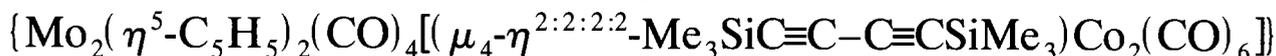


Synthese, Koordinationsverhalten und Thermolyse alkynylfunktionalisierter Übergangsmetall-Komplexe; Kristallstruktur von



Heinrich Lang *, Sabine Blau, Gerd Rheinwald, Laszlo Zsolnai

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut, Im Neuenheimer Feld 270,
D-69120 Heidelberg, Germany

Eingegangen den 26. September 1994; in revidiertes Form den 7. November 1994

Abstract

The synthesis and reaction behaviour of $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**4**: M = Mo; **5**: M = W) is discussed. The synthesis of compounds **4** and **5** can be achieved by the reaction of $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (**1**: M = Mo; **2**: M = W) with $\text{LiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**3**). Compounds **4** and **5** react with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**6**) to yield $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3[(\mu\text{-}\eta^{2:2:1}\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6]]$ (**7**: M = Mo; **8**: M = W). In **7** and **8** the $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ unit is η^2 -coordinated to a $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ moiety. The use of the dinuclear compound $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ (**9**), instead of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**6**), results in the formation of $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{2:2:2}\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**11**), as well as $[\text{Mo}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_7(\mu\text{-}\eta^{2:2:1}\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**10**); compound **11** is isostructural with **7** and **8**. The reaction sequence for the formation of **11** is discussed. **11** is also formed by heating **4** in toluene. Compound **11** contains a non-coordinated $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ building block and therefore reacts with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**6**) to afford $\{\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4[(\mu_4\text{-}\eta^{2:2:2:2}\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6]\}$ (**12**). In **12**, one C_2 building block of the 1,3-butadiyne $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CSiMe}_3$ is η^2 -coordinated to a $\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4$ moiety and the other one to a $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ fragment. However, if $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**5**) is reacted with $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ (**13**), the compound $[\text{W}_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^{2:2:2:2}\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**14**) is formed. In **14** each trimethylsilylethynyl building block of the 1,3-butadiyne $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**15**) is η^2 -coordinated to a $\text{W}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4$ fragment. The synthesis of complex **14** may also be achieved by the reaction of $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**15**) with $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ (**13**). The reaction of $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ (**9**) with the silyl-bridged 1,4-diyne $\text{RC}\equiv\text{C-SiR'R''-C}\equiv\text{CR}$ (**16a**: R = H, R' = R'' = Me; **16b**: R = Ph, R' = H, R'' = Me; **16c**: R = Ph, R' = CH=CH₂, R'' = C≡CPh) results in the formation of $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-RC}\equiv\text{C-SiR'R''-C}\equiv\text{CR})]$ (**17a**: R = H, R' = R'' = Me; **17b**: R = Ph, R' = H, R'' = Me; **17c**: R = Ph, R' = CH=CH₂, R'' = C≡CPh) in significantly better yields. Compounds **17a**–**17c** contain a non-coordinated $\text{RC}\equiv\text{C}$ group adjacent to a sterically hindered molybda-carbon-tetrahedrane unit. All compounds synthesized have been characterized by analytical and spectroscopic data (IR, ¹H-, ¹³C-NMR, MS). In addition, compound $\{\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4[(\mu_4\text{-}\eta^{2:2:2:2}\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6]\}$ (**12**) was characterized by X-ray structure analysis.

Zusammenfassung

Die Darstellung und das Reaktionsverhalten der Komplexe $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**4**: M = Mo; **5**: M = W) wird beschrieben. Die Synthese der Verbindungen **4** und **5** gelingt durch Umsetzung von $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (**1**: M = Mo; **2**: M = W) mit $\text{LiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**3**). Die Umsetzung von **4** bzw. **5** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**6**) führt in sehr guter Ausbeute zu den Komplexen $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3[(\mu\text{-}\eta^{2:2:1}\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6]]$ (**7**: M = Mo; **8**: M = W). In **7** und **8** ist die $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Einheit an das metallorganische Fragment $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ η^2 -koordiniert. Verwendet man anstelle von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ die zweikernige Verbindung $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ (**9**), so werden der zu **7** bzw. **8** isostrukturale Komplex $[\text{Mo}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_7(\mu\text{-}\eta^{2:2:1}\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**10**) und $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**11**) erhalten. Der Reaktionsweg zur Bildung von **11** wird diskutiert. **11** bildet sich auch durch mehrstündiges Erhitzen einer Toluol-Lösung von **4**. In **11** ist eine freie, nicht koordinativ gebundene

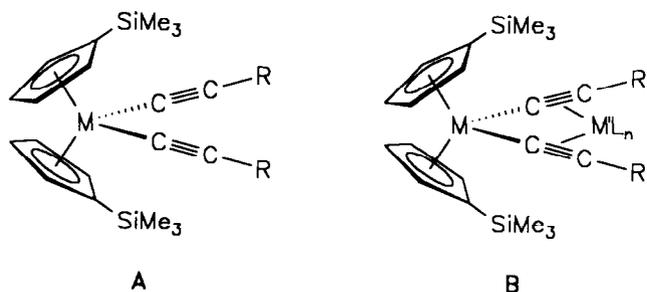
* Corresponding author.

$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Einheit vorhanden, die mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**6**) zur Reaktion gebracht wurde. Der dabei gebildete Komplex $\{\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4[(\mu\text{-}\eta^{2:2:2:2}\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6]\}$ (**12**) konnte in guter Ausbeute isoliert werden. In **12** ist ein C_2 -Baustein des 1,3-Butadiäns $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CSiMe}_3$ an ein $\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4$ -Fragment und der andere an eine $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Einheit η^2 -koordiniert. Während bei der Umsetzung von **4** mit **9** die Komplexe **10** und **11** gebildet werden, reagiert $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**5**) mit $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ (**13**) zu $[\text{W}_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4(\text{CO})_8(\mu\text{-}\eta^{2:2:2:2}\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**14**); in **14** sind beide Trimethylsilylethynyl-Gruppen des 1,3-Butadiäns $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**15**) je an ein $\text{W}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4$ -Fragment η^2 -koordiniert. Die Darstellung von **14** gelingt ebenso durch die direkte Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**15**) mit $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ (**13**). Verwendet man anstelle des 1,3-Diäns **15** die silylverbrückten 1,4-Diäne $\text{RC}\equiv\text{C-SiR}'\text{R}''\text{-C}\equiv\text{CR}$ (**16a**: $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Me}$; **16b**: $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{H}$, $\text{R}'' = \text{Me}$; **16c**: $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{R}'' = \text{C}\equiv\text{CPh}$) und bringt diese mit $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ (**9**) zur Reaktion, so werden ungleich bessere Ausbeuten erhalten. Die gebildeten Komplexe $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-RC}\equiv\text{C-SiR}'\text{R}''\text{-C}\equiv\text{CR})]$ (**17a**: $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Me}$; **17b**: $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{H}$, $\text{R}'' = \text{Me}$; **17c**: $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{R}'' = \text{C}\equiv\text{CPh}$) weisen eine nicht koordinativ gebundene $\text{RC}\equiv\text{C}$ -Gruppe neben einer sterisch anspruchsvollen Molybda-Kohlenstoff-Tetraeder-Einheit auf. Alle dargestellten Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und spektroskopisch (IR, ^1H -, ^{13}C -NMR, MS) charakterisiert. Von $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{2:2:2:2}\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ (**12**) wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

Keywords: Molybdenum; Tungsten; Cobalt; Silicon; Alkynes; Thermolysis

1. Einleitung

Vor kurzem haben wir über das Koordinationsverhalten alkinylsubstituierter Metallocene der Form $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{M}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Hf}; \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{SiMe}_3$) (Typ **A** Molekül) gegenüber $\text{Ni}(\text{CO})_4$ [1], $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [1c,1d,2], FeCl_2 [3] und $\text{M}'\text{X}$ ($\text{M}' = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{X} = \text{Halogenid}, \text{Pseudohalogenid}$) [3,4] unter Bildung der Komplexe vom Typ **B** berichtet.



Die Komplexe **A** und **B** lassen sich als präkatalytische Materialien zur Darstellung von Metallcarbiden verwenden [5,6].

Über das Koordinations- und Thermolyseverhalten alkinylsubstituierter Komplexe mit Metallen der 6. Gruppe ist dagegen wenig bekannt [7].

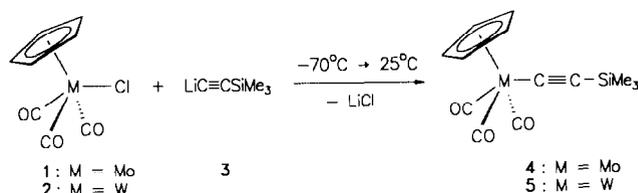
Wir beschreiben hier das Reaktionsverhalten von Verbindungen der Art $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) gegenüber $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bzw. $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Die Ergebnisse thermolytischer Studien werden diskutiert.

2. Ergebnisse und Diskussion

Eine Übersicht über die Darstellung und das Reaktionsverhalten von $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**4**: $\text{M} = \text{Mo}$; **5**: $\text{M} = \text{W}$) ist in Schema 1 gegeben.

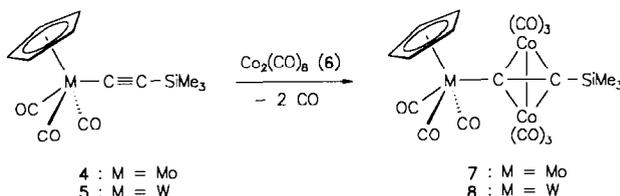
Die Darstellung der Komplexe $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -

$(\text{CO})_3(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**4**: $\text{M} = \text{Mo}$; **5**: $\text{M} = \text{W}$) gelingt durch Umsetzung von $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (**1**: $\text{M} = \text{Mo}$; **2**: $\text{M} = \text{W}$) mit $\text{LiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**3**) in Ether bei -70°C (Reaktion 1, Schema 1).



Die Komplexe **4** bzw. **5** können mit Fließmitteln wie *n*-Pentan/Toluol an Kieselsäule-Säulen eluiert werden. Analysenreines **4** und **5** wird durch Kristallisation aus *n*-Pentan bei -20°C als gelber Festkörper erhalten; **4** beginnt sich ab 98°C und **5** ab 127°C unter Schwarzfärbung zu zersetzen.

Versetzt man **4** bzw. **5**, gelöst in *n*-Pentan/Toluol (1:1), tropfenweise mit äquimolaren Mengen einer $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Lösung [*n*-Pentan/Toluol (1:1)], so bilden sich bei 25°C unter CO -Entwicklung und Farbänderung von gelb nach braun die Verbindungen $\{\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3[(\mu\text{-}\eta^{2:2:1}\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6]\}$ (**7**: $\text{M} = \text{Mo}$; **8**: $\text{M} = \text{W}$) (Reaktion 2, Schema 1).



In **7** und **8** ist die Trimethylsilylethynyl-Einheit an ein $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragment η^2 -koordiniert. Die η^2 -Koordination des $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Bausteins wird durch die IR-Spektren eindeutig belegt: Die Absorptionsbande der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung in **4** bzw. **5** bei 2050 cm^{-1} (**4**) bzw. 2048 cm^{-1} (**5**) ist in **7** und **8** durch die

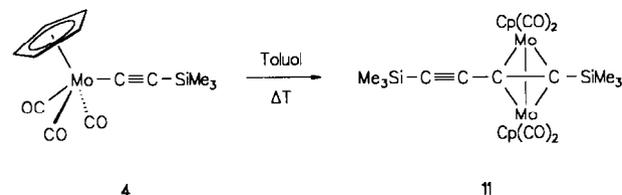
Tabelle 1
Abstände [pm] und Winkel [Grad] der Verbindung 12

Bindungslängen ^a		Bindungswinkel ^a	
Si(1)–C(1)	186.4 (3)	Si(1)–C(1)–C(2)	157.4 (3)
Si(2)–C(4)	187.3 (3)	Si(2)–C(4)–C(3)	151.1 (3)
C(1)–C(2)	134.1 (4)	C(1)–C(2)–C(3)	147.6 (3)
C(2)–C(3)	144.5 (4)	C(2)–C(3)–C(4)	141.1 (3)
C(3)–C(4)	136.3 (4)		
		C(3)–Mo(1)–Mo(2)	48.3 (1)
Mo(1)–Mo(2)	296.1 (1)	C(4)–Mo(1)–Mo(2)	48.9 (1)
Mo(1)–C(3)	221.5 (3)	C(3)–Mo(2)–Mo(1)	48.0 (1)
Mo(1)–C(4)	218.4 (3)	C(4)–Mo(2)–Mo(1)	47.2 (1)
Mo(2)–C(3)	222.5 (3)	C(4)–Mo(1)–C(3)	36.1 (1)
Mo(2)–C(4)	224.2 (3)	C(3)–Mo(2)–C(4)	35.6 (1)
		Mo(1)–C(3)–Mo(2)	83.6 (1)
Co(1)–Co(2)	246.9 (1)	Mo(1)–C(4)–Mo(2)	84.0 (1)
Co(1)–C(1)	199.7 (3)	Mo(1)–C(3)–C(4)	70.7 (2)
Co(1)–C(2)	200.6 (3)	Mo(1)–C(4)–C(3)	73.2 (2)
Co(2)–C(1)	198.4 (3)	Mo(2)–C(3)–C(4)	72.9 (2)
Co(2)–C(2)	202.0 (3)	Mo(2)–C(4)–C(3)	71.5 (2)
		C(1)–Co(1)–Co(2)	51.4 (1)
		C(2)–Co(1)–Co(2)	52.5 (1)
		C(2)–Co(1)–C(1)	39.1 (1)
		C(1)–Co(2)–C(2)	39.1 (1)
		C(1)–Co(2)–Co(1)	51.9 (1)
		C(2)–Co(2)–Co(1)	51.9 (1)
		Co(1)–C(1)–Co(2)	76.7 (1)
		Co(1)–C(2)–Co(2)	75.6 (1)
		Co(1)–C(1)–C(2)	70.8 (2)
		Co(1)–C(2)–C(1)	70.1 (2)
		Co(2)–C(1)–C(2)	71.9 (2)
		Co(2)–C(2)–C(1)	69.0 (2)

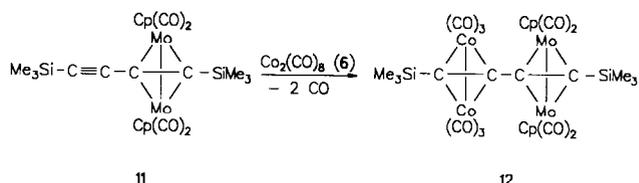
^a In Klammern: Standardabweichungen der letzten angegebenen Dezimalstelle.

Als Hauptprodukt entsteht bei der Umsetzung von 4 mit 9 jedoch $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (11) in 30% Ausbeute (Reaktion 3, Schema 1).

11 wird auch beim Erhitzen von $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (4) in Toluol ohne Zusatz von $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ (9) gebildet (Reaktion 4, Schema 1).



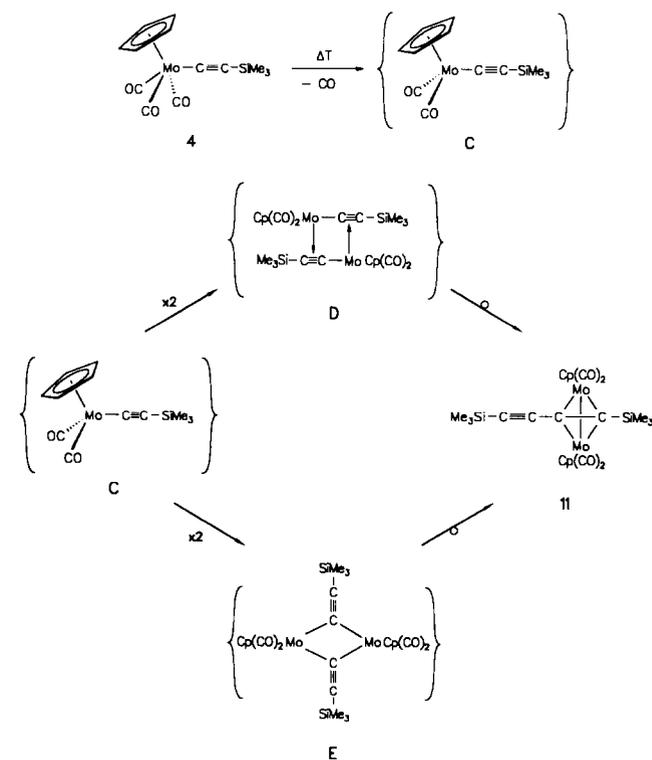
In 11 ist einer der beiden C_2 -Bausteine des Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiins an eine $\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4$ -Einheit η^2 -koordiniert. 11 enthält neben der raumerfüllenden Molybda-Kohlenstoff-Tetrahedran-Gruppe eine freie Trimethylsilylethynyl-Einheit, die mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (6) in *n*-Pentan/Toluol (1:1) bei 25°C reagiert (Reaktion 5, Schema 1). Dabei bildet sich 12, eine Verbindung in der die C_2 -Bausteine an die Übergangsmetall-Komplex-Fragmente $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4]$ und $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ η^2 -gebunden sind.



Der Bau von 12 wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Fig. 1, Tabelle 1) [10].

12 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Der Bau von 12 entspricht demjenigen des kürzlich von Johnson et al. dargestellten Komplexes $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\eta^{2:2}\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ [11]. Fig. 1 zeigt, daß die beiden C_2 -Bausteine in 12 im 1,3-Butadiin $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ an zwei verschiedene Übergangsmetall-Komplex-Fragmente η^2 -koordinieren. Die η^2 -Koordination führt zu einer Abwinkelung der im unkomplexierten Zustand linearen $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ -Einheit, wobei die beiden Übergangsmetall-Komplex-Bausteine $[(\eta^{2:2}\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ und $[(\eta^{2:2}\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4]$ einander gegenüberstehen (Fig. 1).

Gleichzeitig findet durch die η^2 -Koordination der C_2 -Einheiten an die beiden metallorganischen Bausteine eine Aufweitung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung von 120 pm in freien Acetylenen [12] auf 134.1 [C(1)–C(2)] bzw. 136.3 pm [C(3)–C(4)] in 12 statt (Fig. 1). Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Werten,



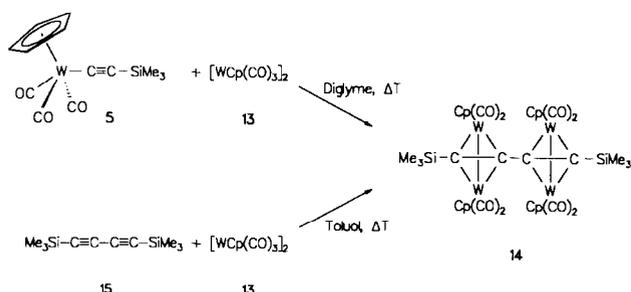
Schema 2. Mögliche Reaktionssequenzen zur Bildung von 11, ausgehend von 4 [7].

die für adäquate η^2 -koordinierte Alkin-Liganden gefunden werden [8,9,12,13].

In Einklang mit diesem Befund stehen auch die C=C-Streckschwingungen, die bei 1933 cm^{-1} bzw. 1832 cm^{-1} beobachtet werden können.

Während die C–C-Einfachbindung zwischen den beiden sp-hybridisierten C-Atomen in freien 1,3-Butadienen 135 pm lang ist [14], beträgt der Abstand der zentralen C(2)–C(3)-Atome in **12** 144.5 pm (Fig. 1). Die M–C_{CO}- (Co–C_{CO}: 195.2–199.6 pm; Mo–C_{CO}: 178.5–182.3 pm) und M–M-Bindungslängen [Co(1)–Co(2): 246.9 pm; Mo(1)–Mo(2): 296.1 pm] sind charakteristisch für derartige Verbindungstypen [8,9,12,13,15].

Als weitere Verbindung vom Typ **12** konnte $[\text{W}_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^{2:2:2:2}\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**14**) durch Umsetzung von $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**5**) mit $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ (**13**) in siedendem Diglyme erhalten werden (Reaktion 6, Schema 1); die Ausbeute beträgt 20%. Diese Verbindung ist jedoch in besserer Ausbeute durch die Reaktion von $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**15**) mit $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ (**13**) in siedendem Toluol zugänglich (Reaktion 7, Schema 1).

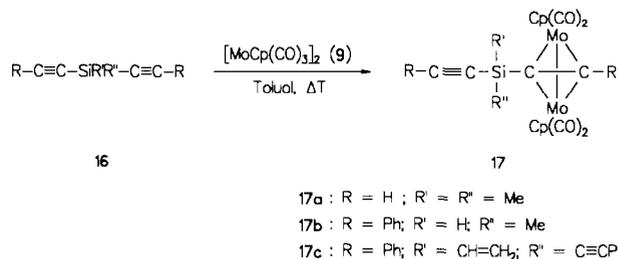


Für die Bildung der Verbindungen **11** und **14** ausgehend von $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**4**; M = Mo; **5**; M = W) sind mehrere Wege denkbar [7]. Die Tatsache, daß $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ (**9**) durch Erwärmen unter CO-Eliminierung den Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ ergibt [16], unterstützt den in Schema 2 vorgeschlagenen Ablauf der Reaktion von **4** nach **11** [7].

In der in Schema 2 vorgeschlagenen Sequenz $[\mathbf{4} \rightarrow \mathbf{C} \rightarrow \mathbf{D}(\mathbf{E}) \rightarrow \mathbf{11}]$ nimmt das Intermediat $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (Typ C Molekül) eine Schlüsselposition ein. C entsteht durch thermisch induzierte CO-Eliminierung aus **4** und stellt ein ungesättigtes 16-Valenz-Elektronen-Komplex-Fragment dar. Die Zwischenverbindung C führt unter Dimerisierung zu einem Typ D bzw. E Molekül. Verbindungen mit zu D bzw. E analogem Bau sind kein Novum [17–24]. Eine nachfolgende Gerüstumorientierung führt dann zu **11**.

Die Verbindung $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**11**) ist auch durch Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**15**) mit $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ (**9**) zugänglich.

Verwendet man anstelle von $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**15**) die 1,4-Diine $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{SiR}'\text{R}''-\text{C}\equiv\text{CR}$ (**16**) (R, R', R'' = einbindiger organischer Rest) und bringt diese mit äquimolaren Mengen $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ (**9**) in siedendem Toluol zur Reaktion, so werden die Komplexe $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-RC}\equiv\text{C}-\text{SiR}'\text{R}''-\text{C}\equiv\text{CR})]$ (**17**) in Ausbeuten zwischen 30–65% erhalten.



Die Komplexe **4**, **5**, **7**, **8**, **10**, **12**, **14** und **17** können mit Fließmitteln wie *n*-Pentan/Toluol an Kieselgelsäulen eluiert und aus den intensiv roten bis braunroten Lösungen als Festkörper kristallisiert werden.

Bei der Charakterisierung der Verbindungen **4**, **5**, **7**, **8**, **10–12**, **14** und **17** erweisen sich die IR-Spektren als wertvoll, da sich freie und unkoordinierte Alkinylyle in unterschiedlichen Frequenzbereichen zu erkennen geben. So erscheinen die Valenzschwingungen der C≡C-Bausteine in Abhängigkeit vom Rest R in den Ausgangsverbindungen **4**, **5**, **15** [25] bzw. **16** [26] zwischen 2030–2160 cm^{-1} . Durch die η^2 -Koordination der C₂-Bausteine an ein Co₂(CO)₆- bzw. M₂Cp₂(CO)₄-Fragment (M = Mo, W) beobachtet man eine signifikante langwellige Verschiebung der $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Absorptionsbanden nach 1600–1830 cm^{-1} . Dies belegt eine Schwächung der C≡C-Bindung in den Komplexen **7**, **8**, **10–12**, **14** und **17** und entspricht den Werten, die für andere η^2 -gebundene Alkinylliganden gefunden werden [8,9,12,13]. Dabei beobachtet man die $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Absorptionen der $[(\eta^{2:2}\text{-C}\equiv\text{CR})\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ -Bausteine stets bei kleinerer Wellenzahl als die ihrer Molybdän- bzw. Wolfram-Adäquate. Dies liegt in dem unterschiedlichen Akzeptorverhalten der ML_n-Einheiten gegenüber den Alkinylliganden begründet.

Die Verbindungen **11** und **17** bieten die Möglichkeit, freie und koordinierte Alkinylliganden in einem Molekül direkt zu vergleichen. So beobachtet man z.B. in **11** zwei $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Absorptionsbanden bei 2124 cm^{-1} ($\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$) und 1745 cm^{-1} ($\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3$).

Daneben zeigen die IR-Spektren im CO-Streckschwingungsbereich die für MCp(CO)₃- (M = Mo, W) bzw. Co₂(CO)₆-Gruppen charakteristischen Bandenmuster [8,9,27]. Die ν_{CO} -Absorptionen im Bereich von 1810–1850 cm^{-1} (Verbindungen **10–12**, **14** und **17**) weisen auf halbverbrückende Carbonylliganden hin.

Der Übergang von freien zu η^2 -koordinierten $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Liganden läßt sich auch anhand der ¹H-NMR-Spektren belegen. Infolge der η^2 -Koordination beobachtet man eine Verschiebung der Resonanzsig-

nale der Me_3Si -Protonen um ca. 0.4 ppm zu tieferem Feld.

Die unsymmetrische Belegung der C_2 -Bausteine im 1,3-Butadiin **15** mit Metallcarbonylfragmenten (**11**, **12**) führt zu unterschiedlichen chemischen Umgebungen der Me_3Si -Gruppen, deren chemische Verschiebungen sich jedoch relativ zueinander kaum unterscheiden.

Für die Cyclopentadienyl-Protonen in den Verbindungen **4**, **5**, **7**, **8**, **11**, **12**, **14** und **17** wird jeweils ein Singulett im Bereich von 5.0–5.6 ppm beobachtet. In **10** findet man dagegen zwei Resonanzsignale bei 4.76 ppm ($[\text{MoCp}(\text{CO})_2]$) bzw. 5.25 ppm ($[\text{MoCp}(\text{CO})_3]$).

Der charakteristische Shift, den das Alkynylproton einer $\text{HC}\equiv\text{C}$ -Gruppe durch ein η^2 -Koordinations an $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragmente erfährt, läßt sich an Verbindung **17a** erkennen: Neben einem Protonenresonanzsignal bei 2.36 ppm ($\text{HC}\equiv\text{C}$ -Baustein) findet man ein weiteres Resonanzsignal bei 5.31 ppm, das dem ($\eta^2\text{-C}\equiv\text{CH}$) $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Baustein zugeordnet werden kann.

Die massenspektroskopischen Fragmentierungsmuster weisen für die Verbindungen **4**, **5**, **7**, **8**, **10–12**, **14** und **17** eine Reihe von Gemeinsamkeiten auf. So läßt sich in allen Fällen das Molekülion M^+ beobachten. Unter EI-Bedingungen findet in den Verbindungen **4**, **5**, **7**, **8** und **11** die sukzessive Abspaltung aller Carbonylgruppen statt.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Inertgas (N_2) in absoluten und frisch destillierten Lösungsmitteln (Thf, Et_2O , Toluol; Natrium; *n*-Pentan, CH_2Cl_2 ; CaH_2) durchgeführt. Das zu Chromatographie bzw. Filtration verwendete Kieselgel (Korngröße: 0.05–0.2 mm) und Kieselgur wurde bei 25°C und 10^{-2} mbar entgast und mit Stickstoff beladen. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer Infrarotspektrophotometer (Typ 983G) aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln bei 298 K an einem Gerät der Fa. Bruker (Typ AC 200) aufgenommen: ^1H -NMR (200.132 MHz): Standard intern durch Lösungsmittel, D_6 -Aceton $\delta = 2.04$ ppm, CDCl_3 $\delta = 7.27$ ppm, rel. SiMe_4 ; ^{13}C -NMR (50.323 MHz): Standard intern durch Lösungsmittel, D_6 -Aceton $\delta = 206.3$ ppm, CDCl_3 $\delta = 77.0$ ppm. Die FD- und EI-Massenspektren wurden an einem Finnigan MAT 8230 Gerät durchgeführt. C, H, N-Elementaranalysen: C, H, N-Analysator der Fa. Heraeus. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktgerät der Fa. Gallenkamp (Typ MFB 595 010 M) bestimmt.

3.1. Darstellung von $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**4**: $\text{M} = \text{Mo}$; **5**: $\text{M} = \text{W}$)

Zu 1.0 g $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Cl}]$ [**28**] (**1**: $\text{M} = \text{Mo}$, 3.57 mmol; **2**: $\text{M} = \text{W}$, 2.71 mmol) in 100 ml THF wird

bei -70°C tropfenweise eine äquimolare Menge von $\text{LiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**3**) (dargestellt aus 3.57 mmol $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$ [**29**] und *n*-BuLi in 100 ml THF) addiert. Nach 2 h Rühren bei 25°C entfernt man alle flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum. Der dunkelrote Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert (Säulendimension: 2.5×20 cm²; *n*-Pentan; -10°C). Mit *n*-Pentan/Toluol (2:1) wird als Vorlauf wenig $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{M}]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) eluiert. Mit Toluol erhält man eine gelbe Fraktion, aus der sich die Komplexe $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**4**, **5**) durch Kristallisation bei -30°C isolieren lassen.

4: Ausb.: 860 mg (2.51 mmol; 70% bez. auf eingesetztes **1**). Gef.: C, 45.63; H, 4.07. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{MoO}_3\text{Si}$ (342.28); ber.: C, 45.62; H, 4.12%. Schmp.: 100°C (Zers.). IR (CH_2Cl_2 , CaF_2): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2050$ m cm^{-1} ; $\nu(\text{CO}) = 2023$ w, 1961 s cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 ; 300 K): $\delta = 0.11$ (s, 9H, SiMe_3), 5.51 (s, 5H, C_5H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 ; 300 K): $\delta = 0.9$ (s, 3C, SiMe_3), 93.0 (s, 5C, Cp), 109.3 (s, 1C, $\text{C}\equiv\text{C}$), 139.4 (s, 1C, $\text{C}\equiv\text{C}$), 222.6 (s, 3C, CO). EI-MS [m/z (rel. Int.); bez. auf ^{98}Mo]: M^+ 344 (22), $\text{M}^+ - \text{CO}$ 316 (43), $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ 288 (26), $\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$ 271 (6), $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ 260 (66), $\text{M}^+ - 2\text{CO} - 2\text{Me}$ 258 (100), $\text{M}^+ - \text{CO} - \text{SiMe}_3$ 243 (10), $\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{SiMe}_3$ 215 (15), $\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{SiMe}_3$ 187 (9), $\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{C}_2\text{SiMe}_3$ 163 (9), Mo^+ 98 (2).

5: Ausb.: 700 mg (1.63 mmol; 60% bez. auf eingesetztes **2**). Gef.: C, 36.29; H, 3.31. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{SiW}$ (430.19); ber.: C, 36.30; H, 3.28%. Schmp.: 128°C (Zers.). IR (CH_2Cl_2 , CaF_2): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2048$ m cm^{-1} ; $\nu(\text{CO}) = 2023$ w, 1949 s cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 ; 300 K): $\delta = 0.10$ (s, 9H, SiMe_3), 5.60 (s, 5H, C_5H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 ; 300 K): $\delta = 0.9$ (s, 3C, SiMe_3), 91.6 (s, 5C, C_5H_5), 95.1 (s, 1C, $\text{C}\equiv\text{C}$), 138.7 (s, 1C, $\text{C}\equiv\text{C}$), 211.6 (s, 3C, CO). EI-MS [m/z (rel. Int.)]: M^+ 430 (18), $\text{M}^+ - \text{Me}$ 415 (4), $\text{M}^+ - \text{CO}$ 402 (50), $\text{M}^+ - \text{CO} - \text{Me}$ 387 (2), $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ 374 (16), $\text{M}^+ - 2\text{Co} - \text{Me}$ 359 (5), $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ 346 (70), $\text{M}^+ - 2\text{CO} - 2\text{Me}$ 344 (100), $\text{M}^+ - \text{CO} - \text{SiMe}_3$ 327 (10), $\text{M}^+ - 3\text{CO} - 2\text{Me}$ 314 (28), $\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{SiMe}_3$ 301 (18), $\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{SiMe}_2$ 288 (9), $\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{SiMe}_3$ 273 (10), $\text{M}^+ - \text{CO} - \text{SiMe}_3 - \text{Cp}$ 262 (6), $\text{M}^+ - 3\text{CO} - 2\text{Me} - \text{Cp}$ 249 (6), $\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{SiMe}_3 - \text{Cp}$ 237 (3), $\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{SiMe}_2 - \text{Cp}$ 223 (2), $\text{Si}_2\text{C}_8\text{H}_{12}^+$ 164 (10), SiMe_3^+ 73 (4), SiMe_2^+ 58 (4).

3.2. Darstellung von $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3(\mu\text{-}\eta^{2:2:1}\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ (**7**: $\text{M} = \text{Mo}$; **8**: $\text{M} = \text{W}$)

0.5 g $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**4**: $\text{M} = \text{Mo}$, 1.47 mmol; **5**: $\text{M} = \text{W}$, 1.16 mmol) werden bei 25°C in 50 ml *n*-Pentan/Toluol (1:1) vorgelegt und unter Rühren mit äquimolaren Mengen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**6**) versetzt. Man beobachtet CO-Entwicklung und einen Farbwechsel von gelb nach dunkelbraun. Nach beendeter Gasentwicklung werden alle flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum entfernt und der verbleibende

Rückstand auf Kieselgel aufgezogen. Man chromatographiert bei -10°C (Säulendimension: $2.5 \times 10 \text{ cm}^2$; *n*-Pentan). Mit *n*-Pentan/Toluol (1:1) wird eine rote (7) bzw. dunkelbraune (8) Zone eluiert, aus der die Verbindungen 7 bzw. 8 durch Kristallisation bei -20°C als Festkörper erhalten werden.

7: Ausb.: 400 mg (0.64 mmol; 72% bez. auf eingesetztes 4). Gef.: C, 36.14; H, 2.37. $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Co}_2\text{MoO}_9\text{Si}$ (628.21); ber.: C, 36.33; H, 2.25%. Schmp.: 84°C (Zers.). IR (CH_2Cl_2 , CaF_2): $\nu(\text{CO}) = 2069 \text{ w}, 2031 \text{ s}, 2001 \text{ m}, 1995 \text{ m}, 1946 \text{ m cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 300 K): $\delta = 0.31(\text{s}, 9\text{H}, \text{SiMe}_3)$, $5.63(\text{s}, 5\text{H}, \text{C}_5\text{H}_5)$. EI-MS [m/z (rel. Int.); bez. auf ^{98}Mo]: $\text{M}^+ 630(1)$, $\text{M}^+ - 2\text{CO} 574(10)$, $\text{M}^+ - 3\text{CO} 546(16)$, $\text{M}^+ - 4\text{CO} 518(14)$, $\text{M}^+ - 5\text{CO} 490(22)$, $\text{M}^+ - 6\text{CO} 462(38)$, $\text{M}^+ - 7\text{CO} 434(38)$, $\text{M}^+ - 8\text{CO} 406(6)$, $\text{M}^+ - 9\text{CO} 378(8)$, $\text{M}^+ - 7\text{CO} - \text{SiMe}_3 361(38)$, $\text{M}^+ - 8\text{CO} - \text{SiMe}_3 333(8)$, $\text{C}_6\text{H}_9\text{Si}_2^+ 147(100)$, $\text{CpCo}^+ 124(16)$, $\text{SiMe}_3^+ 73(18)$, $\text{Co}^+ 59(6)$, $\text{SiMe}_2^+ 58(12)$.

8: Ausb.: 450 mg (0.63 mmol; 54% bez. auf eingesetztes 5). Gef.: C, 31.69; H, 2.09. $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Co}_2\text{O}_9\text{SiW}$ (716.12); ber.: C, 31.87; H, 1.97%. Schmp.: 94°C (Zers.). IR (CH_2Cl_2 , CaF_2): $\nu(\text{CO}) = 2069 \text{ w}, 2028 \text{ s}, 2001 \text{ m}, 1997 \text{ m}, 1940 \text{ m cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 300 K): $\delta = 0.31(\text{s}, 9\text{H}, \text{SiMe}_3)$, $5.57(\text{s}, 5\text{H}, \text{C}_5\text{H}_5)$. EI-MS [m/z (rel. Int.)]: $\text{M}^+ 716(3)$, $\text{M}^+ - 2\text{CO} 660(12)$, $\text{M}^+ - 3\text{CO} 632(32)$, $\text{M}^+ - 4\text{CO} 604(25)$, $\text{M}^+ - 5\text{CO} 576(44)$, $\text{M}^+ - 6\text{CO} 548(82)$, $\text{M}^+ - 7\text{CO} 520(100)$, $\text{M}^+ - 8\text{CO} 492(24)$, $\text{M}^+ - 9\text{CO} 464(32)$, $\text{M}^+ - 7\text{CO} - \text{SiMe}_2 460(68)$, $\text{M}^+ - 7\text{CO} - \text{SiMe}_3 447(56)$, $\text{M}^+ - 8\text{CO} - \text{SiMe}_2 434(34)$, $\text{M}^+ - 8\text{CO} - \text{SiMe}_3 419(20)$, $\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{C}_2\text{SiMe}_3^+ 299(12)$, $\text{Co}_2(\text{CO})_6^+ 286(16)$, $\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{C}_2\text{SiMe}_3^+ 271(22)$, $\text{Co}_2(\text{CO})_5^+ 258(22)$, $\text{Co}_2(\text{CO})\text{C}_2\text{SiMe}_3^+ 244(26)$, $\text{Co}_2(\text{CO})_4^+ 230(10)$, $\text{Co}_2\text{C}_2\text{SiMe}_3^+ 215(22)$, $\text{Co}_2(\text{CO})_3^+ 202(24)$, $\text{Cp}_2\text{Co}^+ 189(14)$, $\text{SiC}_6\text{H}_9^+ 147(44)$, $\text{Me}_3\text{SiCH}_2^+ 87(22)$, $\text{SiMe}_3^+ 73(24)$, $\text{SiMe}_2^+ 58(52)$.

3.3. Darstellung von $[\text{Mo}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_7(\mu\text{-}\eta^{2:2:1}\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (10) und $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{2:2:2}\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (11)

0.81 g (2.37 mmol) $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (4) werden mit 0.59 g (1.20 mmol) $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ (9) versetzt und in 100 ml Toluol 12 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt und der Rückstand auf Kieselgel aufgezogen und chromatographiert (Säulendimension: $2.5 \times 15 \text{ cm}^2$; *n*-Pentan; -10°C). Man erhält dabei mit *n*-Pentan/Toluol (1:1) ein rotes Eluat, aus dem sich 11 isolieren läßt und mit Toluol/ Et_2O (20:1) ein dunkelgrünes Eluat. Dieses wird erneut an Kieselgel chromatographiert, wobei zwei Fraktionen separiert werden können. Mit *n*-Pentan/ Et_2O (1:1) eine blaue und mit *n*-Pentan/ Et_2O (15:1)

eine grüne Fraktion, aus der sich der Komplex 10 durch Kristallisation isolieren läßt.

10: Ausb.: 250 mg (0.33 mmol; 14% bez. auf eingesetztes 4). Gef.: C, 41.69; H, 3.33. $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{Mo}_3\text{O}_7\text{Si}$ (776.39); ber.: C, 41.77; H, 3.12%. Schmp.: 193°C (Zers.). IR (CH_2Cl_2 , CaF_2): $\nu(\text{CO}) = 1953 \text{ w}, 1930 \text{ m}, 1902 \text{ s}, 1850 \text{ sh cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 300 K): $\delta = 0.41(\text{s}, 9\text{H}, \text{SiMe}_3)$, $4.76(\text{s}, 5\text{H}, \text{C}_5\text{H}_5)$, $5.25(\text{s}, 5\text{H}, \text{C}_5\text{H}_5)$, $5.28(\text{s}, 5\text{H}, \text{C}_5\text{H}_5)$. EI-MS [m/z (rel. Int.); bez. auf ^{98}Mo]: $\text{M}^+ 776(3)$, $\text{M}^+ - \text{CO} - \text{Me} 733(5)$, $\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{SiMe}_3 647(3)$, $\text{M}^+ - 7\text{CO} 580(5)$, $\text{M}^+ - 4\text{CO} - 2\text{Cp} - \text{SiMe}_3 461(27)$, $\text{M}^+ - 4\text{CO} - 3\text{Cp} - \text{SiMe}_3 396(100)$, $\text{M}^+ - 7\text{CO} - 2\text{Cp} - \text{SiMe}_3 377(40)$, $\text{CpMo}(\text{CO})_3^+ 247(55)$, $\text{CpMo}(\text{CO})_2^+ 219(13)$, $\text{CpMo}(\text{CO})^+ 191(12)$, $\text{SiMe}_3^+ 73(76)$, $\text{SiMe}_2^+ 58(13)$.

11: Ausb.: 450 mg (0.72 mmol; 30% bez. auf eingesetztes 4). Gef.: C, 45.45; H, 4.43. $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Si}_2$ (628.53); ber.: C, 45.86; H, 4.49%. Schmp.: 107°C . IR (*n*-Pentan, CaF_2): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2124 \text{ w cm}^{-1}$; $\nu(\text{CO}) = 2001 \text{ m}, 1947 \text{ s}, 1932 \text{ s}, 1849 \text{ m cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 300 K): $\delta = 0.14(\text{s}, 9\text{H}, \text{SiMe}_3)$, $0.20(\text{s}, 9\text{H}, \text{SiMe}_3)$, $5.29(\text{s}, 5\text{H}, \text{C}_5\text{H}_5)$. FD-MS [m/z ; bez. auf ^{98}Mo]: $\text{M}^+ 628$.

3.4. Darstellung von $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{2:2:2}\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ (12)

Zu 100 mg (0.13 mmol) 11, gelöst in 60 ml *n*-Pentan/Toluol (1:1), gibt man bei 25°C portionsweise innerhalb von 24 h 600 mg (1.75 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (6). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Säulendimension: $2.5 \times 10 \text{ cm}^2$; *n*-Pentan; -10°C). Zunächst wird nicht umgesetztes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (6) mit *n*-Pentan eluiert. Mit *n*-Pentan/Toluol (3:1) wird eine braune Zone erhalten, die 12 enthält. Nach Entfernen der Lösungsmittel am Hochvakuum und Kristallisation aus *n*-Pentan bei -20°C werden 50 mg (0.05 mmol, 39% bez. auf eingesetztes 11) 12 erhalten.

12: Gef.: C, 39.41; H, 3.09. $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{O}_{12}\text{Si}_2$ (914.46); ber.: C, 39.40; H, 3.24%. Schmp.: 280°C (Zers.). IR (CH_2Cl_2 , CaF_2): $\nu(\text{CO}) = 2073 \text{ m}, 2038 \text{ s}, 2011 \text{ m}, 1990 \text{ m cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1933 \text{ m}, 1832 \text{ w cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 300 K): $\delta = 0.45(\text{s}, 9\text{H}, \text{SiMe}_3)$, $0.46(\text{s}, 9\text{H}, \text{SiMe}_3)$, $5.34(\text{s}, 10\text{H}, \text{C}_5\text{H}_5)$. FD-MS [m/z ; bez. auf ^{98}Mo]: $[\text{C}_4\text{Si}_2\text{Me}_6\text{Co}_4(\text{CO})_7]^+ 626$, $[\text{C}_4\text{Si}_2\text{Me}_6\text{Mo}_4\text{Cp}_4(\text{CO})_8]^+ 1062$.

3.4.1. Kristallstrukturdaten von 12

Einkristalle von 12 wurden durch Abkühlen einer *n*-Pentan-Lösung von 12 auf -20°C erhalten. Dimension des vermessenen Kristalls: $0.2 \times 0.2 \times 0.25 \text{ cm}^3$. 12 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 1894.1(3) \text{ pm}$, $b = 1008.3(3) \text{ pm}$, $c = 1794.9(7) \text{ pm}$; $\beta = 92.84(3)$, $V = 3424(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 4$.

Mit einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer R3m/V der Fa. Siemens (Nicolet) wurden bei 293 K im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$, 6765 Reflexe gemessen [$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 1.8 \text{ mm}^{-1}$; Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$; ω -Scan mit $\Delta\omega = 0.75^\circ$ und $2.3 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$; $d_{\text{her}} = 1.836 \text{ g cm}^{-3}$. (Korrekturen: Lorentz- und Polarisationsfaktor, Exp. Absorptionskorrektur; ψ -Scan, $\Delta\psi = 10^\circ$).

3.4.2. Lösungsmethode

Direkte Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme (Programmsystem SHELXTL PLUS [30]). Die Verfeinerung konvergiert auf der Basis von 5746 unabhängigen Reflexen [$I \geq 2\sigma(I)$] zu $R = 0.031$ und $R_w = 0.029$ (verfeinerte Parameter: 399).

3.5. Darstellung von $[\text{W}_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4(\text{CO})_8(\mu_4\eta^{2:2:2:2}\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**14**)

660 mg (1.53 mmol) **5** werden zusammen mit 510 mg (0.77 mmol) $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ (**13**) in 100 ml Diglyme gelöst und 18 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert ($2.5 \times 10 \text{ cm}^2$, *n*-Pentan, -10°C). Mit *n*-Pentan/Toluol (1:1) wird eine rote Zone eluiert, die **14** enthält. Durch Kristallisation aus *n*-Pentan/ Et_2O bei -20°C werden rote Kristalle von **14** (Ausb.: 200 mg, 0.14 mmol, 19% bez. auf eingesetztes **5**) erhalten.

Gef.: C, 32.36; H, 2.88. $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{O}_8\text{Si}_2\text{W}_4$ (1414.29); ber.: C, 32.27; H, 2.71%. Schmp.: 132°C . IR (CH_2Cl_2 , CaF_2): $\nu(\text{CO}) = 1979 \text{ m}, 1909 \text{ s}, 1816 \text{ m cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 300 K): $\delta = 0.79$ (s, 18H, SiMe_3), 5.38 (s, 20H, C_5H_5). FD-MS [m/z]: $\text{M}^+/2$ 708.

3.6. Darstellung von $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-RC}\equiv\text{C}-\text{SiR}'\text{R}''-\text{C}\equiv\text{CR})]$ (**17**)

3.0 g (6.12 mmol) $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ (**9**) werden mit $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ (**11a**; 0.78 g, 7.30 mmol) (Darst. von **17a**), $(\text{H})(\text{Me})\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (**11b**; 1.8 g, 7.31 mmol) (Darst. von **17b**) bzw. mit $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CPh})_3$ (**11c**; 2.20 g, 6.14 mmol) (Darst. von **17c**) in 150 ml Toluol gelöst und bei 120°C 7 h zum Rückfluß erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden am Hochvakuum entfernt, der verbleibende braune Rückstand in *n*-Pentan/Toluol (1:1) aufgenommen und an Kieselgel ($2.5 \times 8.0 \text{ cm}^2$, *n*-Pentan, -25°C) chromatographiert. Mit Toluol/ CH_2Cl_2 (1:1) wird jeweils eine rote Fraktion eluiert, aus der nach Entfernen der Lösungsmittel am Hochvakuum die Verbindungen **17a–17c** als Feststoffe isoliert werden können.

17a: Ausb.: 910 mg (1.68 mmol; 27% bez. auf eingesetztes **9**). Gef.: C, 45.02; H, 4.30. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Si}$ (542.32); ber.: C, 44.29; H, 3.35%. Schmp.: 166°C . IR

(KBr): $\nu(\text{CO}) = 1978 \text{ m}, 1949 \text{ m}, 1908 \text{ s}, 1835 \text{ m cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 300 K): $\delta = 0.07$ (s, 6H, Me), 2.36 (s, 1H, $\equiv\text{CH}$), 5.31 (s, 1H, $\equiv\text{CH}/\text{Mo}$), 5.33 (2s, 10H, C_5H_5). EI-MS [m/z (rel. Int.)]: $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ 486 (13), $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ 458 (25), $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ 430 (31), $\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_2^+$ 376 (31), Mo_2Cp_2^+ 320 (100), MoCp^+ 160 (56), CpH^+ 66 (53), Cp^+ 65 (68).

17b: Ausb.: 2.47 g (3.63 mmol; 60% bez. auf eingesetztes **9**). Gef.: C, 55.24; H, 3.96. $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Si}$ (680.49); ber.: C, 54.72; H, 3.55%. Schmp.: 144°C . IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2155 \text{ w cm}^{-1}$; $\nu(\text{SiH}) = 2134 \text{ w cm}^{-1}$; $\nu(\text{CO}) = 1973 \text{ s}, 1927 \text{ s}, 1910 \text{ vs}, 1834 \text{ s cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}\equiv\text{C}/\text{Mo}) = 1587 \text{ w cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 300 K): $\delta = 0.52$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.7 \text{ Hz}$, 3H, Me), 5.01 (q, $^3J_{\text{HH}} = 3.7 \text{ Hz}$, 1H, SiH), 5.22 (s, 10H, C_5H_5), 7.1–7.6 (m, 10H, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.1$ (s, 1C, Me), 91.4 (s, 1C, $\text{C}\equiv\text{C}/\text{Mo}$), 92.0 (s, 10C, C_5H_5), 92.5 (s, 1C, $\text{C}\equiv\text{C}$), 107.1 (s, 1C, $\text{C}\equiv\text{C}/\text{Mo}$), 109.7 (s, 1C, $\text{C}\equiv\text{C}$), 122.7 (s, 1C, ^1C , $\text{PhC}\equiv\text{C}$), 126.3–131.8 (m, 10C, Ph), 146.6 (s, 1C, ^1C , $\text{PhC}\equiv\text{C}/\text{Mo}$), 229.1 (s, 1C, CO), 229.6 (s, 1C, CO), 229.8 (s, 1C, CO), 230.1 (s, 1C, CO). FD-MS [m/z]: M^+ 680.

17c: Ausb.: 3.02 g (3.81 mmol; 62% bez. auf eingesetztes **9**). Gef.: C, 61.23; H, 3.98. $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Si}$ (792.62); ber.: C, 60.61; H, 3.56%. Schmp.: 76°C . IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2155 \text{ w cm}^{-1}$; $\nu(\text{CO}) = 1984 \text{ m}, 1923 \text{ s}, 1830 \text{ m cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1587 \text{ w cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 300 K): $\delta = 5.29$ (2s, 10H, C_5H_5), 6.1–6.4 (m, 3H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 7.1–7.7 (m, 15H, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 90.2$ (s, 1C, $\text{C}\equiv\text{C}/\text{Mo}$), 91.8 (s, 10C, Cp), 107.7 (s, 2C, $\text{C}\equiv\text{C}$), 110.1 (s, 1C, $\text{C}\equiv\text{C}/\text{Mo}$), 122.7 (s, 2C, $\text{C}\equiv\text{C}$), 126.2 (s, 2C, ^1C , $\text{PhC}\equiv\text{C}$), 127.0–132.0 (m, 15C, Ph), 132.3 (s, 1C, $\text{SiC}=\text{C}$), 135.1 (s, 1C, $\text{SiC}=\text{C}$), 146.7 (s, 1C, ^1C , $\text{PhC}\equiv\text{C}/\text{Mo}$), 229.6 (s, 2C, CO), 229.7 (s, 2C, CO). FD-MS [m/z]: M^+ 792.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Huttner, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau S. Fiedler und Herrn Dr. S. Pitter sind wir für die Aufnahme der Massenspektren dankbar. Den Firmen Wacker GmbH München und BASF AG Ludwigshafen danken wir für großzügige Chemikalienspenden.

Literatur und Bemerkungen

- [1] (a) K. Yasufuku und H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45 (1972) 2664; (b) H. Lang und W. Imhof, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 1302; (c) H. Lang, M. Herres und L. Zsolnai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66 (1993) 429; (d) H. Lang, M. Herres und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, 465 (1994) 283.
- [2] H. Lang und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 406 (1991) C5.

- [3] (a) H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, **409** (1991) C7; (b) H. Lang und M. Herres, *J. Organomet. Chem.*, (1994) im Druck.
- [4] H. Lang, M. Herres und L. Zsolnai, *Organometallics*, **12** (1993) 5008.
- [5] H. Lang und D. Seyferth, *Appl. Organomet. Chem.*, **4** (1990) 599, und dort zit. Lit.
- [6] (a) G. Rheinwald, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, 1990; (b) S. Blau, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, 1992.
- [7] Z.B. (a) N.A. Ustynyuk, V.N. Vinogradova, V.N. Korneva, D.N. Kravtsov, V.G. Andrianov und Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, **277** (1984) 285; (b) A.N. Nesmeyanov, L.G. Makarova, V.N. Vinogradova und N.A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.*, **166** (1979) 217; (c) Richard M. Laine (Hrsg.), *Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials: Design and Activation*, M. Nijhof Publishers, Dordrecht, 1988.
- [8] (a) H.A. Patel, A.J. Carty und N.K. Hota, *J. Organomet. Chem.*, **50** (1973) 247; (b) H. Lang und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, **124** (1991) 259 und dort zit. Lit.
- [9] R.S. Dickson und P.J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.*, **12** (1974) 323.
- [10] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58500, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby und D.A. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, **408** (1991) C9.
- [12] Z.B. (a) P.H. Bird und A.R. Fraser, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1970) 681; (b) H. Lang und L. Zsolnai, *Z. Naturforsch.*, **45b** (1990) 1529; (c) H. Lang und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, **369** (1989) 131.
- [13] A.B. Anderson, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 2598.
- [14] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen und R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2** (1987) 1.
- [15] W. Abriel, G. Baum, J. Heck und K.A. Kiebisch, *Chem. Ber.*, **123** (1990) 1767, und dort zit. Lit.
- [16] (a) R.J. Klingler, W.M. Butler und M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 5034, und dort zit. Lit.; (b) G. Brauer, *Handbuch der Präp. Anorg. Chem.*, F. Enke Verlag, Stuttgart, Vol. III, 1968, S. 1865.
- [17] J.R. Bergenguer, L.R. Falvello, J. Forniés, E. Lalinde und M. Tomás, *Organometallics*, **12** (1993) 6, und dort zit. Lit.
- [18] (a) G. Erker, W. Frömberg, R. Mynott, B. Gabor und C. Krüger, *Angew. Chem.*, **98** (1986) 456; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, **25** (1986) 463; (b) G. Erker, W. Frömberg, R. Benn, R. Mynott, K. Angermund und C. Krüger, *Organometallics*, **8** (1989) 911; (c) G. Erker, M. Albrecht, C. Krüger, M. Nolte und S. Werner, *Organometallics*, **12** (1993) 4979; (d) N. Metzler und H. Nöth, *J. Organomet. Chem.*, **454** (1993) C5, und dort zit. Lit.; (e) D.P. Hsu, W.M. Davies und S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 10394.
- [19] (a) D.G. Sekutowski und G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 1376; (b) G.L. Wood, C.B. Knobler und M.F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **28** (1989) 382; (c) U. Rosenthal und H. Görls, *J. Organomet. Chem.*, **439** (1992) C36, und dort zit. Lit.; (d) T. Cuenca, R. Gomez, P. Gomez-Sal, G.M. Rodriguez und P. Royo, *Organometallics*, **11** (1992) 1229.
- [20] B. Schubert und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **116** (1983) 3212.
- [21] N.A. Bell, I.W. Nowell und H.M.M. Shearer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 147.
- [22] (a) E.A. Jeffery und T. Mole, *J. Organomet. Chem.*, **11** (1968) 393; (b) R.S.P. Coutts und P.C. Wailes, *J. Organomet. Chem.*, **25** (1970) 117; (c) J.F. Malone und W.S. McDonald, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 2649; (d) G.D. Stucky, A.M. McPherson, W.E. Rhine, J.J. Eisch und J.L. Considine, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (1974) 1941; (e) A. Almenningen, L. Fernholt und A. Haaland, *J. Organomet. Chem.*, **155** (1978) 245; (f) W. Fries, W. Schwarz, H.D. Hausen und J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.*, **159** (1978) 373; (g) R.T. Hausen, D.B. Caer und J. Schwartz, *J. Org. Chem.*, **45** (1980) 3053; (h) B. Tecte, W.H. Ilsley und J.P. Oliver, *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 2335.
- [23] (a) M. Tsutsui und N. Ely, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (1974) 4042; (b) J.L. Atwood, W.E. Hunter, A.L. Waya und W.J. Evans, *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 4115; (c) J.M. Boncella, T.D. Tilly und R.A. Andersen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 710; (d) W.J. Evans, R.A. Keyer und J.W. Ziller, *Organometallics*, **12** (1993) 2618, und dort zit. Lit.
- [24] (a) W.J. Evans, D.K. Drummond, T.P. Hanusa und J.M. Olofson, *J. Organomet. Chem.*, **376** (1989) 311; (b) W.J. Evans, S.C. Engerer und K.M. Coleson, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 6672.
- [25] G. Zweifel und S. Rayagopalan, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 700.
- [26] (a) C.S. Kraihanzel und M.L. Losee, *J. Organomet. Chem.*, **10** (1967) 427; (b) H. Lang und U. Lay, *Z. anorg. allg. Chem.*, **596** (1991) 17; (c) M. Weinmann, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, 1991.
- [27] H. Lang, H. Keller, W. Imhof und S. Martin, *Chem. Ber.*, **123** (1990) 417, und dort zit. Lit.
- [28] G. Brauer, *Handbuch der Präp. Anorg. Chem.*, Vol. III. F. Enke Verlag, Stuttgart, 1968, S. 1947.
- [29] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1. Aufl., 1988, S. 116.
- [30] G.M. Sheldrick, SHELXTL PLUS, Universität Göttingen, 1988.