mit Niob(III) [1], Molybdän und Wolfram(IV) [1–4] sowie Rhenium(V) [1] berichtet, in denen die Metalle durch oxydationsresistente Halogenatome abgeschirmt sind. Dies erlaubt u.a. die Einwirkung starker Oxydationsmittel auf den  $\eta^2$ -gebundenen Alkinliganden ohne Beeinträchtigung der übrigen Ligandensphäre. Andere Autoren haben Diorganoalkinkomplexe von Niob(III) [5], Tantal(III) [6] sowie auch von Molybdän(IV) und Wolfram(IV) beschrieben [7,8], letztere vorwiegend mit Alkoxidliganden am Metall. Spektroskopische und kristallographische Informationen zeigen, dass alle Beispiele dem Metallacyclopropentyp entsprechen, wie er auch bei zahlreichen Verbindungen mit Metallen in niedrigen Oxydationsstufen angetroffen wird [9]. Allerdings muss man davon ausgehen, dass für die Beschreibung der Bindungsverhältnisse der  $MC_2$ -Gruppe neben der  $\sigma$ -Bindung (a) und der  $\pi$ -Rückbindung (b) [10–12] wegen des Elektronenmangels des Metalls in hoher Oxydationsstufe auch dem Bindungstyp (c) mit  $\pi_{\perp}$ -Charakter ein grosser Anteil zukommt, der bei Alkinkomplexen von Metallen in niedriger Oxydationsstufe nur geringes Gewicht hat [11]:



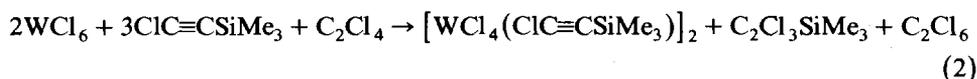
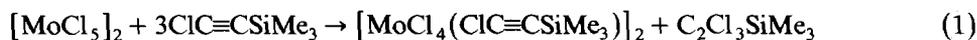
(a)  $\sigma$ :  $L(\pi_{||}) \rightarrow M(\sigma)$     (b)  $\pi$ :  $M(d\pi) \rightarrow L(\pi_{||}^*)$     (c)  $\pi$ :  $L(\pi_{\perp}) \rightarrow M(d\pi)$

Dies scheint auch die Ursache für die enorme Stabilisierung zu sein, welche die brisanten Dihalogenalkine  $XC\equiv CX$  ( $X = Cl, Br, I$ ) nach Koordination am Wolfram(IV) erfahren und die wir anhand der anionischen Komplexe  $PPh_4[WCl_5(IC\equiv Cl)]$  [13] und  $PPh_4[WCl_5(ClC\equiv CCl)]$  [14] unlängst kristallographisch charakterisiert haben. Im folgenden berichten wir über einige unsymmetrisch substituierte Alkin- und Dialkinkomplexe von Molybdän(IV) und Wolfram(IV), die wir u.a. im Hinblick auf die Einführung einer reaktiven funktionellen Gruppe am Alkinliganden synthetisiert haben.

## Ergebnisse und Diskussion



Die Komplexe entstehen durch Einwirkung von Chlorethynyltrimethylsilan auf Molybdänpentachlorid bzw. Wolframhexachlorid in siedendem Tetrachlorkohlenstoff innerhalb weniger Stunden mit sehr guten Ausbeuten. Ein Teil des eingesetzten Alkins wirkt dabei zugleich als Reduktionsmittel; dem Ansatz mit Wolframhexachlorid muss zusätzlich Tetrachlorethen als Reduktionsmittel zugefügt werden:



Beide nach Gl. 1 bzw. 2 gebildeten Alkinkomplexe sind feuchtigkeitsempfindliche, orangebraune (Mo) bzw. dunkelgrüne (W) Kristallpulver, die sich nur wenig in  $CCl_4$  lösen. Dagegen lösen sie sich gut in Donorsolventien wie Diethylether, Pyridin u.a., wobei allerdings nur im Falle der Wolframverbindung Solvate entstehen; der

TABELLE 1

IR-SPEKTREN ( $\nu$  (cm<sup>-1</sup>)) DER KOMPLEXE 1 UND 2 <sup>a</sup>

[MoCl <sub>4</sub> (ClC≡CSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (1)	[WCl <sub>4</sub> (ClC≡CSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (2)	Zuordnung
1653st	1637st	$\nu$ (C=C)
1416ss	1410ss	$\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> )
1254sst	1254sst	$\delta_s$ (CH <sub>3</sub> )
950st	971sst	$\nu$ (MC <sub>2</sub> )
937sst	952Sch	
845sst, br	845sst,br	$\rho_{as}$ (CH <sub>3</sub> )
765st	763st	$\rho_s$ (CH <sub>3</sub> )
710s	710s	$\nu_{as}$ (SiC <sub>3</sub> )
652st	676st	$\nu$ (Si-C=)
624s	624s	$\nu_s$ (SiC <sub>3</sub> )
579m	580m	$\nu$ (C-Cl)
387st	373Sch	$\nu$ (M-Cl terminal)
373sst	364st	
355st	344sst	
347st	323st	
333m		
	280s	$\nu$ (MCl <sub>2</sub> M)
275m	268s	

<sup>a</sup> Intensitäten: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit.

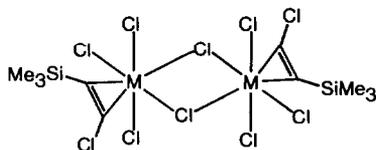
Molybdänkomplex verliert hierbei den Alkinliganden. Dieses Verhalten entspricht auch dem anderer Molybdän-Alkinkomplexe [1,4]:



Das nach Gl. 3 entstehende Dipyridin-Addukt ist identisch mit dem auf anderem Wege hergestellten Präparat [15].

Die Formulierung der nach Gl. 1, 2 entstandenen Alkinkomplexe 1 und 2 als Dimere folgt insbesondere aus den Ergebnissen der IR-Spektren (Tab. 1) und aus dem spektroskopischen Vergleich mit den symmetrisch substituierten Alkinkomplexen [WCl<sub>4</sub>(ClC≡CCl)]<sub>2</sub> [14] und [WCl<sub>4</sub>(Me<sub>3</sub>SiC≡CSiMe<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> [3], von denen letzterer auch kristallographisch charakterisiert wurde. In den IR-Spektren von 1 und 2 treten als charakteristische Bandengruppen sowohl MCl-Valenzschwingungen des terminalen wie des MCl<sub>2</sub>M-Brückentyps auf, für die umfangreiches Vergleichsmaterial verfügbar ist [16]. Die C≡C-Valenzschwingung des freien ClC≡CSiMe<sub>3</sub> (2150 cm<sup>-1</sup> [17]) wird im Komplex 1 langwellig nach 1653 cm<sup>-1</sup> verschoben, im Wolframkomplex 2 noch etwas stärker nach 1637 cm<sup>-1</sup>. Hierin drückt sich neben den veränderten Kopplungsverhältnissen [18] insbesondere die Dehnung der C≡C-Dreifachbindung auf den Wert einer C=C-Doppelbindung aus. Die MC<sub>2</sub>-Valenzschwingungen der Metallacyclopropengruppe liegen sehr kurzweilig bei 950/937 cm<sup>-1</sup> (1) bzw. 971/952 cm<sup>-1</sup> (2), was gut mit den allgemein beobachteten sehr kurzen M-C-Bindungslängen von etwa 200 pm korreliert. Auch in diesem Fall sind die Zahlenwerte der MC<sub>2</sub>-Valenzschwingungen des Wolframkomplexes merklich kurzweiliger, entsprechend einer festeren Bindung des Alkinliganden im Vergleich zu dem entsprechenden Molybdänkomplex. Hierin spiegelt sich auch die leichte Ablösbarkeit des Alkinliganden durch Lewis-Basen bei 1 wider.

Insgesamt entspricht das IR-Spektrum dem Strukturvorschlag für 1 und 2:



In Übereinstimmung mit den unterschiedlichen Stabilitäten von 1 und 2 sind auch die Ergebnisse der Massenspektren. Unter Elektronenstossbedingungen (70 eV) treten bei 1 als grösste Molekülonen nur die Spezies  $\text{MoCl}_4^+$  und  $\text{ClC}\equiv\text{CSiMe}_3^+$  auf, während bei 2 unter denselben Bedingungen die monomeren Molekülonenfragmente  $\text{WCl}_4(\text{ClC}\equiv\text{CSiMe}_3)^+$ ,  $\text{WCl}_4(\text{ClC}\equiv\text{CSiMe}_2)^+$  und  $\text{WCl}_3(\text{ClC}\equiv\text{CSiMe}_3)^+$  beobachtet werden. Von Interesse ist das mit relativ grosser Intensität auftretende Molekülon  $\text{WCl}_4\text{C}_2^+$ , das auf die leichte Abspaltbarkeit von Trimethylchlorosilan aus dem Alkinliganden hinweist.

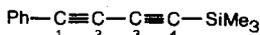
Das  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektrum von 2, das wegen der besseren Löslichkeit in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  als Diethyletherat  $[\text{WCl}_4(\text{ClC}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{OEt}_2)]$  vermessen wurde, treten die Signale der C-Atome der koordinierten Alkineinheit bei 281.53 und 274.19 ppm auf, bezogen auf  $\delta(\text{TMS})$  0 ppm. Die Zuordnung der beiden Signale erfolgte durch Aufnahme eines Gated-Decoupling- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums, wonach das Signal bei 274.19 ppm dem die  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe tragenden C-Atom zuzuordnen ist, da es wegen der  $^3J(\text{C,H})$ -Kopplung zu den neun Protonen der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe als – nicht aufgelöstes – Multiplett erscheint. In einem ähnlichen Bereich tritt auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des  $[\text{WCl}_4(\text{ClC}\equiv\text{CCl})(\text{OEt}_2)]$  mit 272.95 ppm auf [14], während alkoxy-substituierte Alkin-komplexe, wie  $[\text{W}(\text{OCMe}_3)_4(\text{C}_2\text{Ph}_2)]$  ( $\delta$  202.0 ppm [8]) etwas weniger tieffeldverschoben sind. Nach Templeton und Ward [19] lassen sich solch extreme Tieffeldverschiebungen als Anzeichen für den Alkinliganden als Vier-elektronendonator verstehen, wobei die Formulierung als Biscarbenligand eine Rolle zu spielen scheint.

Wir haben auch versucht, durch Umsetzung von Wolframbhexachlorid mit  $\text{BrC}\equiv\text{CSiMe}_3$  unter den Bedingungen von Reaktion 2 den bromsubstituierten Alkin-komplex  $[\text{WCl}_4(\text{BrC}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$  herzustellen, jedoch entsteht dieser Komplex hierbei stets im Gemisch mit 2, was wir durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren und durch gaschromatographische Analyse des Hydrolysats klären konnten. Die beiden Komplexe entstehen danach etwa im Verhältnis 1/1; Näheres siehe [20]. Ganz analog verhält sich auch Molybdänpentachlorid gegenüber Bromethinyltrimethylsilan [20].

#### Dialkinkomplexe von Molybdän(IV) und Wolfram(IV)

Das komplexchemische Verhalten konjugierter Dialkine  $\text{RC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{SiMe}_3$ ), die für die Übergangsmetall-gesteuerte Katalyse zunehmend an Bedeutung gewinnen, wurde bisher nur bei symmetrisch substituierten Dialkinen geprüft. Mit Ausnahme der von uns untersuchten Beispiele mit Molybdän(IV) und Wolfram(IV) [4], sind Dialkinkomplexe nur von Platin(0) [21], Mangan(I) [22], Eisen(0) [23] und Kobalt(0) [24,25] bekannt.

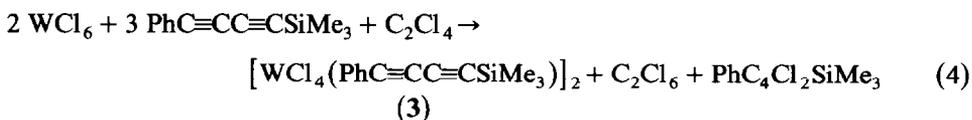
Anhand des unsymmetrisch substituierten Dialkins



wollten wir u.a. die Frage beantworten, welche der beiden Alkinfunktionen von einem elektronenarmen Metallfragment, wie  $WCl_4$ , bevorzugt wird. Zu erwarten ist, dass der  $+M$ -Effekt der Phenylgruppe gegenüber dem  $+I$ -Effekt der Trimethylsilylgruppe überwiegt, so dass die Alkingruppe  $C(1)\equiv C(2)$  etwas elektronenreicher ist und zuerst komplexiert werden sollte.

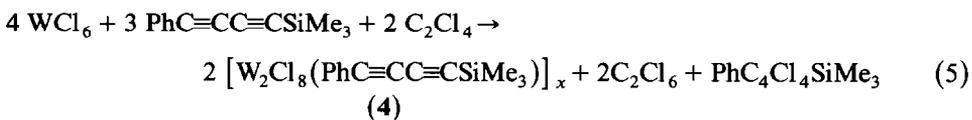


Extrahiert man Wolframhexachlorid mit Tetrachlorkohlenstoff innerhalb mehrerer Stunden in eine Lösung aus 1-Phenyl-4-trimethylsilylbutadiin in Tetrachlorethen, so dass sich stets eine sehr niedrige Konzentration an Wolframhexachlorid im Reaktionsgefäß befindet, so kann auf diese Weise selektiv nur eine Dreifachbindung des Liganden komplexiert werden, ohne dass der Ligand in sehr grossem Überschuss eingesetzt zu werden braucht. Es bildet sich bei dieser Reaktion ein goldbraunes, wenig feuchtigkeitsempfindliches Produkt, das nach dem IR-Spektrum noch eine freie  $C\equiv C$ -Dreifachbindung aufweist:



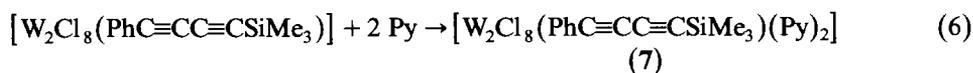
Neben dem in Gl. 5 formulierten Dichlorid tritt vermutlich noch das Tetrachlorid  $PhC_4Cl_4SiMe_3$  auf.

Setzt man bei der gleichen Reaktion Wolframhexachlorid jedoch im Überschuss zu, so werden beide  $C\equiv C$ -Dreifachbindungen komplexiert. Nach dem Abkühlen erhält man gemäss Gl. 5  $[W_2Cl_8(PhC\equiv CC\equiv CSiMe_3)]_x$  als schwarzbraunes, sehr feuchtigkeitsempfindliches Pulver, das im IR-Spektrum keine freie  $C\equiv C$ -Dreifachbindung mehr anzeigt.



Die glatt verlaufende Addition einer weiteren  $WCl_4$ -Gruppe an die zweite Alkinfunktion steht im Gegensatz zu Beobachtungen zu der Reaktion von Diphenyldiacetylen, bei der nur der Komplex  $[WCl_4(PhC\equiv CC\equiv CPh)]_2$  entsteht [4]. Vermutlich gibt es hierfür sterische Gründe, da die  $SiMe_3$ -Gruppe eine geringere Raumerfüllung hat als die Phenylgruppe.

Tropft man zu einer Suspension des in Dichlormethan schwerlöslichen **4** die für die Solvatation erforderliche Menge Pyridin, so entsteht eine klare dunkelrote Lösung, aus der beim längeren Stehen schwarzrote, blättchenförmige Kristalle des Di-Pyridin-Adduktes (**7**) ausfallen:



Charakteristische Banden der IR-Spektren der Dialkinkomplexe **3**, **4** und **7** sind in Tab. 2 zusammengestellt. Bei **3** tritt neben der  $C\equiv C$ -Valenzschwingung der Metallacyclopropengruppe bei  $1678 \text{ cm}^{-1}$  die  $C\equiv C$ -Valenzschwingung der nichtkoordinierten Alkingruppe bei  $2130 \text{ cm}^{-1}$  auf. Wegen der stark miteinander gekoppelten

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE IR-ABSORPTIONEN ( $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )) DER KOMPLEXE 3, 4 UND 7

$[\text{WCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ (3)	$[\text{W}_2\text{Cl}_8(\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3)]_x$ (4)	$[\text{W}_2\text{Cl}_8(\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{Py})_2]$ (7)	Zuordnung
2130m			$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (C(3)-C(4))
1678sst	1717st	1694st	$\nu(\text{C}=\text{C})$ (C(1)-C(2))
	1613sst	1638s	$\nu(\text{C}=\text{C})$ (C(3)-C(4))
1253sst	1251sst	1251sst	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1178st	1180st	1182st	$\nu_s, \nu_{as}(\text{C}-\text{C})(\text{C}(2)-\text{C}(3))$
1166m	1165s	1167m	
875st	888m	897st	$\nu(\text{WC}_2)$
844sst,br	845st,br	845sst,br	$\rho_{as}(\text{CH}_3)$
	787sst	743st	$\nu(\text{WC}_2)$
760st	765sst	762st	$\rho_s(\text{CH}_3)$
730m-st	715ss		$\nu_{as}(\text{SiC}_3)$
	668m		$\nu(\text{Si}-\text{C}=\text{C})$
645st	619st		$\nu_s(\text{SiC}_3)$
		447m	$\nu(\text{W} \leftarrow \text{Py})$
	388st	365-310sst,br	$\nu(\text{W}-\text{Cl terminal})$
	371Sch		
370st	362Sch		
365st	354sst		
352m	344st		
327sst	324st		
294m	301s	$\nu(\text{WCl}_2\text{W Brücke})$	
275m-st	269m		

$\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen des freien Dialkyls, die bei 2205 und 2105  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden [20], lässt sich keine Aussage machen, an welcher der beiden  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppen das Wolfram koordiniert ist. In dem Komplex 4 verschwindet die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung, während nunmehr zwei  $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen bei 1717 und 1613  $\text{cm}^{-1}$  auftreten. Durch die Solvation mit Pyridin werden diese Banden erwartungsgemäss nur wenig beeinflusst, da sich wegen der Chlorbrücken von 4 die Koordinationszahl am Wolfram bei 7 nicht ändert. Die Komplexe 3 und 4 weisen neben  $\text{WCl}$ -Valenzschwingungen des terminalen Typs [16] die charakteristischen Valenzschwingungen des  $\text{WCl}_2\text{W}$ -Brückentyps [16] auf, was bei 3 die Dimerisierung, bei 4 die Polymerisierung bedingt. Diese Schwingungen fehlen naturgemäss im Spektrum von 7. Die  $\text{WC}_2$ -Valenzschwingungen treten wieder wie bei 2 recht kurzweilig auf, was auf vergleichbar feste Bindungen der Metallacyclopropengruppen hinweist. Dies wird durch das Massenspektrum von 3 bestätigt, in dem neben dem Molekülionenpeak des Monomeren  $\text{WCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3)^+$  auch die Ionenfragmente  $\text{WCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_2)^+$  und  $\text{WCl}_3(\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{C})^+$  auftreten, letzteres mit hoher Intensität. Dies lässt wie bei 2 auf eine bevorzugte Abspaltung von  $\text{ClSiMe}_3$  schliessen, wobei in diesem Fall der  $\text{Cl}$ -Ligand vom Wolfram stammt.

Eine sichere Entscheidung der Frage, an welcher der beiden Alkylgruppen das Wolfram bei 3 koordiniert ist, lässt sich aufgrund des  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektrums des Diethyletherats,  $[\text{WCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{OEt}_2)]$ , treffen. Figur 1 gibt das Gated-Decoupling- $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektrum des Etherats bei 263 K wieder. Die Signale der C-Atome der koordinierten Dreifachbindung werden bei 265.53 und

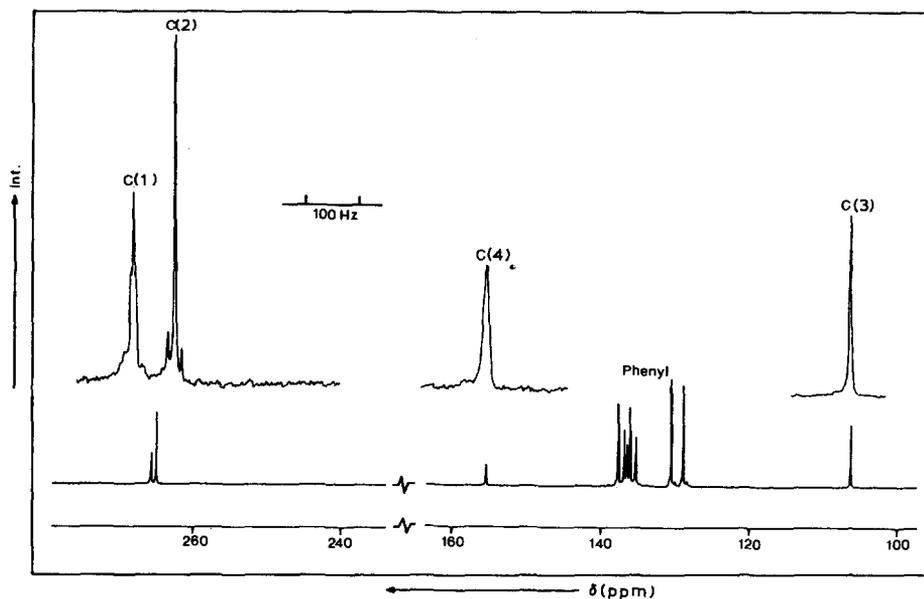


Fig. 1. Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{WCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{OEt}_2)]$  (Gated Decoupling).

264.76 ppm gefunden. Von beiden Signalen weist das stärker tieffeld-verschobene Signal eine noch erkennbare Tripletstruktur auf ( $^3J(\text{C},\text{H})$  4.4 Hz) und ist somit C(1) zuzuordnen. Die geringfügige Abnahme der vicinalen Kopplungskonstante gegenüber dem freien Liganden (5.1 Hz) steht auch im Einklang mit der Beobachtung, dass mit abnehmendem *s*-Anteil im Bindungsorbital des koppelnden C-Atoms eine Abnahme der Kopplungskonstante zu erwarten ist [26]. Für C(2) verbleibt dann das Signal bei 264.76 ppm, das ausserdem noch zwei  $^{183}\text{W}$ -Satelliten aufweist ( $^1J(\text{W},\text{C})$  13.3 Hz), die beim C(1)-Signal nicht aufgelöst sind.

Demgegenüber erscheinen die beiden C-Atome der freien Dreifachbindung bei 155.48 und 106.29 ppm. Erwartungsgemäss weist eines der beiden Signale (155.48 ppm) eine nicht ganz aufgelöste Multipletstruktur auf ( $^3J(\text{C},\text{H})$  2.5 Hz) und ist

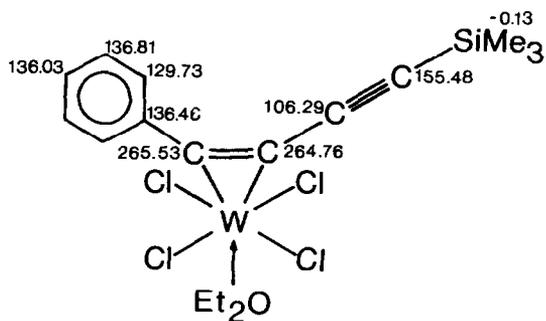


Fig. 2. Zuordnung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von  $[\text{WCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{OEt}_2)]$ .

TABELLE 3

KRISTALLDATEN UND ANGABEN ZUR KRISTALLSTRUKTURBESTIMMUNG VON  $[W_2Cl_8(PhC\equiv CC\equiv CSiMe_3)(Py)_2]$ 

Gitterkonstanten	$a$ 880.00(6), $b$ 2866.0(20), $c$ 1501.2(10) pm $\beta$ 94.44(3) $^\circ$
Zellvolumen	3774.8 $\text{Å}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Ausgelöschte Reflexe	$h0l: l = 2n + 1; 0k0: k = 2n + 1$
Messgerät	Vierkreisdiffraktometer, Syntex R3
Strahlung	Mo- $K_\alpha$ (Graphit-Monochromator)
Messtemperatur	20 $^\circ$ C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Messbereich, Abtastungsmodus	$\omega$ -scan; 3.5–56 $^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	7545
Zahl der unabhängigen Reflexe	4154
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor Zerfallskorrektur (40% Intensitätsverlust) numerische Absorptionskorrektur $\mu$ (Mo- $K_\alpha$ 68.4 $\text{cm}^{-1}$ )
Strukturaufklärung	Patterson-Methoden
Verfeinerung	anisotrop
Restriktionen	Phenylrest als starre Gruppe gerechnet
Verwendete Rechenprogramme	SHELXTL [34]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$ , $\Delta f''$	International Tables
$R = \sum  F_0  -  F_c  / \sum  F_0 $	0.096

somit dem zur Trimethylsilylgruppe benachbarten C-Atom C(4) zuzuordnen. In Fig. 2 ist eine vollständige Zuordnung aller C-Atome angegeben.

Die bevorzugte Koordinierung des elektronenarmen  $d^2$ -Fragments  $WCl_4$  an die zur Phenylgruppe benachbarte, elektronenreichere CC-Dreifachbindung ist nach MO-Überlegungen plausibel. Eine Wechselwirkung des  $\pi_{||}$ -Orbitals mit einem elektronenarmen Metallfragment sollte zu einer stärkeren  $\sigma$ -Donorwirkung des Liganden führen. Hinzu kommt die Wechselwirkung eines symmetrieeigneten  $d$ -Orbitals mit dem  $\pi_{||}^*$ -Orbital des Liganden, die nach EHMO-Rechnungen und Populationsanalysen von Hoffmann [12] einen erheblichen Bindungsbeitrag zur  $WC_2$ -Bindung liefern sollte. Im vorliegenden Fall könnten zum Ligand transferierte Elektronen nicht nur zu einer vermehrten Population des  $\pi^*$ -Orbitals, sondern auch zur Population der in Konjugation stehenden antibindenden Molekülorbitale der Phenylgruppe führen.

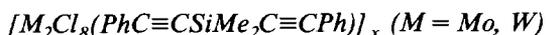
In Übereinstimmung mit der Erwartung werden für das Diethyletherat von **4**,  $[W_2Cl_8(PhC\equiv CC\equiv CSiMe_3)(OEt_2)_2]$ , für die vier chemisch und magnetisch nicht äquivalenten C-Atome der beiden koordinierten Alkingruppen vier Signale bei  $\delta$  268.87, 268.68, 259.42 und 258.87 ppm beobachtet.

#### Kristallstruktur von $[W_2Cl_8(PhC\equiv CC\equiv CSiMe_3)(Py)_2]$

Die kristallographischen Daten enthält Tab. 3, in Tab. 4 sind die

Bindungsabstände und -winkel aufgeführt, Atomkoordinaten siehe Tab. 5 \*. Die Verbindung hat eine Molekülstruktur, in der die beiden Wolframatome siebenfach jeweils von den beiden C-Atomen der seitlich und nahezu symmetrisch koordinierten Alkingruppen, von vier äquatorialen Chloratomen und von den N-Atomen der Pyridinliganden umgeben sind (siehe Fig. 3). Wegen des *trans*-Effektes der Metallacyclopropengruppen und wegen der 7-fach-Koordination sind die W–N-Abstände mit 233 bzw. 236 pm deutlich länger als im *trans*-[WCl<sub>4</sub>(Py)<sub>2</sub>] (218 pm [27]). Wegen des *trans*-Effektes der WC<sub>2</sub>-Gruppen vermögen auch die Chloratome mit den Wolframatomen keine gemeinsame Ebene zu bilden. Beide W-Atome sind um 33 pm aus den Cl<sub>4</sub>-Ebenen in Richtung auf die Alkinligandengruppen herausgerückt. Die mittleren WC-Abstände sind mit 204 bzw. 208 pm ähnlich kurz wie in anderen Alkinkomplexen des Wolfram(IV) [2–4]. Die Abstände sind vergleichbar mit den WC-Abständen in Wolframcarbenkomplexen, z.B. Cp<sub>2</sub>W=C(H)Ph (205 pm [28]), so dass man auch den WC<sub>2</sub>-Gruppen des Dialkinkomplexes 7 deutliche WC- $\pi$ -Bindungsanteile zuschreiben muss. Dies findet auch Bestätigung in den sehr kurzwelligen WC<sub>2</sub>-Valenzschwingungsfrequenzen im IR-Spektrum (s.o.).

Obwohl die Atomparameter der C-Atome neben den stark streuenden Wolframatomen nicht sehr genau sind, fallen doch die deutlich verschiedenen langen CC-Abstände der beiden Alkingruppen auf. Sie betragen 140 pm für C(11)–C(12) und 125 pm für C(13)–C(14), während in anderen Alkinkomplexen von Wolfram(IV) C=C-Abstände von etwa 130 pm angetroffen werden [2–4], was etwa Doppelbindungen entspricht. Auch im IR-Spektrum sind die beiden C=C-Valenzschwingungen mit 1694 bzw. 1638 cm<sup>-1</sup> deutlich verschieden. Wegen des Diederwinkels der beiden WC<sub>2</sub>-Ebenen von 95° zueinander sind diese Schwingungen auch nahezu ungekoppelt [18], weshalb sie als charakteristisch gelten können. Die ungewöhnlich lange Bindung C(11)–C(12) findet ihre Entsprechung in der auffällig kurzen Bindung C(12)–C(13) von 135 pm, was auf eine allenartige Angleichung der Bindungslängen der Gruppe C(11)–C(12)–C(13) hinweist. Möglicherweise ist dies auch die Ursache für den unerwarteten Diederwinkel der beiden Metallacyclopropengruppen von 95° zueinander, da Packungsgründe hierfür nicht erkennbar sind. In dem einzigen bisher bekannten Beispiel eines kristallographisch untersuchten Dialkinkomplexes mit zwei koordinierten Alkingruppen, [ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)Mn(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(MeC≡CC≡CMe), sind die beiden MnC<sub>2</sub>-Gruppen in *trans*-Position coplanar zueinander [22].



Im Zusammenhang mit dem koordinationschemischen Verhalten konjugierter Dialkine erschien uns auch die Frage interessant, ob die Metallfragmente MCl<sub>4</sub> von Molybdän und Wolfram mit dem nichtkonjugierten Dialkin Di-(phenylethynyl)dimethylsilan



\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51811, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

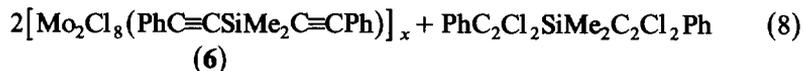
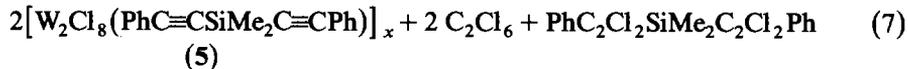
TABELLE 4

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND -WINKEL (°) VON  $[W_2Cl_8(PhC\equiv CC\equiv CSiMe_3)(Py)_2]$ 

W(1)-Cl(1)	238.7(8)	W(2)-Cl(5)	236.8(9)
W(1)-Cl(2)	236.5(9)	W(2)-Cl(6)	235.5(9)
W(1)-Cl(3)	229.7(9)	W(2)-Cl(7)	234.7(8)
W(1)-Cl(4)	235.7(9)	W(2)-Cl(8)	232.4(8)
W(1)-N(1)	233(3)	W(2)-N(2)	236(2)
W(1)-C(11)	209(3)	W(2)-C(13)	204(3)
W(1)-C(12)	207(3)	W(2)-C(14)	204(3)
C(11)-C(12)	140(4)	Si-C(11)	184(3)
C(12)-C(13)	135(4)	Si-C(21)	184(3)
C(13)-C(14)	125(4)	Si-C(22)	179(3)
C(14)-C(15)	146(4)	Si-C(23)	181(6)
Cl(1)-W(1)-Cl(2)	164.3(3)	Cl(5)-W(2)-Cl(6)	87.2(3)
Cl(1)-W(1)-Cl(3)	90.0(3)	Cl(5)-W(2)-Cl(7)	163.7(3)
Cl(1)-W(1)-Cl(4)	86.0(3)	Cl(5)-W(2)-Cl(8)	88.6(3)
Cl(2)-W(1)-Cl(3)	86.2(3)	Cl(6)-W(2)-Cl(7)	91.9(3)
Cl(2)-W(1)-Cl(4)	93.4(3)	Cl(6)-W(2)-Cl(8)	163.3(3)
Cl(3)-W(1)-Cl(4)	163.7(3)	Cl(7)-W(2)-Cl(8)	87.6(3)
Cl(1)-W(1)-N(1)	81.8(7)	Cl(5)-W(2)-N(2)	81.7(6)
Cl(2)-W(1)-N(1)	82.6(7)	Cl(6)-W(2)-N(2)	81.6(6)
Cl(3)-W(1)-N(1)	83.0(7)	Cl(7)-W(2)-N(2)	82.1(6)
Cl(4)-W(1)-N(1)	80.8(7)	Cl(8)-W(2)-N(2)	81.9(9)
Cl(1)-W(1)-C(11)	113.5(8)	Cl(5)-W(2)-C(13)	84.8(9)
Cl(1)-W(1)-C(12)	83.4(8)	Cl(5)-W(2)-C(14)	112.7(9)
Cl(2)-W(1)-C(11)	82.0(8)	Cl(6)-W(2)-C(13)	107.6(9)
Cl(2)-W(1)-C(12)	111.5(8)	Cl(6)-W(2)-C(14)	87(1)
Cl(3)-W(1)-C(11)	111.0(7)	Cl(7)-W(2)-C(13)	110.8(9)
Cl(3)-W(1)-C(12)	87.1(9)	Cl(7)-W(2)-C(14)	83.4(8)
Cl(4)-W(1)-C(11)	85.0(7)	Cl(8)-W(2)-C(13)	88.0(9)
Cl(4)-W(1)-C(12)	108.1(9)	Cl(8)-W(2)-C(14)	110(1)
N(1)-W(1)-C(11)	158.4(9)	N(2)-W(2)-C(13)	163(1)
N(1)-W(1)-C(12)	162(1)	N(2)-W(2)-C(14)	161(1)
Si-C(11)-W(1)	146(1)	C(15)-C(14)-W(2)	144(2)
C(12)-C(11)-W(1)	71(2)	C(13)-C(14)-W(2)	72(2)
C(11)-C(12)-W(1)	69(2)	C(14)-C(13)-W(2)	72(2)
C(13)-C(12)-W(1)	151(3)	C(12)-C(13)-W(2)	141(3)
C(15)-C(14)-C(13)	144(3)	C(21)-Si-C(23)	111(2)
C(14)-C(13)-C(12)	146(3)	C(21)-Si-C(11)	117(1)
C(13)-C(12)-C(11)	137(3)	C(22)-Si-C(23)	115(2)
C(12)-C(11)-Si	145(2)	C(22)-Si-C(11)	102(2)
C(21)-Si-C(22)	108(2)	C(23)-Si-C(11)	105(2)
<i>Diederwinkel (°)</i>			
W(1)-C(11)-C(12) W(2)-C(13)-C(14)		94.9	
<i>Abstand einzelner Atome über Ebenen (pm)</i>			
W(1) über Cl(1)-Cl(2)-Cl(3)-Cl(4)		32.7	
W(2) über Cl(5)-Cl(6)-Cl(7)-Cl(8)		33.3	

sowohl (1:1)- als auch (2:1)-Komplexe zu bilden vermögen. Übergangsmetallkomplexe mit diesem Liganden sind bisher nur von Platin(0) und Kobalt(0) beschrieben [29,30]. Stone und Mitarbeiter konnten durch Umsetzung mit

$[(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)]$  sowohl eine (1 : 1)- als auch eine (2 : 1)-Koordinationszahl vier haben [29]. Wir fanden, dass sich sowohl Molybdänpentachlorid als auch Wolframhexachlorid mit Di-(phenylethynyl)dimethylsilan ausschliesslich unter Bildung der (2 : 1)-Komplexe (5) bzw. (6) umsetzen:



Beide nach Gl. 7, 8 entstandenen Dialkinkomplexe sind sehr schwerlösliche, dunkelbraune Kristallpulver, von denen 5 nur wenig, 6 hingegen sehr feuchtigkeitsempfindlich ist. Bei Versuchen, nur eine der beiden Alkingruppen zu koordinieren, sinkt die Ausbeute an 5 sehr stark ab, während zugleich Polymerisation des Dialkins stattfindet.

Mit Pyridin bildet 5 den stabilen Komplex  $[W_2Cl_8(PhC\equiv CSiMe_2C\equiv CPh)(Py)_2]$  (8), dessen Löslichkeit in Dichlormethan gering ist. Dagegen wird durch Einwirkung von Pyridin auf 6 der Dialkinligand abgelöst, wobei sich  $[MoCl_4(Py)_2]$  bildet. Von dem in  $CD_2Cl_2$  löslichen Diethyletherat des Wolframkomplexes 5,  $[W_2Cl_8(PhC\equiv CSiMe_2C\equiv CPh)(OEt_2)_2]$ , liess sich ein  $^{13}C$ -Kernresonanzspektrum aufnehmen, welches erwartungsgemäss nur zwei Signale für die Alkin-C-Atome bei 277.38 und 271.42 ppm aufweist.

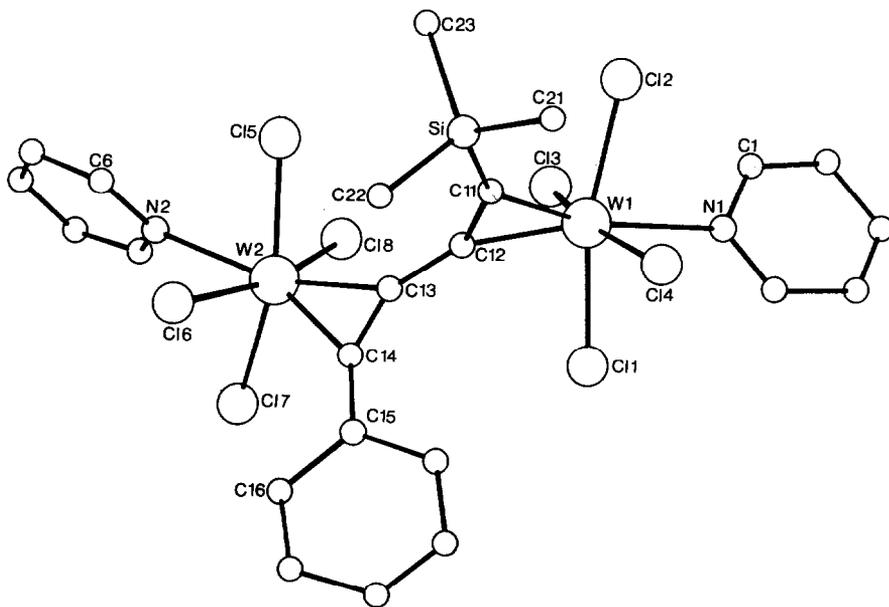


Fig. 3. Molekülstruktur von  $[W_2Cl_8(PhC\equiv CC\equiv CSiMe_2)(Pyridin)_2]$  (ohne H-Atome).

TABELLE 5

ATOMKOORDINATEN UND PARAMETER DER ISOTROPEN THERMISCHEN SCHWINGUNG FÜR  $[W_2Cl_8(PhC\equiv C\equiv CSiMe_3)(PYRIDIN)_2]$  (Temperaturfaktor:  $\exp(-8\pi^2 U \sin^2\theta/\lambda^2)$ ,  $U$ -Werte ( $\text{\AA}^2$ ) für, W, Cl, N, Si und C als äquivalente Werte aus den Parametern der anisotropen Schwingung berechnet)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{equiv}$
W(1)	-0.0004(2)	0.65453(4)	0.53634(7)	0.0406(4)
W(2)	0.2515(2)	0.64132(5)	0.85350(7)	0.0413(4)
Cl(1)	-0.2142(10)	0.6609(3)	0.6242(5)	0.056(3)
Cl(2)	0.172(1)	0.6626(4)	0.4240(5)	0.070(4)
Cl(3)	0.083(1)	0.7267(3)	0.5855(5)	0.062(3)
Cl(4)	-0.0136(1)	0.5935(3)	0.4609(5)	0.063(3)
Cl(5)	0.455(1)	0.6315(3)	0.7606(5)	0.063(3)
Cl(6)	0.334(1)	0.5719(3)	0.9260(5)	0.066(3)
Cl(7)	0.1040(10)	0.6619(3)	0.9711(5)	0.061(3)
Cl(8)	0.232(1)	0.7184(3)	0.8061(5)	0.057(3)
N(1)	-0.158(3)	0.6986(10)	0.437(2)	0.055(10)
N(2)	0.449(3)	0.6729(9)	0.951(1)	0.040(8)
Si	0.277(1)	0.5546(4)	0.5465(6)	0.053(3)
C(1)	-0.102(5)	0.734(1)	0.390(2)	0.07(1)
C(2)	-0.186(5)	0.762(1)	0.334(2)	0.07(1)
C(3)	-0.335(4)	0.752(1)	0.318(2)	0.07(1)
C(4)	-0.391(5)	0.715(1)	0.357(2)	0.07(2)
C(5)	-0.310(5)	0.689(1)	0.420(2)	0.06(1)
C(6)	0.577(4)	0.653(1)	0.960(2)	0.06(1)
C(7)	0.683(6)	0.673(1)	1.023(2)	0.11(2)
C(8)	0.647(7)	0.716(2)	1.066(2)	0.12(2)
C(9)	0.528(6)	0.734(1)	1.053(2)	0.11(2)
C(10)	0.435(4)	0.712(1)	0.997(2)	0.07(1)
C(11)	0.154(3)	0.6023(9)	0.581(2)	0.035(9)
C(12)	0.106(3)	0.628(1)	0.653(2)	0.04(1)
C(13)	0.116(4)	0.623(1)	0.743(2)	0.04(1)
C(14)	0.061(3)	0.605(1)	0.809(2)	0.06(1)
C(15)	-0.056(3)	0.5732(9)	0.8361(10)	
C(16)	-0.058(3)	0.5569(9)	0.9236(10)	
C(17)	-0.180(3)	0.5295(9)	0.9476(10)	
C(18)	-0.298(3)	0.5184(9)	0.8843(10)	
C(19)	-0.296(3)	0.5347(9)	0.7968(10)	
C(20)	-0.175(3)	0.5621(9)	0.7727(10)	
C(21)	0.213(4)	0.523(1)	0.443(2)	0.07(1)
C(22)	0.269(5)	0.515(1)	0.638(2)	0.07(1)
C(23)	0.461(6)	0.582(2)	0.537(3)	0.11(2)

Charakteristische Banden der IR-Spektren von **5**, **6** und **8** sind in Tab. 6 enthalten. Die Spektren weisen im Vergleich zu denen von **4** bzw. **7** keine Besonderheiten auf, so dass sie im einzelnen keines Kommentars bedürfen. Wegen der Äquivalenz der beiden Metallacyclopropeneinheiten tritt auch jeweils nur eine C=C-Valenzschwingung auf, obwohl nach den Auswahlregeln je zwei zu erwarten sind (Gleich- und Gegentakttyp [18]). Da jedoch die beiden Alkingruppen über eine gewinkelte SiMe<sub>2</sub>-Brücke verbunden sind, ist keine nennenswerte Kopplung [18] zu erwarten, so dass beide C=C-Valenzschwingungen koinzidieren.

TABELLE 6

CHARAKTERISTISCHE BANDEN DER IR-SPEKTREN ( $\nu$  (cm<sup>-1</sup>)) VON 5, 6 UND 8

$[\text{W}_2\text{Cl}_8(\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_2\text{-C}\equiv\text{CPh})_x$ (5)	$[\text{Mo}_2\text{Cl}_8(\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_2\text{-C}\equiv\text{CPh})_x$ (6)	$[\text{W}_2\text{Cl}_8(\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_2\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{Py})_2]$ (8)	Zuordnung
1648st	1692m	1660st	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1253st	1260m,br		$\delta_s(\text{CH}_3)$
973st	814m	935m	$\nu(\text{MC}_2)$
843m	843m		$\rho_{as}(\text{CH}_3)$
765st	758m,br		$\rho_s(\text{CH}_3)$
610m			
		443s	$\nu(\text{W} \leftarrow \text{Py})$
380Sch			
345st,br	368st,br	352m	$\nu(\text{MCl}_{\text{terminal}})$
320st	324s	321st	
270ss	285Sch } 277m }		$\nu(\text{MCl}_2\text{M})$

### Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluss von Feuchtigkeit; sie wurden unter Argon vorgenommen.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  wurden über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  destilliert, Diethylether und Tetrahydrofuran wurden über Natrium/Kalium-Legierung getrocknet, Pyridin über KOH.  $\text{BrC}\equiv\text{CSiMe}_3$  wurde durch Desilylierung aus Bis-(trimethylsilyl)acetylen (Aldrich) mit Methyllithium in  $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$  und anschliessender Substitution des Lithiumacetylids durch Brom in Pyridin hergestellt [31].  $\text{ClC}\equiv\text{CSiMe}_3$  erhielten wir aus *trans*-1,2-Dichlorethen (Aldrich) und Methyllithium sowie anschliessender Silylierung des Lithiumchloracetylids mit Trimethylchlorsilan [32]. Die Herstellung von  $\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3$  erfolgte in Anlehnung an [24] durch Kupplung von Bromethinyltrimethylsilan mit Kupfer(I)-phenylacetylid, das durch Lithiierung von Phenylacetylen (Merck) mit *n*-Butyllithium und anschliessender Umsetzung mit  $\text{CuBr}$  zugänglich ist, in Pyridin.  $\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$  erhielten wir durch Reaktion von Dichlordimethylsilan mit zwei Äquivalenten Lithiumphenylacetylid in Ether [33].  $\text{CuBr}$  wurde durch Reduktion von  $\text{CuBr}_2$  mit Natriumsulfit in wässriger Lösung hergestellt,  $\text{MoCl}_5$  bzw.  $\text{WCl}_6$  wurden aus den Elementen erhalten nach Reduktion der Metallpulver im erhitzten Wasserstoffstrom.

Für die IR-Spektren stand ein Perkin-Elmer-Gerät, Typ 577, zur Verfügung, Nujolverreibungen, CsBr-Scheiben. Das Raman-Spektrum von  $\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3$  wurde mit einem Spektrometer Cary 83 registriert, Argon-Laser, 514.5 nm. Die <sup>13</sup>C-Kernresonanzspektren wurden an den Geräten WH-400 der Firma Bruker (100.61 MHz) und XL-100 (25.16 MHz) der Firma Varian aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in  $\delta$ -Werten, bezogen auf das jeweils angegebene Lösungsmittel (als interner Standard gegen TMS) angegeben. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte an einem Varian-Gerät Typ CH 7a. Die GC/MS-Messungen wurden an einem Massenspektrometer MAT 711 (Varian) aufgenommen, kombiniert mit einem Gaschromatographen (Säule: 2 m  $\times$   $\frac{1}{8}$ " , 4% SE52 auf Chromosorb G, AW-DMCS, 80/100 mesh). Für die analytischen Gaschromatogramme stand ein Perkin-Elmer-Gerät Typ 900 zur Verfügung (Säule 3 m  $\times$   $\frac{1}{8}$ " , übriges wie oben).

$$[WCl_4(ClC\equiv CSiMe_3)]_2$$

Zu einer Suspension von 6.13 g  $WCl_6$  (15.5 mmol) in 40 ml  $CCl_4$  und 8 ml  $C_2Cl_4$  wurden 2.85 g  $ClC\equiv CSiMe_3$  (21.5 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 8 h unter Rückfluss erhitzt. Beim langsamen Abkühlen fielen dunkelgrüne Kristalle aus, die abfiltriert, mit  $CCl_4$  gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden. Ausb. 5.07 g (72%). Elementaranalyse: Gef.: C, 12.95; H, 1.94; Cl, 38.22; W, 41.01.  $WCl_5SiC_5H_9$  (458.3) ber.: C, 13.10, H, 1.98; Cl, 38.68; W, 40.11%.  $^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , 263 K; Gated-Decoupling)  $\delta$  1.25 (q,  $^1J$  121.6 Hz; Si( $CH_3$ )<sub>3</sub>); 274.19 (s, br,  $Me_3SiC\equiv$ ); 281.53 (s,  $ClC\equiv$ ).

$$[MoCl_4(ClC\equiv CSiMe_3)]_2$$

1.46 g Chlorethynyltrimethylsilan (11.0 mmol) wurden zu einer Suspension aus 2.09 g  $MoCl_5$  (7.6 mmol) in 40 ml  $CCl_4$  zugegeben. Unter leichter Erwärmung bildete sich bereits nach 5 Min ein rotbraunes Produkt, das nach weiterem 12-stündigem Rühren abfiltriert wurde. Das orangebraune Produkt wurde mit  $CCl_4$  gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 1.98 g (70%). Elementaranalyse: Gef.: C, 14.77; H, 2.21; Cl, 48.99.  $MoCl_5SiC_5H_9$  (370.4) ber.: C, 16.21; H, 2.45; Cl, 47.86%.

$$[WCl_4(PhC\equiv CC\equiv CSiMe_3)]_2$$

5.00 g  $PhC\equiv CC\equiv CSiMe_3$  (25.2 mmol) wurden in 40 ml  $CCl_4$  und 10 ml  $C_2Cl_4$  gelöst und bei einer Ölbadtemperatur von 95°C am Rückfluss erhitzt. Innerhalb von 4.5 h wurden 3.25 g  $WCl_6$  (8.2 mmol) über eine Extraktionsfritte (G 3) durch siedendes  $CCl_4$  in die Reaktionslösung hineinextrahiert. Nach weiteren 12 h Erhitzen des Reaktionsgemisches unter Rückfluss wurde das goldbraune Produkt abfiltriert, mit  $CCl_4$  und  $CH_2Cl_2$  gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 4.06 g (94%). Elementaranalyse: Gef.: C, 29.76; H, 2.65; Cl, 26.97; W, 35.13.  $WCl_4SiC_{13}H_{14}$  (524.0) ber.: C, 29.86; H, 2.69; Cl, 27.06; W, 35.09%.

$^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , 263 K; Gated-Decoupling):  $\delta$  -0.13 (q,  $^1J$  121.0 Hz; Si( $CH_3$ )<sub>3</sub>), 106.29 (s, C(3)), 155.48 (m,  $^3J$  2.5 Hz; C(4)), 129.73 (m,  $^1J$  163.1 Hz; *ortho*-C), 136.03 (m,  $^1J$  162.5 Hz; *para*-C), 136.46 (m,  $J$  8.2 Hz; *ipso*-C), 136.81 (m,  $^1J$  163.5 Hz; *meta*-C), 264.76 (s,  $^1J(W,C)$  13.3 Hz; C(2)), 265.53 (t,  $^3J$  4.4 Hz; C(1)).

$$[W_2Cl_8(PhC\equiv CC\equiv CSiMe_3)]_x$$

1.70 g  $PhC\equiv CC\equiv CSiMe_3$  (8.6 mmol) wurden zu einer Suspension von 6.00 g  $WCl_6$  (15.1 mmol) in 40 ml  $CCl_4$  und 10 ml  $C_2Cl_4$  hinzugegeben und 7.5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das ausgefallene schwarzbraune, pulverige Produkt abfiltriert und mit viel  $CCl_4$  und  $CH_2Cl_2$  gewaschen, um noch überschüssiges  $WCl_6$  aus dem Produkt zu entfernen. Das Produkt wurde anschließend noch mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 5.04 g (69%). Elementaranalyse: Gef.: C, 17.97; H, 1.54; Cl, 35.70.  $W_2Cl_8SiC_{13}H_{14}$  (850.0) ber.: C, 18.38; H, 1.66; Cl, 33.38%.  $^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , 268 K):  $\delta$  -0.60, 129.34, 134.85, 135.89, 138.04, 258.87, 259.42, 268.68, 268.87 ppm.

$$Py_2W_2Cl_8(PhC\equiv CC\equiv CSiMe_3)$$

1.25 g  $[W_2Cl_8(PhC\equiv CC\equiv CSiMe_3)]_x$  (1.47 mmol) wurden in 20 ml  $CH_2Cl_2$  suspendiert. Nach Zugabe von 0.237 ml Pyridin (2.95 mmol) wurde eine dunkelrote Lösung erhalten, die unmittelbar nach Zugabe des Pyridins über eine Glasfritte (G

3) abfiltriert wurde, um die zu schnelle Bildung von Kristallkeimen in der Mutterlauge zu verhindern. Nach 12-stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurden schwarzrote Einkristalle von blättchenförmigem Habitus erhalten, die abfiltriert und mit Argon trocken geblasen wurden. Ausb. 0.91 g (61%). Elementaranalyse: Gef.: C, 26.43; H, 2.40; N, 3.03.  $W_2Cl_8SiN_2C_{23}H_{24}$  (1007.9) ber.: C, 27.41; H, 2.40; N, 2.78%.



Zu einer Suspension aus 11.17 g  $WCl_6$  (28.2 mmol) in 25 ml  $CCl_4$  und 15 ml  $C_2Cl_4$  wurde eine Lösung aus 5.83 g  $PhC\equiv CSiMe_2C\equiv CPh$  (22.4 mmol) in 25 ml  $CCl_4$  hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde ein schwarzbraunes Pulver isoliert, das sehr sorgfältig mit  $CCl_4$  und  $CH_2Cl_2$  gewaschen wurde, um polymere Nebenprodukte von dem in beiden Lösungsmitteln nahezu unlöslichen Produkt zu entfernen. Dann wurde das sehr feinteilige Pulver im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 6.38 g (50%). Elementaranalyse: Gef.: C, 23.59; H, 1.63; Cl, 32.46; W, 40.81.  $W_2Cl_8SiC_{18}H_{16}$  (911.7) ber.: C, 23.71; H, 1.77; Cl, 31.11; W, 40.33%.  $^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  -2.26, 129.96, 135.53, 138.12, 138.96, 271.42, 277.38.



1.64 g  $[W_2Cl_8(PhC\equiv CSiMe_2C\equiv CPh)]_x$  (1.80 mmol) wurden in 30 ml  $CH_2Cl_2$  suspendiert. Mit einer Mikropipette wurden 0.29 ml Pyridin (3.60 mmol) hinzugegeben. Es konnte keine Veränderung der Reaktionsmischung (Farbwechsel, Löslichkeitsverhalten) festgestellt werden. Nach Zugabe von 10 ml  $CCl_4$  wurde ein braunes Pulver abfiltriert, das im Hochvakuum getrocknet wurde. Ausb. 1.36 g (71%). Elementaranalyse: Gef.: C, 33.23; H, 2.52; N, 2.71.  $W_2Cl_8SiN_2C_{28}H_{26}$  (1069.9) ber.: C, 31.43; H, 2.45; N, 2.62%.



5.75 g  $PhC\equiv CSiMe_2C\equiv CPh$  (22.1 mmol) wurden in 25 ml  $CCl_4$  gelöst und langsam zu der dunkelroten Suspension aus 4.04 g  $MoCl_5$  (14.8 mmol) in 40 ml  $CCl_4$  zugetropft. Nach zweitägigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das braune, pulverförmige Produkt abfiltriert, mit  $CCl_4$  gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 5.25 g (96%). Elementaranalyse: Gef.: C, 30.81; H, 2.17; Cl, 37.62.  $Mo_2Cl_8SiC_{18}H_{16}$  (735.9) ber.: C, 29.38; H, 2.19; Cl, 38.54%.

## Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie grosszügig mit Sachmitteln gefördert.

## Literatur

- 1 E. Hey, F. Weller und K. Dehnicke, Naturwiss., 70 (1983) 41; Z. Anorg. Allg. Chem., 514 (1984) 25.
- 2 G. Uhl, E. Hey, G. Becker, F. Weller und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. Chem., 497 (1983) 213.
- 3 E. Hey, F. Weller und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem., 514 (1984) 18.
- 4 K. Stahl, F. Weller, und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem., 518 (1984) 175.
- 5 F.A. Cotton und W.J. Roth, Inorg. Chim. Acta, 85 (1984) 17.
- 6 F.A. Cotton und W.T. Hall. Inorg. Chem., 19 (1980) 2352.
- 7 A. Greco, F. Pirinoli und G. Dall'Asta, J. Organomet. Chem., 60 (1973) 115.

- 8 K.H. Theopold, S.J. Holmes und R.R. Schrock, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1012; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 1010.
- 9 *Comprehensive Organometallic Chemistry*, G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.) Vol. 3-6, 8, Oxford, Pergamon Press, 1982.
- 10 E.O. Greaves, C.J.L. Lock und P.M. Maitlis, *Canad. J. Chem.*, 46 (1968) 3897.
- 11 J.L. Templeton, P.B. Winston und B.C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 7713.
- 12 K. Tatsumi, R. Hoffmann und J.L. Templeton, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 466.
- 13 K. Stahl, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 527 (1985) 7.
- 14 K. Stahl, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 15 C. Miniscloux, G. Martino und L. Sajus, *Bull. Soc. Chim. France*, (1973) 2179.
- 16 J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart-New York, 1986.
- 17 W. Steingross und W. Zeil, *J. Organomet. Chem.*, 6 (1966) 109.
- 18 J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart-New York, 1982.
- 19 J.L. Templeton und B.C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3288.
- 20 M. Kersting, Diplomarbeit, Universität Marburg 1985.
- 21 J.B.B. Heyns und F.G.A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 337.
- 22 G.G. Cash und R. Pettersen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1630.
- 23 K.H. Pannell und G.M. Crawford, *J. Coord. Chem.*, 2 (1973) 251.
- 24 W. Hübel und R. Mérenyi, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 930.
- 25 A. Ragni, G. Peyronel und E.F. Trogu, *Atti Soc. Nat. Mat. Modena*, 94 (1963) 1.
- 26 H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, G. Thieme-Verlag, Stuttgart-New York, 1984.
- 27 J.V. Brenčić, B. Čeh und P. Šegedin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 454 (1979) 181.
- 28 J.A. Marsella, K. Folting, J.C. Huffman und K.G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5596.
- 29 M. Ciriano, J.A.K. Howard, J.L. Spencer, F.G.A. Stone und H. Wadepohl, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1749.
- 30 S.D. Ibekwe und M.J. Newlands, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1965) 114.
- 31 J.A. Miller und G. Zweifel, *Synthesis*, (1983) 128.
- 32 R. West und L.C. Quass, *J. Organomet. Chem.*, 18 (1969) 55.
- 33 M.E. Freeburger und L. Spialter, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 652.
- 34 G.M. Sheldrick, *SHELXTL. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*. Universität Göttingen, Germany, 1983.