

Ernst Otto Fischer und Hans-Joachim Beck

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, XXXII<sup>1)</sup>

## Phenylalkoxycarben als Ligand in Cyclopentadienyl-carbonylnitrosyl-Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München  
(Eingegangen am 14. Juni 1971)

■  
Cyclopentadienyl-dicarbonylnitrosyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs  $C_5H_5M(CO)_2NO$  ( $M = Cr, Mo, W$ ) (**1a–c**) addieren in Äther äquimolare Mengen Phenyllithium. Die sich dabei bildenden Acylmetallate lassen sich durch Alkylierung mit Oxoniumtetrafluoroboraten (**4d, e**) zu den freien Carben-Komplexen umsetzen. IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und massenspektroskopische Untersuchungen der stabilen, sublimierbaren, diamagnetischen Carben-Komplexe **5** zeigen, daß der nucleophile Angriff von  $LiC_6H_5$  nur an einer der beiden CO-Gruppen stattfindet und das  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnis der verschiedenen Carben-Liganden sich charakteristisch auf die übrigen am Zentralmetall gebundenen Liganden auswirkt. Durch Belichtung lassen sich die Carben-Liganden der Komplexe **5** auf Eisenpentacarbonyl unter Bildung der entsprechenden  $(CO)_4Fe$ -carben-Komplexe übertragen.

Transition Metal Carbene Complexes, XXXII<sup>1)</sup>

Phenylalkoxycarbene as Ligand in Cyclopentadienylcarbonylnitrosyl Complexes of Chromium, Molybdenum and Tungsten

Cyclopentadienyldicarbonylnitrosyl complexes of chromium, molybdenum and tungsten  $C_5H_5M(CO)_2NO$  ( $M = Cr, Mo, W$ ) (**1a–c**) add in ether one mole of phenyllithium. The formed acylmetallates are alkylated by oxonium tetrafluoroborates (**4d, e**) to the free carbene complexes. I. r., <sup>1</sup>H n. m. r. and mass spectra of the stable, volatile, diamagnetic carbene complexes **5** show that the nucleophilic attack of  $LiC_6H_5$  occurs only at one of the two CO-groups, and that the  $\sigma$ -donor/ $\pi$ -acceptor relationship of the different carbene ligands affects the remaining ligands bound to the central metal atom. When the complexes **5** are irradiated in the presence of iron pentacarbonyl the carbene ligand is transferred to give the corresponding  $(CO)_4Fe$ -carbene complexes.

■  
In der Reihe der Übergangsmetall-carben-Komplexe substituierter Metallcarbonyle<sup>2–4)</sup> sollte die Umsetzung der Cyclopentadienyl-dicarbonylnitrosyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs mit Organolithium-Verbindungen die Frage klären, wo der

<sup>1)</sup> XXXI. Mittel.: E. O. Fischer und V. Kiener, J. organomet. Chem. **27**, C 56 (1971).

<sup>2)</sup> E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. **100**, 2445 (1967).

<sup>3)</sup> E. O. Fischer und A. Riedel, Chem. Ber. **101**, 156 (1968).

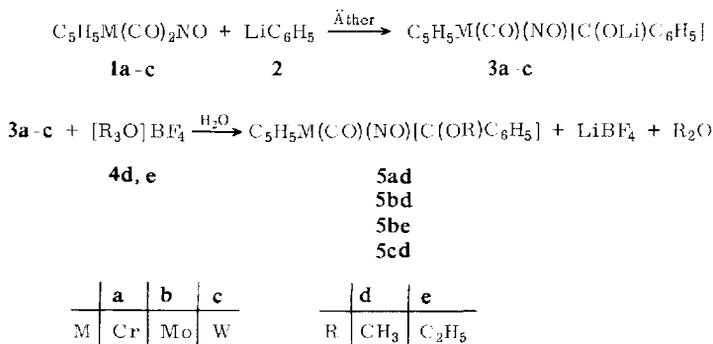
<sup>4)</sup> E. O. Fischer und R. Aumann, Chem. Ber. **102**, 1495 (1969).

nucleophile Angriff stattfindet. Grundsätzlich sind drei Möglichkeiten zu diskutieren. Entweder erfolgt der Angriff nur an CO oder NO oder statistisch verteilt sowohl an der CO- als auch an der NO-Gruppe.

Obwohl auch ähnliche Addukte von Nitrosylverbindungen schon länger bekannt sind<sup>5)</sup>, sprach doch nicht allzuviel für eine Alternative des Basenangriffs auf einen der beiden Ligandentypen am selben Zentralmetall. So erfolgt die Addition des Methylat-Ions an das  $[C_5H_5Mn(CO)_2NO]^+$ -Kation ausschließlich an einer der beiden CO-Gruppen und führt zum Addukt  $C_5H_5Mn(CO)(NO)CO_2CH_3$ <sup>6)</sup>. Weiterhin zeigten Untersuchungen, bei denen die ungeladenen Komplexe **1a–c** mit Natriumbis(trimethylsilyl)-amid,  $NaN[Si(CH_3)_3]_2$ , umgesetzt wurden, daß die Base nur am C-Atom einer Carbonylgruppe angreift<sup>7)</sup>.

### Darstellung und Eigenschaften der Komplexe $C_5H_5M(CO)(NO)[C(OR)C_6H_5]$

Läßt man die Base **2** in Äther bei Raumtemperatur auf die Cyclopentadienyldicarbonylnitrosyle **1a–c** einwirken, so färben sich die Reaktionsmischungen rasch dunkelrot, und es scheiden sich gelbe Niederschläge ab. Die entstandenen Phenyllithium-Addukte (**3a–c**) werden in Wasser mit Oxoniumsalzen (**4d, e**) alkyliert und die gebildeten Carben-Komplexe chromatographisch von Ausgangsverbindung und Zersetzungsprodukten abgetrennt.



Die dabei anfallenden diamagnetischen, sublimierbaren, kristallinen neuen Organometall-Verbindungen (**5ad** ist gelbbraun, **5bd** braungelb, **5be** braunrot und **5cd** gelbbraun) lösen sich gut in Benzol, Äther, Tetrahydrofuran, Methanol, Aceton und n-Hexan. Im festen Zustand zeigen sie unter Stickstoff bei Temperaturen um  $-10^\circ$  monatelang keinerlei Zersetzung und können bei Raumtemp. für kürzere Zeit auch ohne Schutzgasatmosphäre gehandhabt werden. Anzeichen für eine größere Instabilität der Molybdän-Verbindungen gegenüber den Chrom- und Wolfram-Analogen waren nicht zu beobachten.

<sup>5)</sup> B. F. G. Johnson und J. A. McCleverty, Nitric Oxide Compounds of Transition Metals in F. A. Cotton, Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 7, S. 277, Interscience Publishers, New York-London-Sydney 1966.

<sup>6)</sup> R. B. King, M. B. Bisnette und A. Fronzaglia, J. organomet. Chem. **4**, 256 (1965).

<sup>7)</sup> H. Brunner, Chem. Ber. **102**, 305 (1969).

### Diskussion der Spektren

Bereits die IR-Spektren dieser neuen Komplexverbindungen im  $\nu\text{CO}$ - und  $\nu\text{NO}$ -Bereich (Tab. 1) bestätigten die Vermutung, daß der nucleophile Angriff des Phenyllithiums an dem C-Atom einer Carbonylgruppe erfolgen sollte.

Tab. 1.  $\nu\text{CO}$ - und  $\nu\text{NO}$ -Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Komplexe **1** und **5** in n-Hexan

Verbindung		$\nu\text{CO}$	$\nu\text{NO}$
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$	<b>(1a)</b>	2025, 1955	1715
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{NO}$	<b>(1b)</b>	2020, 1945	1691
$\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{NO}$	<b>(1c)</b>	2012, 1933	1682
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]$	<b>(5ad)</b>	1978	1675
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})(\text{NO})[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]$	<b>(5bd)</b>	1975	1639
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})(\text{NO})[\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5]$	<b>(5be)</b>	1968	1634
$\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})(\text{NO})[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]$	<b>(5cd)</b>	1964	1629

In den Komplexen **5**, die jeweils eine starke  $\nu\text{CO}$ - und  $\nu\text{NO}$ -Bande besitzen, ist gegenüber den Ausgangsverbindungen **1** eine der bevorzugt zur Rückbindung befähigten CO-Gruppen durch den wesentlich schwächer rückbindenden Liganden „ $\text{C}(\text{OR})\text{C}_6\text{H}_5$ “ ersetzt. Die durch den ausgeprägteren Donorcharakter des Carbenrestes erhöhte Ladungsdichte am Metall muß daher eine verstärkte Rückbindung zu der noch verbleibenden CO- und vor allem zu der NO-Gruppe bedingen. Letztere ist erfahrungsgemäß von allen Liganden am besten zur Rückbindung geeignet. Wenn auch die  $\nu\text{CO}$ -Frequenzen der Ausgangsverbindungen **1** mit dem absinkenden Wert in den Komplexen **5** nicht direkt korrelierbar sind, so zeigt doch das starke Absinken der jeweiligen NO-Bande um 40–57/cm die Berechtigung, den Nitrosyl-Liganden als bevorzugtes Akzeptorsystem in diesen Komplexen zu betrachten. Hinzuweisen ist in diesem Zusammenhang auf strukturell verwandte Komplexe wie  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})(\text{NO})\text{L}$ ,  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$  und  $\pi\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$  (L = Phosphin, Phosphit), die im Gegensatz zu den vorstehenden Verbindungen in ihren IR-Lösungsspektren jeweils eine Verdoppelung der Zahl ihrer CO- bzw. NO-Banden zeigen<sup>8,9)</sup>.

In voller Übereinstimmung mit der aus den IR-spektroskopischen Befunden zu folgernden Ladungsverschiebung stehen auch die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Tab. 2). Sie zeigen neben den charakteristischen Signalen der Carbenliganden steigende  $\tau$ -Werte der Fünfring-Protonen. Diese stärker werdende Abschirmung erklärt sich mit der erhöhten  $\pi$ -Elektronendichte, die auf den  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ring einwirkt.

Beim elektronenstoßinduzierten Zerfall der vier Komplexe **5** zeigen sich neben dem jeweiligen Molekül-Ion und einer anschließenden Abspaltung der CO-Gruppe ungewöhnliche Umlagerungen<sup>10)</sup>, bei denen das N-Atom eines Nitrosyl-Liganden

<sup>8)</sup> D. A. Brown, H. J. Lyons, A. R. Manning und J. M. Rowley, *Inorg. chim. Acta* [Padova] **3**, 3469 (1969); D. A. Brown, H. J. Lyons und A. R. Manning, ebenda **4**, 428 (1970).

<sup>9)</sup> H.-J. Beck, E. O. Fischer und C. G. Kreiter, *J. organomet. Chem.* **26**, C 41 (1971).

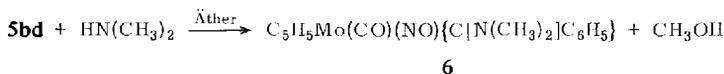
<sup>10)</sup> J. Müller, *J. organomet. Chem.* **23**, C 38 (1970).

auch auf andere Gruppen im Molekülfragment übertragen werden kann. Als mögliche Abspaltungsprodukte, die Stickstoff enthalten, werden Phenylazen bzw. Benzonitril diskutiert.

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Komplexe **5** sowie **1**.  
 $\tau$ -Werte (int. TMS), relat. Intensitäten in Klammern, Aceton- $d_6$

Verbindung	$\tau$ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$\tau$ C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	$\tau$ CH <sub>3</sub>	$\tau$ CH <sub>2</sub>
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Cr(CO)(NO)[C(OCH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] ( <b>5ad</b> )	m 2.80 (5)	s 4.96 (5)	s 5.39 (3)	
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mo(CO)(NO)[C(OCH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] ( <b>5bd</b> )	m 2.79 (5)	s 4.56 (5)	s 5.49 (3)	
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mo(CO)(NO)[C(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] ( <b>5be</b> )	m 2.89 (5)	s 4.63 (5)	t 8.45 (3)	q 5.30 (2)
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> W(CO)(NO)[C(OCH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] ( <b>5cd</b> )	m 2.77 (5)	s 4.46 (5)	s 5.64 (3)	
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Cr(CO) <sub>2</sub> NO ( <b>1a</b> )		s 4.77		
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mo(CO) <sub>2</sub> NO ( <b>1b</b> )		s 4.24		
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> W(CO) <sub>2</sub> NO ( <b>1c</b> )		s 4.09		

Bei der Umsetzung von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)(NO)[C(OCH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>] (**5bd**) mit Dimethylamin in Äther im Verhältnis 1 : 10 bei Temp. um  $-20^\circ$  erhält man gemäß



den diamagnetischen, roten, kristallinen Komplex **6**. Da erfahrungsgemäß das  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnis eines Aminocarben-Liganden deutlich größer ist als das eines Alkoxy-carben-Restes, interessierte uns auch der Einfluß des ersteren auf  $\nu\text{CO}$ - und  $\nu\text{NO}$ -Frequenzen. Spektroskopische Untersuchungen<sup>11)</sup> an Carbonylnitrosyl-Komplexen ergaben, daß bei geringer Elektronendichte am Zentralmetall der Akzeptorcharakter der CO- und NO-Gruppe fast gleich stark, bei hoher Elektronendichte jedoch diese Fähigkeit bei dem NO-Liganden stärker ausgeprägt ist.

Tab. 3.  $\nu\text{CO}$ - und  $\nu\text{NO}$ -Absorptionen sowie  $\tau$ -Werte von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Protonen einiger Cyclopentadienyl-carbonyl-nitrosyl-molybdän-Komplexe

	$\nu\text{CO}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu\text{NO}$ (cm <sup>-1</sup> )	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mo(CO) <sub>2</sub> NO ( <b>1b</b> )	2020 1945	1691	4.24 $\Delta\nu = 52$ $\Delta\tau = 0.32$
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mo(CO)(NO)[C(OCH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] ( <b>5bd</b> )	1975	1639	4.56 $\Delta\nu = 7$ $\Delta\tau = 0.07$
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mo(CO)(NO)[C(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] ( <b>5be</b> )	1968	1634	4.63 $\Delta\nu = 44$ $\Delta\tau = 0.30$
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mo(CO)(NO){C[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> } ( <b>6</b> )	1924	1615	4.93

<sup>11)</sup> W. D. Horrocks jr. und R. Craig Taylor, Inorg. Chem. **2**, 723 (1963).

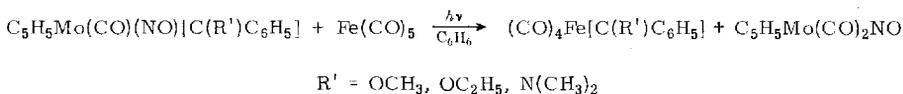
Vergleicht man in Tab. 3 die spektroskopischen Daten der Molybdän-Komplexe, so bemerkt man in der Tat, daß sich die CO- und NO-Liganden wesentlich unterschiedlicher verhalten als man erwartet hätte.

Es ist plausibel anzunehmen, daß bei der Substitution von CO gegen  $C(OCH_3)C_6H_5$  zunächst die NO-Gruppe stärker zur Rückbindung herangezogen wird. Erhöht sich der Donorcharakter des Carben-Liganden nur geringfügig, so nehmen die CO- und NO-Frequenzen fast gleich stark ab. Erst bei Einführung des Aminocarben-Liganden, dessen Donorcharakter noch ausgeprägter ist, nimmt dann die CO-Frequenz um  $44/cm$ , die NO-Frequenz hingegen nur mehr um  $19/cm$  ab. Dies spricht dafür, daß, zumindest im betrachteten System, der NO-Ligand primär besser zur Rückbindung geeignet ist, aber auch eher in seiner Rückbindungskapazität ausgelastet wird.

### Photochemische Carbenliganden-Abspaltung

Bestrahlt man Lösungen von  $C_5H_5Mo(CO)(NO)[C(OCH_3)C_6H_5]$  in Tetrahydrofuran, Benzol, Äthanol oder n-Hexan 4 Stdn. mit UV-Licht, so läßt sich der eingesetzte Carben-Komplex nur noch in der Hexanlösung nachweisen. In allen anderen Lösungsmitteln stellt man seine vollständige Zersetzung fest. Es ist anzunehmen, daß primär gebildete, koordinativ ungesättigte Komplexfragmente<sup>12)</sup>, wie  $C_5H_5Mo(CO)(NO)$  oder  $C_5H_5Mo(NO)[C(OCH_3)C_6H_5]$  nur kurzfristig bestehen, dann aber in Ermangelung eines Donorliganden letztlich völlig zerfallen. Bei der Suche nach dem zunächst nur postulierten Bruchstück  $C_5H_5Mo(CO)(NO)$ , das durch Abspaltung des Carben-Restes entstehen kann, versuchten wir durch Zusatz eines geeigneten Liganden diese Vorstellung zu erhärten. Da Eisenpentacarbonyl bei UV-Bestrahlung sehr leicht CO abspaltet, wurde es in geringen Mengen als CO-Donor einer benzolischen Lösung von **5bd** zugesetzt. Nach vierstündiger Bestrahlung konnte durch Vergleich der spektroskopischen Meßdaten (IR, <sup>1</sup>H-NMR)  $C_5H_5Mo(CO)_2NO$  nachgewiesen werden. Aufgrund dieser Befunde vermuteten wir, daß bei hohem Überschuß an Eisenpentacarbonyl auch eine Reaktion des Carben-Liganden mit einem  $Fe(CO)_4$ -Bruchstück unter Bildung des bisher unbekanntes Komplexes  $(CO)_4Fe[C(OCH_3)C_6H_5]$  stattfinden sollte.

Mit diesem Verfahren ließen sich nun erstmalig neue Carben-Komplexe<sup>13,14)</sup> durch Übertragung der Carben-Liganden von Metall zu Metall darstellen:



In einem weiteren orientierenden Versuch, der die generelle Anwendungsmöglichkeit der Methode der Carbenliganden-Übertragung überprüfen sollte, wurde  $C_5H_5Mo(CO)(NO)[C(OCH_3)C_6H_5]$  in der gleichen Weise auch mit  $Cr(CO)_6$  unter UV-Bestrahlung umgesetzt. Bei der chromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ließ sich aus der ersten

<sup>12)</sup> I. W. Stolz, G. R. Dobson und R. K. Shelton, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3589 (1962); **85**, 1013 (1963).

<sup>13)</sup> E. O. Fischer und H.-J. Beck, Angew. Chem. **82**, 44 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 72 (1970).

<sup>14)</sup> H.-J. Beck, Dissertation, Techn. Univ. München 1970, Veröffentlichung in Vorbereitung.

Zone eine hellgelbe, kristalline Komplexverbindung erhalten. Der Vergleich ihrer spektroskopischen Daten (IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren) mit denen von auf anderem Wege<sup>15)</sup> synthetisiertem Benzonitril-pentacarbonylchrom(0) ergab volle Übereinstimmung. Dieses Ergebnis erhärtet die bereits aus massenspektroskopischen Untersuchungen erhaltenen Befunde. Man kann daraus schließen, daß primär eine Umorientierung im Carben-Komplex-Molekül stattfindet und intermediär gebildetes  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  dann mit einem  $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Fragment reagiert.

Dem *Verband der Chemischen Industrie* sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* sind wir für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen, Herrn Dozent Dr. J. Müller für die Aufnahme der Massenspektren sehr zu Dank verbunden.

### Beschreibung der Versuche

Sämtliche Reaktionen wurden unter Luftausschluß durchgeführt. Als Schutzgas diente sorgfältig von Sauerstoff befreiter und getrockneter Stickstoff. Die verwendeten Lösungsmittel waren ebenfalls stickstoffgesättigt und zusätzlich über Natrium oder Calciumhydrid getrocknet. Das zum Chromatographieren benötigte Kieselgel<sup>16)</sup> wurde bei  $100^\circ$  i. Hochvak. von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt.

Die Ausgangsverbindungen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{NO}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) wurden wie früher<sup>17)</sup> hergestellt.

1) *Cyclopentadienyl-phenylmethoxycarben-carbonyl-nitrosyl-chrom (5ad)*: In einem 250-ccm-Kölbchen werden 3.52 g (17.3 mMol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$  in etwa 50 ccm Äther unter magnetischem Rühren mit der äquivalenten Menge einer äther. Lösung von *Phenyllithium* umgesetzt. Dabei färbt sich die Reaktionsmischung intensiv rotbraun und das *Lithiumacetylmetallat 3a* beginnt sich kristallin abzuscheiden. Anschließend rührt man noch 1 Stde. unter Rückflußkochen und zieht dann den Äther i. Wasserstrahlvak. ab. Das trockene Reaktionsprodukt wird in 50 ccm Wasser gelöst und mit 2.48 g (17.3 mMol) *Trimethyloxonium-tetrafluoroborat* in kleinen Portionen versetzt. Der sich ölig abscheidende Carben-Komplex wird mit 150 ccm Benzol extrahiert und diese Lösung mit Natriumsulfat gut getrocknet. Zur Reinigung chromatographiert man die auf 5–10 ccm eingeeengte Benzollösung an einer  $55 \times 2$ -cm-Kieselgelsäule (Wasserkühlung). Zunächst eluiert man mit Hexan/Benzol (3:1) nicht umgesetztes  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$  und anschließend mit Hexan/Benzol (1:1) die tiefrote Zone des Carben-Komplexes. Aus seinem Eluat werden Hexan und Benzol erst i. Wasserstrahlvak. und dann i. Ölpumpenvak. bei Raumtemp. abgezogen. Die zurückbleibenden gelbbraunen Kristalle werden anschließend bei  $60^\circ$  i. Hochvak. sublimiert. Ausb. 2.3 g (45%, bez. auf  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$ ), Schmp.  $64-65^\circ$ .

$\text{CrC}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_3$  (295.0) Ber. Cr 17.62 C 56.96 H 4.41 N 4.74 O 16.27

Gef. Cr 17.51 C 57.16 H 4.53 N 4.84 O 16.00

Mol.-Gew. 295 (massenspektrometr.)

2) *Cyclopentadienyl-phenylmethoxycarben-carbonyl-nitrosyl-molybdän (5bd)*: 3.51 g (14 mMol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{NO}$  werden analog 1) mit der stöchiometrischen Menge  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  umgesetzt. Nach erfolgter Methylierung mit 2.08 g (14 mMol)  $\{(\text{CH}_3)_3\text{O}\}\text{BF}_4$  reinigt man den rohen Carben-Komplex durch Säulenchromatographie wie oben und anschließende Subli-

<sup>15)</sup> W. Strohmeier und K. Gerlach, Z. Naturforsch. **15b**, 622 (1960).

<sup>16)</sup> Kieselgel der Fa. Merck, Darmstadt, Korngröße 0.05–0.2 mm.

<sup>17)</sup> R. B. King, Inorg. Chem. **6**, 30 (1967).

mation i. Hochvak. bei 60–80° und erhält braungelbe Kristalle. Ausb. 2.41 g (51 %, bez. auf  $C_5H_5Mo(CO)_2NO$ ), Schmp. 84–85°.

$MoC_{14}H_{13}NO_3$  (338.95) Ber. Mo 28.31 C 49.57 H 3.83 N 4.13 O 14.16  
Gef. Mo 29.10 C 49.52 H 3.89 N 4.10 O 14.20  
Mol.-Gew. 343 (massenspektrometr.,  
bez. auf Isotop  $^{100}Mo$ )

3) *Cyclopentadienyl-phenyläthoxycarben-carbonyl-nitrosyl-molybdän (5be)*: 8.90 g (36 mMol)  $C_5H_5Mo(CO)_2NO$  werden analog 1) mit der äquimolaren Menge  $LiC_6H_5$  zur Reaktion gebracht. Nach erfolgter Alkylierung mit 6.83 g (36 mMol)  $[(C_2H_5)_3O]BF_4$  reinigt man durch Säulenchromatographie wie bei 1) und mehrmaliges Umkristallisieren aus Äther/Pentan. Die braunroten Kristalle werden noch 5 Stdn. bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 5.2 g (41 %, bez. auf  $C_5H_5Mo(CO)_2NO$ ), Schmp. 63–64°.

$MoC_{15}H_{15}NO_3$  (352.95) Ber. Mo 27.18 C 51.00 H 4.25 N 3.97 O 13.60  
Gef. Mo 27.56 C 51.11 H 4.42 N 3.94 O 13.50  
Mol.-Gew. 357 (massenspektrometr.,  
bez. auf  $^{100}Mo$ )

4) *Cyclopentadienyl-[phenyl(dimethylamino)carben]-carbonyl-nitrosyl-molybdän (6)*: In einem 100-ccm-Rundkolben mit seitlichem Stickstoffansatz werden 0.94 g (2.7 mMol)  $C_5H_5Mo(CO)(NO)[C(OCH_3)C_6H_5]$  (**5bd**) in 40 ccm Äther gelöst und unter Rühren bei –30° mit 1.20 g (22.2 mMol) wasserfreiem *Dimethylamin* versetzt. Nach ca. 1 stdg. Rühren (Magnetrührer) bei –30° scheidet sich ein gelber, feinkristalliner Niederschlag ab. Man entfernt das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. bei Raumtemp., nimmt den Rückstand mit ca. 10 ccm Benzol auf und chromatographiert an einer 40 × 2-cm-Kieselgelsäule. Dann wird mit reinem Benzol nicht umgesetzter Carben-Komplex und anschließend mit Äther die rote Zone des Aminocarben-Komplexes eluiert. Nach Einengen des Eluats bis zur beginnenden Kristallisation überschichtet man mit Pentan und läßt 5–10 Stdn. bei –30° in einer Kühltruhe auskristallisieren. Zuletzt dekantiert man das Lösungsmittel bei –30° und kristallisiert auf diese Weise nochmals aus Äther/Pentan um. Die roten Kristalle werden noch etwa 4 Stdn. i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet. Ausb. 0.48 g (60 %, bez. auf **5bd**), Schmp. 95–96°.

$MoC_{15}H_{16}N_2O_2$  (351.95) Ber. Mo 27.26 C 51.14 H 4.54 N 7.96 O 9.09  
Gef. Mo 27.00 C 51.15 H 4.62 N 7.42 O 9.60  
Mol.-Gew. 356 (massenspektrometr.,  
bez. auf  $^{100}Mo$ )

5) *Cyclopentadienyl-phenylmethoxycarben-carbonyl-nitrosyl-wolfram (5cd)*: Wie unter 1) bringt man 6.30 g (18.8 mMol)  $C_5H_5W(CO)_2NO$  mit der äquivalenten Menge  $LiC_6H_5$  zur Reaktion und alkyliert dann das Lithiumaddukt **3c** mit 2.78 g (18.8 mMol)  $[(CH_3)_3O]BF_4$ . Nach Säulenchromatographie des zur Trockne gebrachten Reaktionsrückstandes wie bei 1) und anschließender Sublimation i. Hochvak. bei 70–90° wird dreimal aus Äther/Pentan umkristallisiert. Die gelbbraunen Kristalle werden noch 5 Stdn. bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 3.46 g (43 %, bez. auf  $C_5H_5W(CO)_2NO$ ), Schmp. 96–97°.

$WC_{14}H_{13}NO_3$  (426.9) Ber. W 43.07 C 39.36 H 3.04 N 3.28 O 11.25  
Gef. W 42.90 C 39.60 H 3.15 N 3.29 O 11.30  
Mol.-Gew. 429 (massenspektrometr.,  
bez. auf  $^{186}W$ )

[224/71]