

# Über die Reduktion von Alkinkomplexen des Molybdäns und Wolframs in hohen Oxidationsstufen. Die Kristallstruktur von $\text{MoCl}_3(\text{THF})_3$

On the Reduction of Alkyne Complexes of Molybdenum and Tungsten in High Oxidation States. The Crystal Structure of  $\text{MoCl}_3(\text{THF})_3$

Peter Hofacker, Claus Friebel, Kurt Dehnicke\*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Petra Bäuml, Wolfgang Hiller und Joachim Strähle

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Z. Naturforsch. **44b**, 1161–1166 (1989); eingegangen am 28. Juni 1989

Alkyne Complexes of Molybdenum and Tungsten, Reduction, EPR Spectra, Crystal Structure, IR Spectra

The reduction of the tungsten alkyne complexes  $[\text{WCl}_4(\text{RC}\equiv\text{CR})]_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{SiMe}_3$ ) with cobaltocen in THF solutions leads to the complexes  $[\text{CoCp}_2]_2[\text{WCl}_4(\text{RC}\equiv\text{CR})]_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  (**1**);  $\text{R} = \text{SiMe}_3$  (**2**)), as green, oxygen sensitive crystalline powders. Reduction of  $[\text{WCl}_4(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$  and of  $[\text{MoCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]_2$  with sodium naphthalide in THF solutions in the presence of 15-crown-5 gives  $[\text{Na-15-crown-5}]_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$ , and  $\text{MoCl}_3(\text{THF})_3$ , respectively. All compounds have been characterized by IR spectroscopy, and **1** and **2**, in addition, by their EPR spectra. The crystal structure of  $\text{MoCl}_3(\text{THF})_3$  was determined by X-ray methods. Space group  $\text{P}2_1/c$ ,  $Z = 4$ , 2642 observed unique reflexions,  $R = 0.050$ . Lattice dimensions at 20 °C:  $a = 888.4(2)$ ,  $b = 1281.5(3)$ ,  $c = 1535.2(3)$  pm,  $\beta = 92.17(2)^\circ$ . The compound forms monomeric octahedral molecules with a meridional arrangement of the ligands.

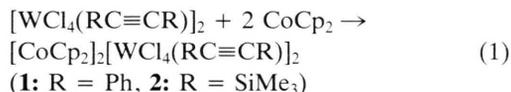
## 1. Einleitung

Alkinkomplexe von Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen haben in den vergangenen Jahren vielseitiges Interesse gefunden. Neben Vertretern der Elemente Niob [1, 2], Tantal [3], Molybdän [1, 4, 5] und Rhenium [1, 6] sind vor allem Beispiele mit Wolfram bekanntgeworden, von dem besonders stabile Vertreter des Typs  $[\text{WX}_4(\text{RC}\equiv\text{CR})]_2$  bzw. der anionischen Varianten  $[\text{X}_5\text{W}(\text{RC}\equiv\text{CR})]^\ominus$  untersucht wurden [7–9]. Die Liganden X (z. B. Halogen, O-Aryl) und die Reste R (z. B. Alkyl, Aryl, Halogen, Wasserstoff) sind dabei in weiten Grenzen variierbar. In allen strukturell und spektroskopisch charakterisierten Beispielen läßt sich der komplexgebundene Alkinligand als Metallacyclopropengruppe verstehen. Komplexe mit terminalen Alkinliganden erweisen sich als Polymerisationskatalysatoren für Acetylene [8, 10]. Unser Interesse gilt nun der Frage, welche Veränderungen chemische und physikalische Eigenschaften solcher Alkinkomplexe bei schrittweiser Reduktion der Metallzentren erfahren. Ein erstes Beispiel eines gegenüber  $[\text{WCl}_4(\text{HC}\equiv\text{CH})]_2$

um eine Stufe reduzierten Komplexes haben wir unlängst in Form des  $[\text{WCl}_2(\text{HC}\equiv\text{CH})(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ -Ions charakterisiert [10].

## 2. Reduktion mit Cobaltocen

Als Reduktionsmittel für die Komplexe  $[\text{WCl}_4(\text{RC}\equiv\text{CR})]_2$  mit  $\text{R} = \text{Ph}$  [1] und  $\text{SiMe}_3$  [7] haben wir das erstmalig von Koelle angewandte 19-Elektronensystem Cobaltocen [11] eingesetzt. Die Umsetzungen verlaufen in Tetrahydrofuranlösungen gemäß Gl. (1):



**1** und **2** sind in THF relativ schwerlösliche, gelbgrüne, äußerst sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche mikrokristalline Pulver.

In den IR-Spektren treten die charakteristischen Absorptionsbanden des  $\text{CoCp}_2^+$ -Kations [12] auf; z. B. für **1**: 3092 (s), 1419 (m), 1107 (st), 1008 (m), 866 (m), 470 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . Die C=C-Valenzschwingung der seitlich koordinierten Acetylenliganden werden im Vergleich zu den Edukten  $[\text{WCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]_2$  (1688  $\text{cm}^{-1}$  [1]) und  $[\text{WCl}_4(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$  (1621  $\text{cm}^{-1}$  [7]) nur wenig nach 1680  $\text{cm}^{-1}$  in **1** und

\* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

nach  $1625\text{ cm}^{-1}$  in **2** verschoben. Dagegen erfahren die WCl-Valenzschwingungen der Anionen von **1** und **2**  $[\text{WCl}_4(\text{RC}\equiv\text{CR})]_2^{2-}$  gegenüber den Spektren der ungeladenen Molekülkomplexe  $[\text{WCl}_4(\text{RC}\equiv\text{CR})]_2$  deutlich langwellige Verschiebungen, die auf den Einfluß der negativen Ionenladungen zurückzuführen sind. Die WCl-Valenzschwingungen im Spektrum von **1** liegen bei  $381\text{ (m)}$ ,  $291\text{ (sst)}$  und  $233\text{ (m)}\text{ cm}^{-1}$ , für **2** lauten die Werte  $366\text{ (s)}$ ,  $302\text{ (sst)}$ ,  $259\text{ (s)}$ ,  $248\text{ (s)}\text{ cm}^{-1}$ . In beiden Fällen treten neben Banden, die von terminal gebundenen Chloratomen herrühren, Banden im Bereich von  $\text{WCl}_2\text{W}$ -Brücken auf, für die umfangreiches Vergleichsmaterial existiert [13]. An der Formulierung dimerer, über Chlorbrücken assoziierter Anionen von **1** und **2** besteht somit kein Zweifel. Weitere Einzelheiten zu den IR-Spektren siehe Lit. [14].

### 3. EPR-Spektren von $[\text{CoCp}_2]_2[\text{WCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]_2$ (**1**) und $[\text{CoCp}_2]_2[\text{WCl}_4(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ (**2**)

Zur weiteren Charakterisierung dieser Komplexe, insbesondere zur Klärung der Frage nach der formalen Oxidationsstufe an den Metallatomen, haben wir von Pulverproben von **1** und **2** die EPR-Spektren bei Raumtemperatur im Q-Band-Bereich ( $35\text{ GHz}$ ) aufgenommen.

Die EPR-Spektren zeigen keinerlei Anzeichen auf das Vorliegen  $d^3$ -konfigurierter Übergangsmetallionen. In solchem Fall sollten wie bei  $\text{Mo}(+\text{III})$ -Verbindungen [15] Übergänge im Kramers-Dublett  $M_s = \pm 1/2$  eines ( $S = 3/2$ )-Systems mit großer Nullfeldaufspaltung beobachtet werden, die g-Parametern  $g_{\parallel} \approx 1,8$  und  $g_{\perp} \approx 3,5$  entsprechen;  $g_{\perp}$  wäre die sonst im Pulver-Spektrum mit hoher Intensität auftretende und hier nicht beobachtete Komponente. Ebensov wenig lassen die erhaltenen EPR-Spektren magnetische Kopplungen zwischen den beiden Wolframzentren der dimeren Anionen erkennen, die zu ganzzahligen Spin-Systemen ( $S = 3, 2, 1, 0$ ) führen. Wir beobachten bei beiden Verbindungen jeweils ein Spektrum, wie es für  $\text{W}(+\text{V})$  in gestaucht tetragonal-pyramidaler Ligandenumgebung, die durch eine lange W-Ligand-Bindung zu einem verzerrten Oktaeder ergänzt wird, typisch ist. Dies ist verständlich, wenn man den *trans*-Einfluß, der von der Metallacyclopropengruppe ausgeht, berücksichtigt, und der wie in  $[\text{WCl}_4(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$  [7] und in anderen dimeren Komplexen dieses Typs [5] zu einer langen W-Cl-Bindung in *trans*-Stellung führt, so daß für die

Wolframatom eine verzerrt oktaedrische Umgebung resultiert.

Während das EPR-Pulver-Spektrum von **2** eine Anisotropie erkennen läßt, entsprechend

$$g_{\parallel} = 1,79_6 \text{ und } g_{\perp} = 1,76_1,$$

zeigt das EPR-Spektrum von **1** ein nahezu isotropes Signal, entsprechend

$$g_{\parallel} \approx g_{\perp} = 1,75_8.$$

Die g-Komponenten von **2** sind überraschenderweise nahezu identisch mit den Parametern

$$g_{\parallel} = 1,79_3 \text{ und } g_{\perp} = 1,76_3,$$

die wir im EPR-Spektrum von  $\text{HPPPh}_3[\text{WOCl}_4(\text{OPPh}_3)]$  (**3**) gefunden hatten [16]. Somit ergibt sich eine völlige Übereinstimmung des Mittelwertes  $\bar{g} = 1,773$  von **2** sowohl mit dem von **3** als auch mit dem des  $[\text{WOCl}_5]^{2\ominus}$ -Ions [17]. Der entsprechende g-Parameter von **1** indessen ist signifikant kleiner.

Ein Vergleich der EPR-Spektren von **1** und **2** auf der Basis der Annahme  $\text{W}(+\text{V})$ -Acetylid $^{2\ominus}$  führt zu folgender Interpretation: Aus der großen Ähnlichkeit der g-Parameter von **1** und **3** ist zu schließen, daß die axiale Verzerrung der Koordinationsoktaeder in bezug auf Abstands- und Bindungsverhältnisse in diesen beiden Verbindungen vergleichbar sein sollte. Der Ligand  $[\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}=\text{C}-\text{SiMe}_3]^{2\ominus}$  mit einem Chloroliganden in *trans*-Stellung scheint demnach bindungschemisch ebenso effektiv zu sein wie ein terminal gebundener Oxo-Ligand mit einem  $\text{OPPh}_3$  in *trans*-Stellung wie in **3**.

Interessant ist nun die Veränderung der g-Parameter beim Übergang zum Phenylderivat **1**. Die deutliche Verschiebung der  $g_{\parallel}$ -Komponente von  $1,79_6$  bei **2** nach  $\approx 1,76$  bei **1** kann nur als Folge eines Absinkens der Energiedifferenz  $\Delta E(d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}) = \Delta_{11}$  (um etwa 15%) verstanden werden, was einer Verstärkung der axialen Stauchung entspricht. Die planare Geometrie des Acetylidoliganden in **1** scheint eine stärkere Annäherung an das  $\text{W}(+\text{V})$  zu ermöglichen als bei **2**. Folglich sollte die erwartete Zunahme der Aufspaltung  $\Delta E(d_{xy} \rightarrow d_{xz, yz}) = \Delta_{\perp}$  des oktaedrischen  ${}^2T_{2g}$ -Terms zu einem Anstieg von  $g_{\perp}$  führen. Die  $g_{\perp}$ -Komponente indessen bleibt unverändert. Nun aber haben unsere bisherigen Erfahrungen in der EPR-Spektroskopie an  $\text{Mo}(+\text{V})$ - [18, 19] und  $\text{W}(+\text{V})$ -Komplexen [16, 20] gezeigt, daß der  $g_{\perp}$ -Parameter eine empfindliche Sonde für  $\pi$ -Bindungen von axialen Liganden zum  $d^1$ -konfigurierten Me-

tation mit leerem  $d_{xz, yz}$ -Orbital darstellt. Insofern bedeutet die unveränderte Lage von  $g_{\perp}$ , daß die Annäherung des Acetylidoliganden entsprechend einer Verstärkung der  $\sigma$ -Bindung mit einer Abnahme der  $\pi$ -Bindungsanteile verbunden ist. Dieser Effekt erscheint nicht unerwartet, da die C=C-Doppelbindung im Falle des  $[\text{PhCCPh}]^{2\ominus}$  in das  $\pi$ -Bindungssystem der Phenylsubstituenten einbezogen ist, während sie bei **2** aufgrund der induktiven Wirkung der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Reste (+I-Effekt) stärker lokalisiert und damit zu einer stärkeren Rückbindung zum Wolfram befähigt sein dürfte.

Insgesamt sprechen die EPR-spektroskopischen Befunde für das Vorliegen des Oxidationszustandes (+V) für die Wolframotope in den Komplexen **1** und **2**, entsprechend einer Reduktion von Wolfram (+VI) in Gleichung (1).

#### 4. Reduktion mit Natriumnaphthalid

Setzt man Lösungen von  $[\text{WCl}_4(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]$  bzw.  $[\text{MoCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CPh})_2]$  in Tetrahydrofuran mit Natriumnaphthalid als Reduktionsmittel in Gegenwart von 15-Krone-5 um, so kommt es in beiden Fällen neben der erwarteten Reduktion zur Ablösung der Acetylenliganden. Nach Filtration von entstandenen ungelösten Anteilen lassen sich aus den eingengten Filtraten  $[\text{Na-15-Krone-5}]_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$  als hellgrünes Kristallpulver bzw.  $\text{MoCl}_3(\text{THF})_3$  in Form roter Kristallnadeln isolieren.

Das  $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ -Ion ist mit verschiedenen Gegenionen ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ ) wohlbekannt [21]; wir haben unser Präparat daher nur durch Elementaranalyse und durch das IR-Spektrum charakterisiert [14].

Das für synthetische Zwecke oft benutzte  $\text{MoCl}_3(\text{THF})_3$  ist ebenfalls wohlbekannt, wenngleich seine Struktur bisher nicht ermittelt wurde. Man erhält es am besten durch Reduktion von  $\text{MoCl}_4(\text{THF})_2$  mit Zinn-Pulver in THF [22], während die entsprechenden Komplexe  $\text{MoBr}_3(\text{THF})_3$  bzw.  $\text{MoI}_3(\text{THF})_3$  durch Oxidation von  $\text{Mo}_2\text{X}_4(\text{CO})_8$  mit  $\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) in THF zugänglich sind [23, 24].

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß in den Molybdän-Komplexen die Alkinliganden die Donorwirkung schwacher Basen wie Diethylether [25] oder  $\text{POCl}_3$  [5] tolerieren, starke Basen wie  $\text{Cl}^-$  die Alkinliganden aber leicht ablösen [26]. Durch die Reduktion des Molybdäns erfahren die Alkinliganden eine weitere Schwächung ihrer Bindefestigkeit

am Metallzentrum, die dann zur Verdrängung des Alkinliganden bereits durch die relativ schwache Base THF führt. Auch im Fall der Reduktion der Wolframalkin-Komplexe ist diese Tendenz erkennbar. Zwar läßt sich mit dem Cobaltoceniumion als Kation der Alkinkomplex von Wolfram(V) isolieren, nicht aber mit dem sehr anisotropen und deshalb zu Ionenpaaren neigenden  $[\text{Na-15-Krone-5}]^+$  als Gegenion.

#### 5. Kristallstruktur von $\text{MoCl}_3(\text{THF})_3$

Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturbestimmung, Tab. II die Bindungsabstände und -winkel, Tab. III die Atomkoordinaten\*.

Die Verbindung hat die in Abb. 1 wiedergegebene Molekülstruktur mit meridionaler Anordnung der Liganden.  $\text{MoCl}_3(\text{THF})_3$  kristallisiert isotyp mit der entsprechenden Scandiumverbindung  $\text{ScCl}_3(\text{THF})_3$  [27]. Bei einem Vergleich einander entsprechender Bindungslängen und -winkel ergeben sich kleinere Unterschiede. Während die einander gegenüberste-

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung.

$\text{MoCl}_3(\text{THF})_3$	
Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
Meßtemperatur	20 °C
Gitterkonstanten	<i>a</i> 888,4(2) pm <i>b</i> 1281,5(3) pm <i>c</i> 1535,2(3) pm $\beta$ 92,17(2)°
Zellvolumen	<i>V</i> 1746,4 · 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Formeleinheiten	<i>Z</i> 4
Dichte	$\rho_x$ 1,582 g/cm <sup>3</sup>
Meßgerät	CAD4, ENRAF-NONIUS
Strahlung	MoK $\alpha$
Meßbereich	$\theta$ 3–25°
Zahl der unabh. Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$	2642
Absorptionskorrektur	DIFABS
Strukturaufklärung	Patterson
Verfeinerung	Mo, Cl, C, O anisotrop
H-Atomlagen	nicht berücksichtigt
R-Werte	<i>R</i> 0,050 <i>R<sub>w</sub></i> 0,051

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53959, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

henden Chloratome in beiden Verbindungen fast gleich lange M–Cl-Abstände haben, ist die in *trans*-Stellung zu einem THF-Molekül befindliche Mo–Cl-Bindung um 2 pm kürzer als im Scandiumkomplex. Im Mittel um 2,5 pm kürzer sind auch die Mo–O-Bindungen der *trans*-ständigen THF-Moleküle, während die Bindung Mo–O(31) in *trans*-Position zum Chloratom Cl(3) sogar um 5 pm kürzer ist als in der Scandiumverbindung.

Die Verkürzungen dieser Bindungsabstände verursachen die Aufweitung der Bindungswinkel O(11)–Mo–O(21) auf 173,1° (gegenüber 167,2° in der Sc-Verbindung) und des Winkels

Cl(1)–Mo–Cl(2) auf 177,5° (Sc-Verbindung: 174,4°).

Im ganzen resultiert so für das Molybdänatom eine stärker idealisierte Oktaederumgebung, für die als Ursache die elektronische Stabilisierung der  $d^3$ -Elektronenkonfiguration in Frage kommt. Für diese kann nach den Regeln der Ligandenfeldstabilisierung ein Maximum der Stabilität bei regulärer Oktaedersymmetrie erwartet werden.

Tab. II. Bindungsabstände [pm] und -winkel [Grad] im  $\text{MoCl}_3(\text{THF})_3$ .

Mo–Cl(1)	241,1(2)	Cl(1)–Mo–Cl(2)	177,49(7)
Mo–Cl(2)	241,2(2)	Cl(1)–Mo–Cl(3)	90,75(7)
Mo–Cl(3)	238,7(2)	Cl(2)–Mo–Cl(3)	91,70(7)
Mo–O(11)	213,6(4)	Cl(1)–Mo–O(11)	89,9(1)
Mo–O(21)	212,0(4)	Cl(1)–Mo–O(21)	89,4(1)
Mo–O(31)	218,9(4)	Cl(1)–Mo–O(31)	89,3(1)
		Cl(2)–Mo–O(11)	90,6(1)
		Cl(2)–Mo–O(21)	89,9(1)
		Cl(2)–Mo–O(31)	88,3(1)
		Cl(3)–Mo–O(11)	93,7(1)
		Cl(3)–Mo–O(21)	93,2(1)
		Cl(3)–Mo–O(31)	179,7(6)
		O(11)–Mo–O(21)	173,1(2)
		O(11)–Mo–O(31)	86,0(2)
		O(21)–Mo–O(31)	87,2(2)

Tab. III. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter  $U_{\text{eq}}$ .  $U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Mo	0,23786(6)	0,23886(4)	0,26124(3)	0,0396(2)
Cl1	0,0564(2)	0,1608(2)	0,1603(1)	0,059(1)
Cl2	0,4216(2)	0,3094(2)	0,3649(1)	0,061(1)
Cl3	0,2345(2)	0,3964(1)	0,1782(1)	0,065(1)
O11	0,0592(5)	0,2877(3)	0,3412(3)	0,052(2)
C12	0,0589(8)	0,3830(6)	0,3951(5)	0,116(5)
C13	–0,0993(8)	0,3856(6)	0,4339(5)	0,116(5)
C14	–0,1523(9)	0,2712(7)	0,4287(6)	0,153(7)
C15	–0,0804(8)	0,2278(7)	0,3490(6)	0,151(7)
O21	0,4137(5)	0,1728(4)	0,1896(3)	0,056(3)
C22	0,5526(9)	0,1295(9)	0,2295(6)	0,171(9)
C23	0,6501(9)	0,1026(7)	0,1556(6)	0,137(7)
C24	0,558(1)	0,119(1)	0,0731(6)	0,20(1)
C25	0,4150(9)	0,1710(8)	0,0939(5)	0,141(8)
O31	0,2401(6)	0,0947(3)	0,3378(3)	0,056(3)
C32	0,207(1)	–0,0094(6)	0,3016(6)	0,15(1)
C33	0,238(2)	–0,0847(7)	0,3748(7)	0,21(2)
C34	0,250(2)	–0,0238(8)	0,4566(7)	0,24(2)
C35	0,272(1)	0,0901(7)	0,4326(5)	0,17(1)

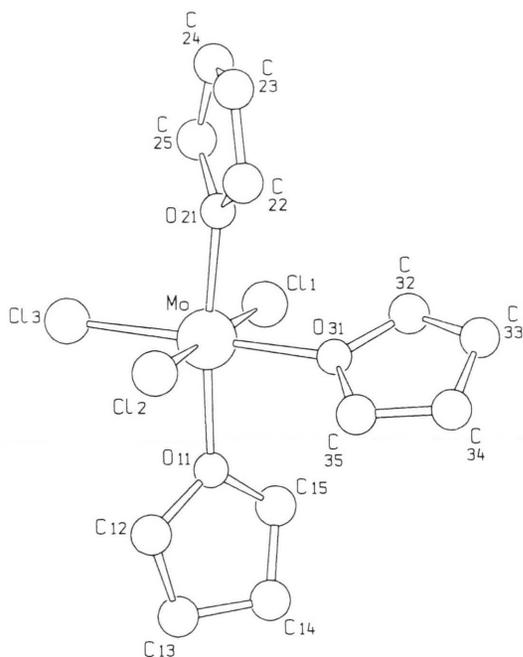


Abb. 1. Ansicht eines Moleküls  $\text{MoCl}_3(\text{THF})_3$ .

## Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff; alle Handlungen wurden unter Reinstargon ausgeführt. Tetrahydrofuran und Pentan wurden über Na/K-Legierung destilliert, Naphthalin zur Reinigung sublimiert. 15-Krone-5 (1,4,7,10,13-Pentaoxacyclododekan) war ein handelsübliches Produkt (Merck), das durch längeres Evakuieren getrocknet wurde. Cobaltocen erhielten wir nach [28] aus  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  und NaCp. Die Acetylenkomplexe  $[\text{WCl}_4(\text{RC}\equiv\text{CR})_2]$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{SiMe}_3$ ) bzw.  $[\text{MoCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CPh})_2]$  wurden wie beschrieben [1] aus  $\text{WCl}_6$  bzw.  $\text{MoCl}_5$  und dem betreffenden Acetylenderivat in Gegenwart von  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  hergestellt.

Die IR-Spektren wurden mit Hilfe des Bruker-Interferometers IFS-88 registriert, Nujol-Verreibung

gen, CsI- bzw. Lupolen-Scheiben. Die EPR-Pulverspektren erhielten wir mittels eines E15-Spektrometers der Firma Varian bei 35 GHz, 20 °C, unter Verwendung von DPPH ( $g = 2,0037$ ) als Standard.

$[CoCp_2]_2[WCl_4(PhC\equiv CPh)]_2$

Zu einer Suspension von 2,83 g  $WCl_4(PhC\equiv CPh)$  (5,6 mmol) in 10 ml THF wird unter Rühren bei 0 °C innerhalb einer Stunde eine Lösung von 1,03 g Cobaltocen (5,5 mmol) in 30 ml THF hinzugegeben. Man filtriert alsbald von wenig Ungelöstem und beläßt die Lösung 2 d bei R.T. Das ausgefallene mikrokristalline gelbgrüne Pulver wird filtriert, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute 3,31 g (80%).

$C_{24}H_{20}CoWCl_4$  (693,0)

Gef. C 40,23 H 2,53 Cl 21,03 W 25,98,  
Ber. C 41,56 H 2,88 Cl 20,21 W 26,44.

$[CoCp_2]_2[WCl_4(Me_3SiC\equiv CSiMe_3)]_2$

Zu einer Lösung von 2,2 g  $WCl_4(Me_3SiC\equiv CSiMe_3)$  (4,6 mmol) in 30 ml THF tropft man innerhalb einer Stunde unter Rühren bei 0 °C eine Lösung von 0,88 g Cobaltocen (4,7 mmol). Man beläßt den Ansatz 1 d bei R.T., engt auf 10 ml ein und filtriert. Der Niederschlag wird mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute 2,85 g (90%).

$C_{18}H_{28}CoSi_2WCl_4$  (685,1)

Gef. C 30,25 H 3,79 Cl 21,75 W 27,14,  
Ber. C 31,53 H 4,08 Cl 20,69 W 26,83.

$[Na-15-Krone-5]_3[W_2Cl_9]$

Zu einer Lösung von 2,16 g  $WCl_4(Me_3SiC\equiv CSiMe_3)$  (4,35 mmol) in 30 ml THF tropft man unter Rühren

bei -78 °C langsam eine Lösung von 0,63 g Natriumnaphthalid (4,17 mmol) in 40 ml THF. Man beläßt den Ansatz zunächst 3 d bei R.T. und fügt dann unter Rühren mittels einer Injektionspritze 0,86 ml 15-Krone-5 (4,3 mmol) hinzu. Nach 2 d erhält man ein hellgrünes mikrokristallines Pulver, das man filtriert, mit Pentan wäscht und i. Vak. trocknet. Ausbeute 4,31 g (74%).

$C_{30}H_{60}Na_3O_{15}W_2Cl_9$  (1416,0)

Gef. C 25,87 H 4,35 Na 4,72 Cl 24,23 W 26,16,  
Ber. C 25,42 H 4,23 Na 4,85 Cl 22,53 W 25,96.

$MoCl_3(THF)_3$

Zu einer Suspension von 2,43 g  $MoCl_4(PhC\equiv CPh)$  (5,8 mmol) in 50 ml THF tropft man unter Rühren bei -78 °C innerhalb einer Stunde eine Lösung von 0,86 g Natriumnaphthalid (5,7 mmol). Nach Anwärmen der Lösung auf R.T. fügt man unter Rühren 1,14 ml 15-Krone-5 (5,8 mmol) hinzu, wobei ein roter Niederschlag entsteht, den man abfiltriert. Nach 3 d entstehen bei 5 °C rote Kristallnadeln, die man filtriert, mit Pentan wäscht und im Argonstrom trocknet. Auf eine Optimierung der Ausbeute wurde verzichtet.

$C_{12}H_{24}O_3MoCl_3$  (418,3)

Gef. C 34,19 H 5,44 Cl 25,29,  
Ber. C 34,42 H 5,73 Cl 25,42.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung.

- [1] E. Hey, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **514**, 25 (1984).
- [2] F. A. Cotton und W. J. Roth, *Inorg. Chim. Acta* **85**, 17 (1984).
- [3] J. R. Strickler, P. A. Wexler und D. E. Wigley, *Organometallics* **7**, 2067 (1988).
- [4] A. Greco, F. Pirinoli und G. Dall'asta, *J. Organomet. Chem.* **60**, 115 (1973).
- [5] I. Pauls, K. Dehnicke und D. Fenske, *Chem. Ber.* **122**, 481 (1989).
- [6] W. A. Herrmann, R. A. Fischer und E. Herdtweck, *Angew. Chem.* **99**, 1286 (1987); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26**, 1263 (1987).
- [7] E. Hey, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **514**, 18 (1984).
- [8] M. Kersting, K. Dehnicke und D. Fenske, *J. Organomet. Chem.* **346**, 201 (1988).
- [9] K. H. Theopold, S. J. Holmes und R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **95**, 1012 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 1010 (1983).
- [10] M. Kersting, A. El-Kholi, U. Müller und K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **122**, 279 (1989).
- [11] U. Koelle, *J. Organomet. Chem.* **152**, 225 (1978).
- [12] D. Hartley und J. Ware, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 138.
- [13] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart-New York (1986).
- [14] P. Hofacker, Diplomarbeit, Universität Marburg (1989).
- [15] B. A. Averill und W. H. Orme-Johnson, *Inorg. Chem.* **19**, 1702 (1980).
- [16] M. Kersting, C. Friebel, K. Dehnicke, M. Krestel und R. Allmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **563**, 70 (1988).
- [17] H. Kon und N. E. Sharpless, *J. Phys. Chem.* **70**, 105 (1966).

- [18] J. Schmitte, C. Friebel, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **495**, 148 (1982).
- [19] R. Figge, Dissertation, Universität Marburg (1989).
- [20] A. Göрге, Dissertation, Universität Marburg (1989).
- [21] R. J. Ziegler und W. M. Riesen, *Inorg. Chem.* **11**, 2796 (1972).
- [22] J. R. Dilworth und J. A. Zubieta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 397.
- [23] B. E. Owens, R. Poli und A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **28**, 1456 (1989).
- [24] F. A. Cotton und R. Poli, *Inorg. Chem.* **26**, 1514 (1987).
- [25] E. C. Walborsky, D. E. Wigley, E. Roland, J. C. Dewan und R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **26**, 1615 (1987).
- [26] E. Hey, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **508**, 86 (1984).
- [27] J. L. Atwood und K. D. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 921.
- [28] E. O. Fischer und R. Jira, *Z. Naturforsch.* **8b**, 327 (1953).