

*Journal of Organometallic Chemistry*, 427 (1992) 325–333  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22335

## Réaction du bis(dicarbonyl $\eta^5$ -cyclopentadiénylmolybdène-(I)) avec l'octa-1,7-diyne. Réactivité du $\mu$ -octa-1,7-diyne bis(dicarbonyl $\eta^5$ -cyclopentadiénylmolybdène(I)) vis-à-vis de réactifs spécifiques de la triple liaison carbone-carbone

N. Le Berre-Cosquer et R. Kergoat

*Unité Associée au CNRS, No. 322, Chimie, Electrochimie Moléculaires et Chimie Analytique, Equipe de Chimie Inorganique Moléculaire, Université de Bretagne Occidentale, 29287 Brest Cedex (France)*

(Reçu le 3 Août 1991)

### Abstract

The reaction of  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{XCO})_2]_2$  with octa-1,7-diyne gives rise to the formation of the tetranuclear complex  $[[\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{XCO})_2\}_2\text{-}\mu\text{-(}\mu\text{-HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2)_2]$  (1) and of the binuclear compound  $[[\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{XCO})_2\}_2(\mu\text{-HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CH})]$  (2). Specific reagents of acetylenic bonds,  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ ,  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{DTC})_2]$  (DTC: diethyldithiocarbamate anion) and tetracyanoethylene (TCNE) give the compounds  $[[\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_2\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{XCO})_2\}_2\text{-}\mu\text{-(}\mu\text{-HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2)_2]$  (3) and  $[[\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{XCO})_2\}_2\{\text{W}(\text{CO})(\text{DTC})_2\}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CH})]$  (4), in which the alkyne is a four-electron  $\pi$ -bonded ligand, and  $[[\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{XCO})_2\}_2(\mu\text{-}(\text{CN})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CH})]$  (5) obtained by elimination of HCN between TCNE and the proton of the complexed acetylenic group, respectively. The structure of these complexes is established on the basis of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy.

### Résumé

La réaction de  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{XCO})_2]_2$  sur l'octa-1,7-diyne conduit à la formation du complexe tétranucléaire  $[[\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{XCO})_2\}_2\text{-}\mu\text{-(}\mu\text{-HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2)_2]$  (1) et du composé binucléaire  $[[\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{XCO})_2\}_2(\mu\text{-HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CH})]$  (2). Des réactifs spécifiques de liaisons acétyléniques  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ ,  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{DTC})_2]$  (DTC: anion diéthylthiocarbamate) et le tétracyano-éthylène (TCNE) donnent respectivement les composés  $[[\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_2\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{XCO})_2\}_2\text{-}\mu\text{-(}\mu\text{-HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2)_2]$  (3),  $[[\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{XCO})_2\}_2\{\text{W}(\text{CO})(\text{DTC})_2\}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CH})]$  (4), dans lequel l'alcyne est lié au tungstène par don de quatre électrons, et  $[[\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{XCO})_2\}_2(\mu\text{-}(\text{CN})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CH})]$  (5) obtenu par élimination de HCN entre TCNE et le proton du groupement acétylénique complexé. La structure des différents complexes est établie à partir des données de RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ .

### Introduction

Nous avons montré dans un travail récent [1] que la réaction du vinylacétylène sur  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{XCO})_2]_2$  conduit à la formation d'un adduit 1/1  $\mu$ -alcyne  $[[\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{XCO})_2\}_2(\mu\text{-HC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2)]$  entre ces deux réactifs. Par réduction

Tableau 1

Données spectroscopiques RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du composé **2** ( $\delta$  (ppm);  $J$  (Hz))

	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$
<p>(2)</p>	5.58 (s, 1H, $\equiv\text{CH}$ complexe)	233.7–228.3 (CO)
	4.87 (s, 10H, $\text{C}_5\text{H}_5$ )	91.4 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )
	1.79 (t, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$ libre)	86.6 (d, $\text{C}\equiv\text{CH}$ complexe) ( $^1J(\text{CH})$ 210)
		84.1 (s, $\text{C}\equiv$ libre)
		69.1 (d, $\text{C}\equiv\text{CH}$ libre) ( $^1J(\text{CH})$ 247)
		58.2 (s, $\text{C}\equiv$ complexe)

de ce complexe par de l'amalgame de sodium, deux composés se forment: le complexe tétranucléaire comportant le ligand octa-1,7 diyne dont chacune des liaisons acétyléniques est complexée par une entité  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$ :  $[[\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\}_2]_2\text{-}\mu\text{-(}\mu\text{-HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2)_2]$ , et le composé binucléaire  $\mu\text{-}\sigma\text{-}\eta^3$  allylique:  $[[\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-}\sigma\text{-}\eta^3\text{-HC}\equiv\text{CH}\equiv\text{CHCH}_3)]$ . La formation du ligand diacétylénique dans la sphère de coordination du molybdène nous a incités à opposer directement l'octa-1,7 diyne à  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$  afin d'obtenir ces produits en plus grande quantité et d'en étudier la réactivité.

## Résultats et discussion

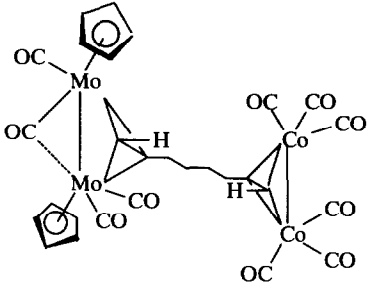
En solution toluénique, le dimère à triple liaison métal–métal  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$  réagit avec un excès d'octa-1,7 diyne pour donner le complexe tétranucléaire  $[[\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\}_2]_2\text{-}\mu\text{-(}\mu\text{-HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2)_2]$  (**1**) et un second composé  $[[\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CH})]$  (**2**) dans lequel un des groupements acétyléniques se trouve non complexé.

Ces deux composés peuvent être facilement différenciés par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . En effet dans le complexe **1** les deux protons acétyléniques résonnent à 5.79 ppm, tandis que le proton du groupement acétylénique libre de **2** apparaît sous forme de triplet à 1.79 ppm (Tableau 1). Pour mémoire, l'ensemble des données spectroscopiques du complexe **1**, déjà décrit par ailleurs [1], sont indiquées dans la partie expérimentale.

La complexation des groupements acétyléniques confère aux atomes de carbone correspondants un léger caractère d'hybridation  $sp^2$  qui se traduit par la position des pics de résonance des atomes de carbone en RMN  $^{13}\text{C}$  et surtout par la constante de couplage  $^1J(\text{CH})$ . Pour comparaison, dans l'adduit  $[[\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-HC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2)]$ ,  $\delta(\equiv\text{CH})$  76.7 ppm,  $^1J(\text{CH})$  210.3 Hz et  $\delta(\equiv\text{C})$  61.5 ppm [1], dans l'acétylène  $\delta(\equiv\text{CH})$  72 ppm [2] et  $^1J(\text{CH})$  250 Hz [3] et dans l'éthylène  $\delta(=\text{CH})$  123 ppm [2] et  $^1J(\text{CH})$  160 Hz [4]. L'existence d'une entité acétylénique non complexée est également confirmée en spectroscopie infrarouge par la présence des bandes de vibration  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  à 1805 et  $\nu(\text{C}\equiv\text{H})$  à 3295  $\text{cm}^{-1}$ .

Tableau 2

Données spectroscopiques RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du composé **3** ( $\delta$  (ppm);  $J$  (Hz))

	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$
	5.71 (s, HC≡)	233.6–228.1 (s, CO(Mo))
	5.54 (s, HC≡)	200.3 (s, CO(Co))
	4.87 (s, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	97.4 (s, C≡Co <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> )
		91.4 (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )
		86.3 (d, ≡CH((Mo(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CO) <sub>2</sub> )) ( <sup>1</sup> J(CH) 209)
		73.5 (d, ≡CH (Co <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> )) ( <sup>1</sup> J(CH) 222)
		57.8 (s, C≡(Mo(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CO) <sub>2</sub> )

Des réactifs spécifiques des triples liaisons carbone-carbone ont été testés vis-à-vis du complexe **2**. L'octacarbonyldicobalt en solution dans le toluène réagit sur **2** et conduit au composé hétéronucléaire **3** dans lequel la triple liaison libre du dialcyne est complexée de façon classique par l'entité  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$  (éq. 1). Cette complexation se traduit en spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  par le déblindage du proton  $\equiv\text{CH}$  initialement libre qui résonne maintenant à 5.71 ppm. En RMN  $^{13}\text{C}$  l'attribution des pics de résonance des atomes de carbone acétyléniques et des groupes carbonyle a été faite par comparaison avec le spectre du complexe **2** (Tableau 2).

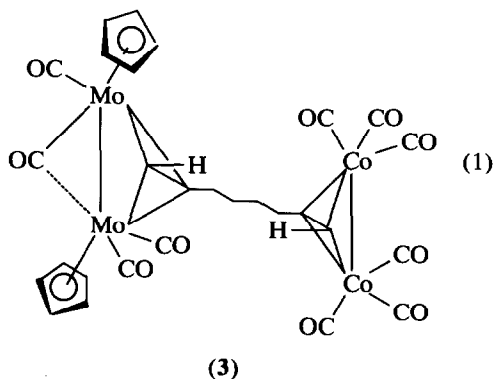
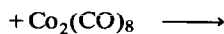
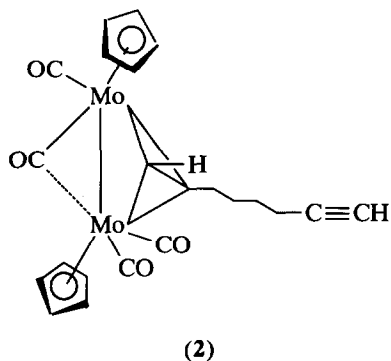
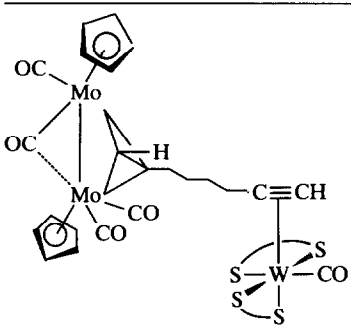
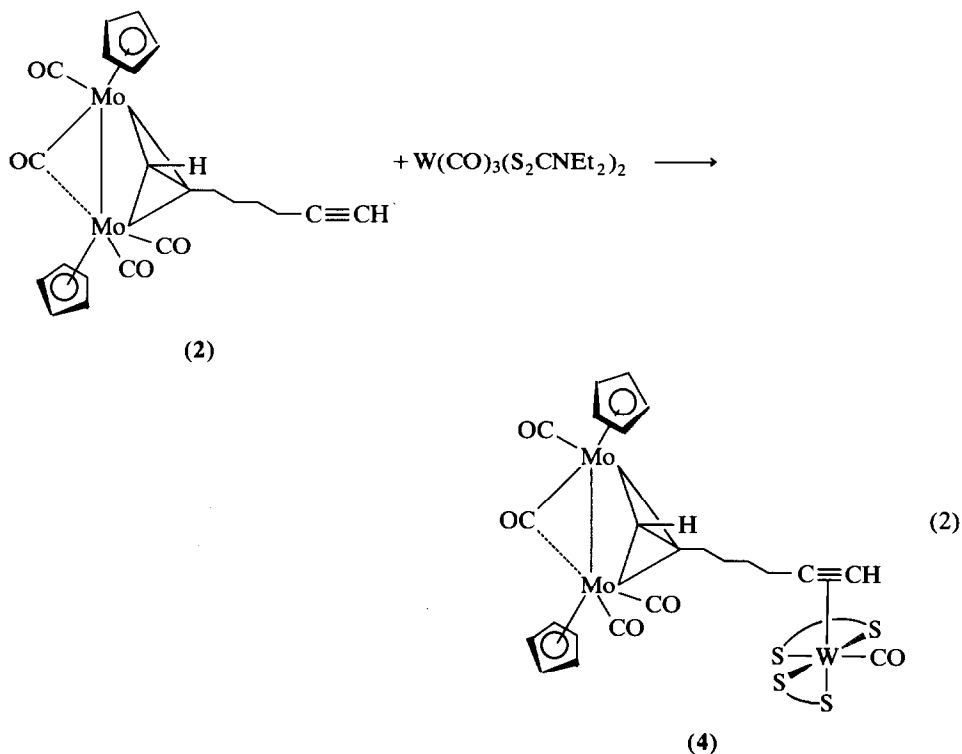


Tableau 3

Données spectroscopiques RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du composé 4 ( $\delta$  (ppm);  $J$  (Hz))

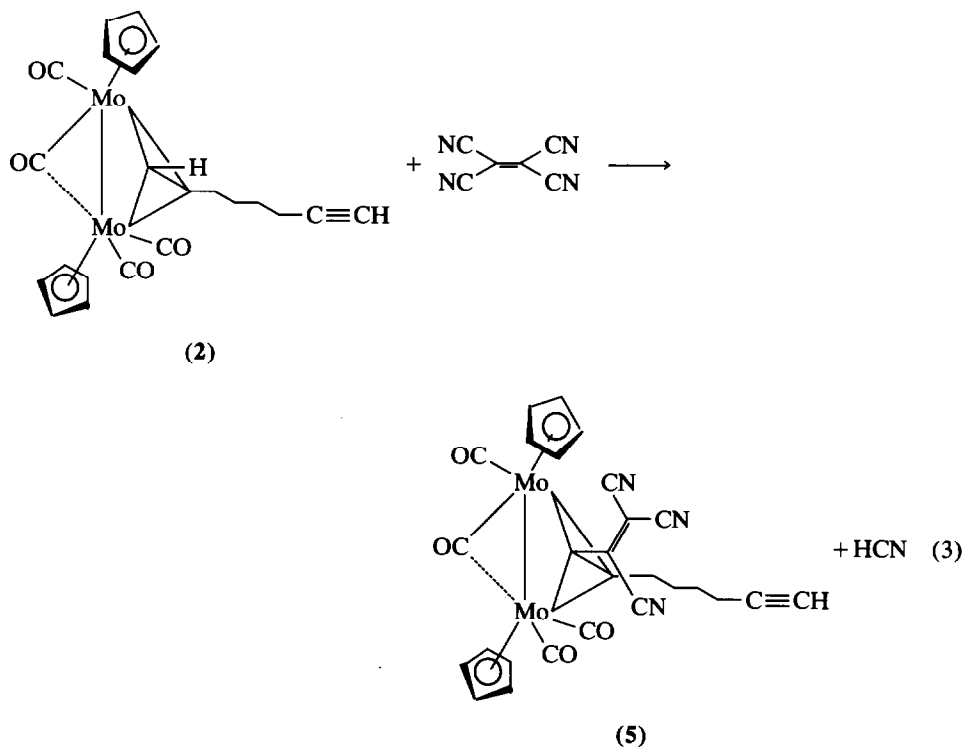
	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$
	12.82 (s, 1H, HC≡(W))	237.3 (s, CO( $^1J(\text{C}\text{W})$ 140))
	5.72 (s, 1H, HC≡(Mo))	233.7–228.3
	4.90 (s, 10H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	220.2–213.5 (s, CO)
		201.9 (d, ≡CH(W))
		( $^1J(\text{CH})$ 205)
		201.1 (s, ≡C(W))
		91.4 (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )
		87.1 (d, ≡CH(Mo))
		( $^1J(\text{CH})$ 210)
		58.6 (s, C≡(Mo))

L'action de  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{DTC})_2]$  sur 2 conduit à la substitution de deux groupes carbonyle par l'entité acétylénique initialement libre qui engage 4 électrons dans une liaison avec l'atome de tungstène (éq. 2). Comme attendu [1,5–8] ce don de 4 électrons d'un alcyne dans le complexe 4 se caractérise par un déblindage important du signal du proton acétylénique et des atomes de carbone correspondants. La constante de couplage  $^1J(\text{C}-\text{H})$  indique aussi, pour la liaison  $\equiv\text{C}-\text{H}$  de l'entité acétylénique complexée au tungstène, un degré de caractère  $s$  intermédiaire entre  $sp$  et  $sp^2$  (Tableau 3).



En ce qui concerne les deux complexes hétéronucléaires 3 et 4, quelques commentaires peuvent être faits sur les échanges intramoléculaires des groupements carbonyle. Sur le spectre de RMN  $^{13}\text{C}$  du complexe 2 apparaissent deux pics attribuables aux groupements  $^{13}\text{CO}$ . Ces deux pics sont attendus en effet dans le cas d'alcynes dissymétriques dans les composés du type  $[\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-RC}\equiv\text{CR}')]_2$  lorsque les échanges entre groupements carbonyle terminaux et semi-ponté sont rapides à l'échelle du temps de détection de la RMN [4]. La fixation du groupement  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$  ne perturbe pas ces échanges intramoléculaires: les groupements carbonyle résonnent toujours sous forme de deux pics. Par contre la complexation du tungstène se traduit par l'apparition de quatre signaux pour les groupements CO fixés au molybdène, indiquant le ralentissement du processus d'échange de basse énergie entre ces mêmes groupements.

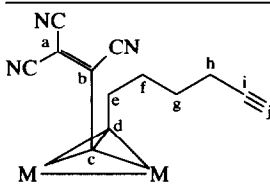
Le tétracyanoéthylène (TCNE) conduit notamment à des réactions d'addition  $[2 + 2]$  [9]. Vis-à-vis des dérivés acétyléniques organiques ou organométalliques, il réagit en donnant des composés cyclobuténiques ou cyclopenténiques substitués [10]. En fait, la réaction d'un excès de TCNE avec 2 en solution dans du toluène donne lieu à la formation du composé 5 (éq. 3). La structure est établie par spectroscopie de RMN. Le signal du proton acétylénique libre apparaît à 1.79 ppm tandis que le signal correspondant pour l'entité acétylénique complexée disparaît (Tableau 4).

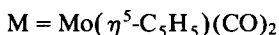
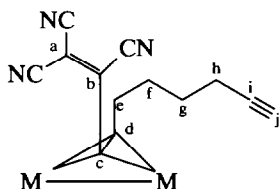


Le déplacement chimique du pic du carbone  $\text{C}_\alpha$  met en évidence un blindage important de cet atome par fixation des deux groupements cyano, fortement électro-attracteurs.

Tableau 4

Données spectroscopiques RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du composé **5** ( $\delta$  (ppm);  $J$  (Hz))

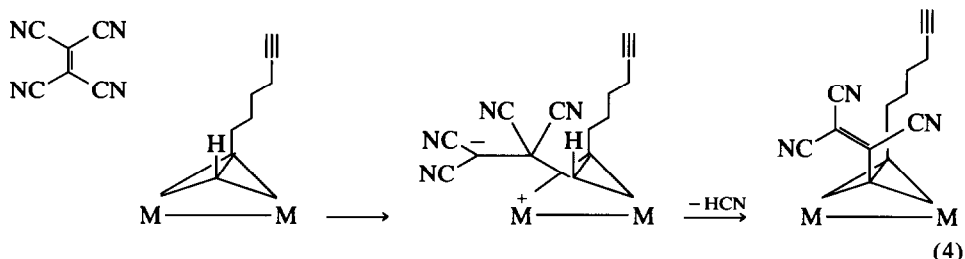
	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$
 <p>M = Mo(<math>\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5</math>)(CO)<sub>2</sub></p> <p>(5)</p>	4.65 (s, 10H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	228.4–227.6 (2s, CO)
	1.79 (t, 1H, $\equiv\text{CH}$ )	154.0 (s, C <sub>b</sub> )
		114.8 (s, CN)
		114.1 (s, CN)
		92.8 (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )
		83.7 (s, C <sub>a</sub> )
		82.1 (s, C <sub>i</sub> )
		69.5 (d, C <sub>j</sub> )
		( $^1J(\text{CH})$ 243)
		64.1 (s, C <sub>c</sub> )
	53.3 (s, C <sub>d</sub> )	



L'analyse par spectroscopie infrarouge de la phase gazeuse du milieu réactionnel met en évidence la formation de cyanure d'hydrogène HCN confirmant le bilan global de la réaction représentée par éq. 3.

De manière surprenante aucune réaction sur le site acétylénique libre n'a été observée dans les conditions opératoires utilisées. La réaction de tricyanovinylolation telle qu'elle s'est produite ici, se rencontre essentiellement dans le cas d'amines aromatiques ou de certaines oléfines exocycliques, dérivés éthyléniques riches en électrons [11]. En chimie organométallique, cette réaction est décrite avec des complexes  $\mu$ -alcénylidène du fer  $[\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{R})]$  (R = H ou CH<sub>3</sub>). Dans ce cas la molécule peut être assimilée à une oléfine dimétallée-1,1 l'atome de carbone C <sub>$\beta$</sub>  du ligand, riche en électrons subissant l'attaque électrophile [12]. Le caractère d'hybridation  $sp^2$  de l'atome de carbone acétylénique ponté entre les deux atomes de molybdène dans **1** ( $\delta(\equiv\text{CH})$  86.6 ppm,  $^1J(\text{CH})$  210 Hz) oriente probablement la réaction vers la formation d'un complexe tricyanovinylé plutôt que vers celle d'un cycle substitué.

Un mécanisme possible de la formation du composé **5** est illustré dans éq. 4. Il fait intervenir une réaction d'addition-élimination intermoléculaire, contrairement aux réactions d'élimination intramoléculaire de HF à partir de composés isolés du type  $[\text{Ru}_2(\text{CO})(\text{CF}_2=\text{CFR})(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  (R = F ou CF<sub>3</sub>) dans lesquels existe une interaction H  $\cdots$  F entre le ligand ( $\mu\text{-CH}_2$ ) et l'oléfine fluorée [13].



## Partie expérimentale

Toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'azote en utilisant la technique des tubes de Schlenk et de la rampe vide-azote.

Les solvants ont été purifiés et distillés selon les méthodes habituelles.

Le dimère métal-métal  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$  [14] et  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{DTC})_2]$  [8,15] ont été synthétisés selon des méthodes décrites dans la littérature. L'octacarbonyldicobalt, le tétracyanoéthylène et l'octa-1,7 diyne sont des produits commerciaux.

Les analyses élémentaires ont été effectuées au Service Central d'Analyses du CNRS.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 1430 en utilisant des pastilles dans KBr. L'intensité des bandes de vibration est désignée par F: forte; m: moyenne; ep: épaulement.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés dans  $\text{C}_6\text{D}_6$ , sur un appareil Bruker AC300 à transformée de Fourier opérant à 300.13 MHz pour le proton et à 75.47 MHz pour le carbone.  $\delta$  est en ppm (référence interne TMS) et  $J$  en Hz; les abréviations suivantes ont été utilisées: s: singulet; d: doublet; t: triplet; q: quadruplet; m: multiplet; dd: doublet dédoublé.

Pour tous les composés étudiés, les pics de résonance des groupements  $\text{CH}_2$  de la chaîne carbonnée pontée se situent entre 1.14 et 3.85 ppm pour le  $^1\text{H}$  et entre 18.4 et 47.6 ppm pour le  $^{13}\text{C}$ .

*Synthèse de  $[\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CH})]$  (2) et de  $[\{\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\}_2\}_2\mu\text{-}(\mu\text{-HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2)_2]$  (1)*

On solubilise 1 g (2.3 mmol) de  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$  dans 200 mL de toluène. Un excès (3 équivalents) d'octa-1,7-diyne est ajouté. La solution vire rapidement du marron au rouge intense. L'agitation est maintenue pendant 1 h. Après évaporation du toluène, et chromatographie sur colonne d'alumine neutre on sépare une première fraction rouge (éluant hexane/dichlorométhane 3/1) correspondant au composé 2 (rendement 60%), et une seconde fraction rouge (éluant dichlorométhane) contenant le complexe 1 (rendement 15%).

**Complexe 1:** Analyse trouvé: C, 44.4; H, 3.1; Mo, 38.9.  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Mo}_4\text{O}_8$  calc: C, 44.37; H, 3.10; Mo, 39.38%. RMN  $^1\text{H}$ : 5.76 (s,  $\text{HC}\equiv$ ); 4.90 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 2.71 (t,  $\text{CH}_2$ ); 1.27 (td,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}$ : 233.5, CO; 91.4,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ; 86.1 (d,  $\text{HC}\equiv$ ); 58.3 (s,  $\text{C}\equiv$ ); 35.6 (t,  $\text{CH}_2$ ); 32.8 (t,  $\text{CH}_2$ ). IR: 1970F, 1915F, 1905ep, 1890F, 1880F, 1825F  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .

**Complexe 2:** Analyse trouvé: C, 49.6; H, 3.8; Mo, 35.0.  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Mo}_2\text{O}_4$  calc: C, 48.91; H, 3.73; Mo, 35.51%. IR: 1975F, 1920F, 1910ep, 1880F, 1830F  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ; 1805m  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; 3295m  $\nu(\equiv\text{C}-\text{H})$ .

*Synthèse de  $[\{Co(CO)_3\}_2\{Mo(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2\}_2\mu(\mu-HC\equiv CCH_2CH_2)_2]$  (3)*

500 mg (0.9 mmol) du complexe 2 sont solubilisés dans 50 mL de toluène et transférés sur une solution toluénique d'un excès de  $[Co_2(CO)_8]$  (500 mg, 1.46 mmol). L'agitation est maintenue pendant 18 h. Par chromatographie sur colonne de gel de silice du produit brut résultant de l'évaporation du solvant, on isole (éluant hexane/dichlorométhane 4/1) une fraction rouge, huileuse. L'agitation de cette huile dans de l'hexane pendant 20 h donne le composé 3 sous forme de poudre rose (rendement 85%).

Complexe 3: Analyse trouvé: C, 41.4; H, 2.5; Mo, 22.5; Co, 13.3.  $C_{28}H_{20}Co_2Mo_2O_{10}$  calc: C, 40.70; H, 2.44; Mo, 23.22; Co, 14.26%. IR: 2090F, 2050F, 2035F, 2010F, 2000ep, 1972F, 1915F, 1895F, 1825F  $\nu(C\equiv O)$ .

*Synthèse de  $[\{Mo(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2\}_2\{W(CO)(S_2CN(C_2H_5)_2)_2\}](\mu-\eta^2-HC\equiv C(CH_2)_4C\equiv CH)]$  (4)*

610 mg (1.1 mmol) de  $[W(CO)_3(DTC)_2]$  en solution dans 100 ml de toluène sont transférés sur 590 mg (1.1 mmol) du complexe 2 également en solution dans du toluène. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 20 h. La solution, initialement rouge, devient marron. Par chromatographie sur colonne de gel de silice on récupère dans une première fraction orange (éluant hexane/dichlorométhane 3/1) le complexe du tungstène de départ, puis une fraction marron (éluant hexane/dichlorométhane 1/1) qui contient le complexe 4 (rendement 80%).

Complexe 4: Analyse trouvé: C, 38.0; H, 4.2; N, 2.6; W, 16.8.  $C_{33}H_{40}Mo_2N_2O_5S_4W$  calc: C, 37.80; H, 3.85; N, 2.67; W, 17.53%. IR: 1975F, 1890F, 1820F  $\nu(C\equiv O)$ .

Les signaux correspondant aux ligands DTC se situent entre 0.59 et 3.39 ppm en RMN  $^1H$  et entre 11.2 et 39.3 ppm en RMN  $^{13}C$ .

*Synthèse de  $[\{Mo(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2\}_2\{\mu-(CN)_2C=C(CN)C\equiv C(CH_2)_4C\equiv CH\}]$  (5)*

500 mg (0.9 mmol) du complexe 2 en solution dans du toluène sont transférés à  $-60^\circ C$  sur 230 mg (1.8 mmol) de tétracyanoéthylène dissous également dans du toluène. Le milieu réactionnel est agité pendant 18 h à température ambiante. Par chromatographie sur colonne de gel de silice on isole le composé 1 n'ayant pas réagi, puis le complexe 5 violet intense (éluant dichlorométhane) (rendement 15%).

Complexe 5: Analyse trouvé: C, 48.7; H, 3.3; N, 6.2.  $C_{23}H_{19}Mo_2N_3O_4$  calc: C, 46.60; H, 3.20; N, 7.08%. IR: 2215m  $\nu(C\equiv N)$ ; 2020F, 1960F, 1870m  $\nu(C\equiv O)$ .

## Bibliographie

- 1 N. Le Berre-Cosquer, R. Kergoat et P. L'Haridon, *Organometallics*, sous presse.
- 2 W. Kemp (Ed.), *NMR in chemistry, a multinuclear introduction*, MacMillan Education LTD, Houndsmills 1986, pp. 218-219.
- 3 H. Gunter (Ed.), *NMR Spectroscopy*, Wiley, New York, 1980, p. 376.
- 4 W.I. Bailey Jr., M.H. Chisholm, F.A. Cotton et L.A. Rankel, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5764.
- 5 L. Richard, R. Weiss, W.E. Newton, G.J.J. Chen et J.W. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1318.
- 6 J.L. Templeton, P.B. Winston et B.C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 7713.
- 7 J.L. Templeton et B.C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3288.



- 8 B.C. Ward et J.L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1532.
- 9 A.J. Fatiadi, *Synthesis*, (1987) 749.
- 10 A.J. Fatiadi, *Synthesis*, (1987) 959.
- 11 A.J. Fatiadi, *Synthesis*, (1986) 249.
- 12 M. Etienne et L. Toupet, *Organometallics*, 9 (1990) 2023.
- 13 J.A.K. Howard, S.A.R. Knox, N.J. Terrill et M.I. Yates, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 641.
- 14 M.D. Curtis, N.A. Fotinos, L. Messerle et A.P. Sattelberger, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1559.
- 15 R. Colton et C.J. Rix, *Aust. J. Chem.*, 12 (1969) 305.