

Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen, XIV¹⁾

Das Reaktionsverhalten aliphatischer Diazoverbindungen gegenüber Tricarbonyl(cyclopentadienyl)hydridomolybdän und -wolfram

Wolfgang A. Herrmann* und Helmut Biersack

Chemisches Institut der Universität Regensburg,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg 1

Eingegangen am 20. Mai 1976

In ihrer Reaktivität gegenüber Tricarbonyl(cyclopentadienyl)hydridomolybdän (1) und -wolfram (2) weisen Diazoalkane 3 starke konstitutionsbedingte Unterschiede auf: Diazomethan (3a), Diazoethan (3b) und 2-Diazopropan (3c) werden als Alkandiazo-Liganden in Komplexen vom Typ $C_5H_5M(CO)_2[N_2CHR^1R^2]$ (M = Mo: 6; M = W: 7) stabilisiert; Phenyl-, (4-Nitrophenyl)-, (4-Methoxyphenyl)diazomethan (3d, e, f) sowie 9-Diazofluoren (3g) bilden in glatten Reaktionen die Carben-Insertionsprodukte $C_5H_5M(CO)_3CHR^1R^2$ (M = Mo: 4; M = W: 5), während ω -Diazoacetophenon (3h) wie auch Diazodimedon (3i) die zweikernigen Diazoketon-Komplexe $C_5H_5M(CO)_3 - M(CO)_2C_5H_5[N_2=CR^1R^2]$ (M = Mo: 9; M = W: 10) ergeben. Diazomalonsäure-diethylester (3k) wird im Zuge einer zur Koordinationsverbindung 14 führenden 1,1-Insertion in die polare Wolfram-Wasserstoff-Bindung von 2 als Imino-amido-Ligand komplexiert.

Complex Chemistry of Reactive Organic Compounds, XIV¹⁾

The Reactions of Aliphatic Diazo Compounds with the Tricarbonyl(cyclopentadienyl) Hydrides of Molybdenum and Tungsten

Depending on their constitution, aliphatic diazo compounds 3 behave differently in their reactions with tricarbonyl(cyclopentadienyl)hydridomolybdenum (1) and -tungsten (2). Diazomethane (3a), diazoethane (3b), and 2-diazopropane (3c) are stabilized as alkane diazo ligands in complexes of the type $C_5H_5M(CO)_2[N_2CHR^1R^2]$ (M = Mo: 6; M = W: 7). Phenyl-, (4-nitrophenyl)-, (4-methoxyphenyl)diazomethane (3d, e, f), and 9-diazofluorene (3g) form in clean reactions the carbene insertion products $C_5H_5M(CO)_3CHR^1R^2$ (M = Mo: 4; M = W: 5), whereas ω -diazoacetophenone (3h) and diazodimedone (3i) yield the binuclear diazo complexes $C_5H_5M(CO)_3 - M(CO)_2C_5H_5[N_2=CR^1R^2]$ (M = Mo: 9; M = W: 10). Diethyl diazomalonnate (3k) is coordinated as an imino-amido ligand in the coordination compound 14 which arises from a 1,1-insertion of 3k into the polar tungsten-hydrogen bond of 2.

Die Carben-Insertion in Metall-Wasserstoff-Bindungen stellt eine einfache Möglichkeit zur Darstellung von Metallalkylen dar²⁾. In der Chemie der Metallcarbonyle wurde erstmals im Jahre 1955 über diesen Reaktionstyp berichtet, als es mit Hilfe von Diazomethan gelungen war,

¹⁾ XIII. Mitteil.: W. A. Herrmann, M. L. Ziegler und K. Weidenhammer, *Angew. Chem.* **88**, 379 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 368 (1976).

²⁾ Übersichtsartikel: M. F. Lappert und J. S. Poland, *Adv. Organomet. Chem.* **9**, 397 (1970).

Tricarbonyl(cyclopentadienyl)methylmolybdän^{3,4)} und -wolfram^{5,6)} aus den zugrundeliegenden Hydriden als erste stabile Übergangsmetallcarbonylalkyle zu synthetisieren. Unter Einhaltung spezieller Reaktionsbedingungen konnten *Hieber* et al. auf analoge Weise Pentacarbonylhydridomangan in Pentacarbonylmethylmangan überführen^{7,8)}; Bis(cyclopentadienyl)hydridorhenium reagiert dagegen mit Diazomethan nicht⁹⁾. Während über Versuche zur Methylen-Insertion in Tetracarbonylhydridocobalt bisher nichts bekannt ist, bildet das analoge Hydridotetrakis(trifluorphosphin)cobalt bereits bei -50°C mit etherischer Diazomethan-Lösung zunächst den in Substanz isolierbaren Oxonium-Komplex $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OCH}_3]^+[\text{Co}(\text{PF}_3)_4]^-$, der sich oberhalb von 0°C zu 94% in das Methyl-Derivat $\text{CH}_3\text{Co}(\text{PF}_3)_4$ und zu 6% in das Ethyl-Derivat $\text{C}_2\text{H}_5\text{Co}(\text{PF}_3)_4$ überführen läßt¹⁰⁾; letzteres wandelt sich zwar unter milden Bedingungen unter Ethylen-Eliminierung wieder in das Komplex-Hydrid um¹¹⁾, doch macht seine Bildung über das Oxonium-Salz auf einen interessanten mechanistischen Aspekt der Reaktion stark saurer Übergangsmetallhydride mit einfachen Diazoalkanen aufmerksam.

In neuerer Zeit wurde vereinzelt auch über Reaktionen höherer Diazoalkane mit Übergangsmetallhydriden berichtet: Unter dem Einfluß der sehr schwachen Säure Pentacarbonylhydridomangan verliert 2-Diazoheptafluorpropan seinen Stickstoff, wobei Bis(trifluormethyl)carben in die Mangan-Wasserstoff-Bindung eingeschoben wird^{12,13)}. *trans*-Chlorohydridobis(triethylphosphin)platin bewirkt bei 120°C die Abspaltung von Stickstoff aus demselben Diazoalkan und wird so in ein Isomeren-Gemisch aus *cis*- und *trans*-Chlorobis(triethylphosphin)[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]platin übergeführt^{12,13)}; in diesem Fall erweist sich die Pt-Cl-Bindung im Vergleich zur Pt-H-Bindung als stabiler, obgleich Carben-Insertionen in Übergangsmetall-Halogen-Bindungen durchaus möglich sind, wie die Darstellung von (Chlormethyl)(cyclopentadienyl)dinitrosylchrom lehrt¹⁴⁾.

Insgesamt scheint die präparative Anwendungsbreite der Metallhydrid-Alkylierung mittels aliphatischer Diazoverbindungen gewissen Einschränkungen zu unterliegen, die hauptsächlich vom Ausmaß der organometallkatalysierten Diazoalkan-Zersetzung diktiert werden¹⁵⁾. Vergleichende Untersuchungen mit Mangan-Komplexen zeigten aber, daß komplexchemisch be-

³⁾ T. S. Piper und G. Wilkinson, *Naturwissenschaften* **42**, 625 (1955).

⁴⁾ T. S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 104 (1956).

⁵⁾ E. O. Fischer, W. Hafner und H. O. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **282**, 47 (1955).

⁶⁾ H. O. Stahl, Dissertation, S. 8f., Techn. Hochschule München 1957; in dieser Arbeit wird auch die Darstellung von Tricarbonyl(cyclopentadienyl)ethylwolfram aus $\text{C}_3\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ und Diazoethan beschrieben.

⁷⁾ W. Hieber und G. Wagner, *Liebigs Ann. Chem.* **618**, 24 (1958).

⁸⁾ *Badische Anilin- und Sodafabrik AG* (Erf. W. Hieber und G. Wagner), D. B. P. 1053504 (26. März 1959) [*C. A.* **55**, 9282 (1961)].

⁹⁾ M. L. H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1958**, 3916. — *Anmerkung bei der Korrektur* (13. 12. 1976): Im Gegensatz zu Befunden anderer Autoren [A. Nakamura, M. Aotake und S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3456 (1974)] sind $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MH}_2$ (M = Mo, W) mit Diazomethan bei -50°C in THF/Diethylether in die bekannten Dimethyl-Derivate $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{CH}_3)_2$ überführbar (W. A. Herrmann und P. S. Skell, unveröffentlichte Ergebnisse, 1976).

¹⁰⁾ Th. Kruck, W. Lang, N. Derner und M. Stadler, *Chem. Ber.* **101**, 3816 (1968); auch das homologe $\text{CH}_3\text{Rh}(\text{PF}_3)_4$ konnte inzwischen auf dieselbe Weise dargestellt werden (Th. Kruck, persönliche Mitteil., 25. 11. 1975).

¹¹⁾ Th. Kruck, G. Sylvester und I. P. Kunau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **396**, 165 (1973).

¹²⁾ J. Cooke, W. R. Cullen, M. Green und F. G. A. Stone, *Chem. Commun.* **1968**, 170.

¹³⁾ J. Cooke, W. R. Cullen, M. Green und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1872.

¹⁴⁾ T. S. Piper und G. Wilkinson, *Chem. Ind. (London)* **1955**, 1296.

¹⁵⁾ E. Müller, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall, in: *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 610ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

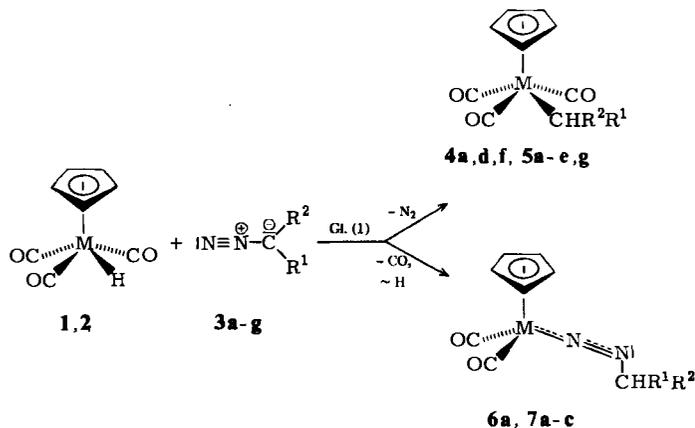
dingte Umwandlungen aliphatischer Diazoverbindungen nicht nur von der metallhaltigen Komponente^{1,16)}, sondern auch vom organischen Reaktionspartner abhängig sind¹⁷⁻²⁰⁾.

In Fortführung dieser Arbeiten studierten wir daher das Reaktionsverhalten repräsentativer Diazoalkane **3** gegenüber Tricarbonyl(cyclopentadienyl)hydridomolybdän (**1**) und -wolfram (**2**). Von den Ergebnissen erwarteten wir eine Auskunft über die Leistungsfähigkeit der Carben-Insertions-Methode zur Darstellung von Alkyl-Komplexen sowie Hinweise auf weitere synthetische Verwendungsmöglichkeiten der Verbindungsklasse **3** in der metallorganischen Chemie.

A. Präparative Ergebnisse

1. Diazomethan, Diazoethan und 2-Diazopropan

Anhand der bei tiefen Temperaturen ablaufenden Reaktion von Tricarbonyl(cyclopentadienyl)hydridowolfram (**2**) mit Diazomethan (**3a**) hatte sich herausgestellt, daß die zum Methyl-Derivat **5a** führende formale Methylen-Insertion in die polare Wolfram-Wasserstoff-Bindung von **2** nur einen unbedeutenden Beitrag zum Reaktionsgeschehen leistet. Mit 62% Ausbeute konnte nach Gl. (1) vielmehr die Verbindung **7a** dargestellt werden, die C-protoniertes Diazomethan als einzähnigen Drei-Elektronen-Liganden enthält²¹⁾. Diese unter Carbonyl-Substitution und 1,4-Wasserstoff-Wanderung verlaufende Reaktion ermöglichte die Darstellung des ersten Beispiels eines unsubstituierten Alkan-



	1,4,6	2,5,7	3	a	b	c	d	e	f	g
M	Mo	W	R ¹	H	H	CH ₃	H	H	H	
			R ²	H	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ NO ₂ -(p)	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(p)	

¹⁶⁾ W. A. Herrmann, B. Reiter und H. Biersack, J. Organomet. Chem. **97**, 245 (1975).

¹⁷⁾ W. A. Herrmann, Chem. Ber. **107**, 2899 (1974).

¹⁸⁾ W. A. Herrmann, Chem. Ber. **108**, 486 (1975).

¹⁹⁾ W. A. Herrmann, J. Organomet. Chem. **84**, C 25 (1975).

²⁰⁾ W. A. Herrmann, Chem. Ber. **108**, 3412 (1975).

²¹⁾ W. A. Herrmann, Angew. Chem. **87**, 358 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 355 (1975).

diazo-Komplexes; Lappert hatte die homologe (Trimethylsilyl)methandiazo-Gruppe durch Metallkoordination stabilisieren können²²⁾.

Dem Reaktionsverhalten des Wolfram-hydrids 2 schließt sich die analoge Molybdän-Verbindung 1 erwartungsgemäß an: Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(methandiazo)molybdän (6a), das bei Raumtemperatur ein tiefrotes, extrem luftempfindliches Öl darstellt, wird in 66% Ausbeute gebildet; wiederum kann die Carben-Einschiebungsreaktion, die zu 4a führt, mit der Bildung des stickstoffhaltigen Produkts 6a nicht konkurrieren.

Analog werden Diazoethan (3b) wie auch 2-Diazopropan (3c) als protonierte Liganden in den neutralen Verbindungen 7b bzw. 7c einzähnig komplexiert. Die Alkyl-Komplexe 5b und 5c werden mit 8 bzw. 5% Ausbeute gefunden.

IR- und ¹H-NMR-Spektren

Vergleicht man die ν_{CO} -Frequenzen für die Alkandiazo-Komplexe untereinander (Tab. 1), so beobachtet man eine niederfrequente Verschiebung beim Übergang vom Methyl- zum Ethyl- und schließlich zum Isopropyl-Derivat; der Effekt ist dem positiven induktiven Einfluß der Methylgruppen in 7b bzw. 7c über das Diazo-System hinweg auf das Zentralmetall zuzuschreiben; sinngemäß sind in derselben Reihenfolge die C₅H₅-Signale in den ¹H-NMR-Spektren nach höherem Feld verschoben (Tab. 2). Schließt man die bekannten Diazo-Komplexe C₅H₅M(CO)₂[N₂CH₂Si(CH₃)₃]²²⁾ (M = Mo, W) sowie C₅H₅M(CO)₂[N₂C₆H₅] (M = Mo²³⁾, W²⁴⁾ in den Vergleich der ν_{CO} -Frequenzen ein, so wird deutlich, daß eine Phenylgruppe relativ zu rein aliphatischen Substituenten eine deutliche Erhöhung des π -Akzeptor/ σ -Donor-Verhältnisses des

Tab. 1. Charakteristische IR-Daten (cm⁻¹) einiger Molybdän- und Wolfram-Komplexe vom Typ C₅H₅M(CO)₂L

Verbindung		ν_{CO} -Frequenzen ^{a)}		ν_{N_2} -Frequenzen ^{c)}
M =	L =	(A ₁)	(B ₁)	
Mo	NO ²⁵⁾	2021 s	1948 vs	—
Mo	N ₂ CH ₃ (6a)	1987 vs	1913 vs	1647 vs
Mo	N ₂ CH ₂ Si(CH ₃) ₃ ²²⁾	1982 vs	1908 vs	1642 ^{a)}
Mo	N ₂ C ₆ H ₅ ^{23) b)}	2000 vs	1928 vs (1899 w)	1615 m
W	NO ²⁵⁾	2011 s	1935 s	—
W	N ₂ CH ₃ (7a)	1981 vs	1905 vs	1627 s, br
W	N ₂ C ₂ H ₅ (7b)	1974 vs	1900 vs	1636 m-s
W	N ₂ i-C ₃ H ₇ (7c)	1968 vs	1895 vs	1638 m-s
W	N ₂ CH ₂ Si(CH ₃) ₃ ²²⁾	1979 vs	1899 vs	1640, 1618 ^{a)}
W	N ₂ C ₆ H ₅	1995 vs	1910 vs	1613 m

a) n-Hexan.

b) Cyclohexan.

c) KBr-Preßling.

²²⁾ M. F. Lappert und J. S. Poland, Chem. Commun. 1969, 1061.

²³⁾ R. B. King und M. B. Bisnette, Inorg. Chem. 5, 300 (1966).

²⁴⁾ A. N. Nesmejanow, Y. A. Chapovskii, N. A. Ustynjuk und L. G. Makarova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1968, 449 [C. A. 69, 52258 (1968)]; vgl. Bull. Acad. Sci., U.S.S.R. 1968, 449.

koordinierten Diazo-Liganden herbeiführt, während sich eine Trimethylsilyl-Gruppe diesbezüglich annähernd wie ein Proton verhält. Wie die IR-Daten der Tab. 1 weiterhin lehren, stellt im vorliegenden System $C_5H_5M(CO)_2L$ ($L =$ einzähniger 3-Elektronen-Ligand) eine Nitrosyl-Gruppe²⁵⁾ einen besseren π -Akzeptor als irgendein Diazo-Ligand dar.

Die für die Reihe der metallorganischen Benzoldiazo-Verbindungen lange Zeit nicht schlüssige Zuordnung von N_2 -Valenzschwingungen ist für die rein aliphatischen Derivate **6** und **7** wegen des Fehlens störender Phenyl-Gerüstschwingungen im fraglichen Absorptionsbereich der IR-Spektren eindeutig (Tab. 1) und bestätigt gleichzeitig die Richtigkeit der aus ^{15}N -Markierungen abgeleiteten ν_{N_2} -Frequenzen aromatischer Diazo-Liganden²⁶⁾.

Tab. 2. 1H -NMR-Daten der Alkandiazo-Komplexe **6a** und **7a-c**^{a)}

Verbindung	$\tau_{C_5H_5}$	τ_{CH}	τ_{CH_2}	τ_{CH_3}
6a	$^14.30$ (5)	—	—	$^16.58$ (3)
7a	$^14.17$ (5)	—	—	$^16.37$ (3)
7b	$^14.22$ (5)	—	$^46.22$ (2)	$^38.75$ (3)
			$(J_{CH_2, CH_3} = 7.2 \text{ Hz})$	
7c	$^14.27$ (5)	$^75.05$ (1)	—	$^26.86$ (6)

^{a)} Hochgestellte Ziffern vor den τ -Werten: Multiplizitäten; Werte in Klammern: rel. Intensitäten; in $CDCl_3$; ext. TMS.

^{13}C -NMR-Spektrum

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **7a** beweist, daß die Methyl-Gruppe nicht an das Zentralmetall koordiniert ist: Während das ^{13}C -Signal des vergleichbaren **5a** in dem für metallgebundene Methyl-Gruppen typischen Hochfeldbereich des Spektrums erscheint²⁷⁾, besitzt **7a** eine Methyl-Gruppe, deren ^{13}C -Parameter mit ihrer Bindung an ein Stickstoffatom im Einklang steht²⁸⁾ (Tab. 3).

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Parameter (ppm, int. TMS) der Wolfram-Komplexe **5a** und **7a**

Verbindung	$\delta(^{13}CO)$	$\delta(\pi\text{-}^{13}C_5H_5)$	$\delta(^{13}CH_3)$
5a ^{a)} ²⁶⁾	$+239.2$ (<i>cis</i>) $+217.8$ (<i>trans</i>)	$+92.4$	-28.9
7a ^{b)}	$+191.4$	$+93.3$	$+42.5$

^{a)} $CHCl_3$.

^{b)} $[D_6]Benzol$; Gerät Varian XL-100 (25.2 MHz).

Massenspektren

Aryldiazo-Komplexe vom Typ $C_5H_5Mo(CO)_2[N_2C_6H_4R-(p)]$ ($R = H, CH_3, OCH_3$) verlieren beim elektronenstoßinduzierten Abbau im Massenspektrometer primär nur

²⁵⁾ R. B. King, Inorg. Chem. **5**, 2242 (1966).

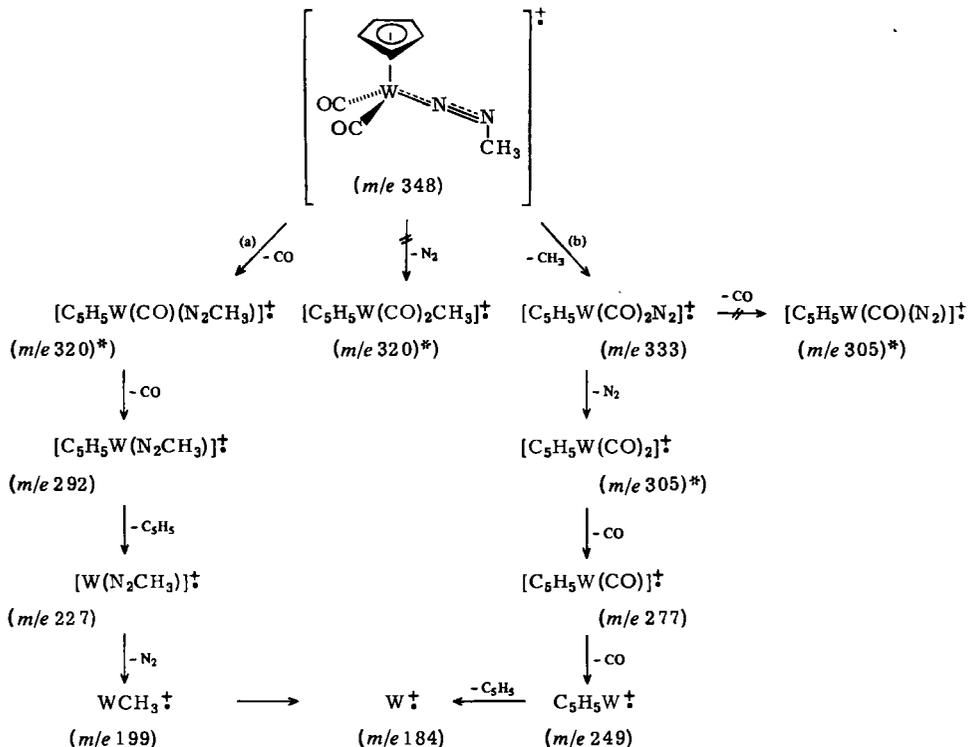
²⁶⁾ W. E. Carroll, M. E. Deane und F. J. Lalor, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 1837.

²⁷⁾ L. F. Farnell, E. W. Randall und E. Rosenberg, Chem. Commun. **1971**, 1078.

²⁸⁾ J. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York/London 1972.

die beiden Carbonyl-Gruppen²⁹⁾. Demgegenüber weisen die von uns untersuchten Alkandiazo-Verbindungen 6 und 7 einen weiteren Abbauweg auf, der durch den Verlust der Alkyl-Gruppe vom Molekül-Ion eingeleitet wird. In Schema 1 ist die Zerfallscharakteristik des (Methandiazo)wolfram-Komplexes 7a als einfachstes Beispiel dargestellt. Wie durch MS-Hochauflösungsanalyse nachgewiesen werden konnte, konkurriert mit dem Verlust der ersten CO- [Abbauweg (a)] und der Methyl-Gruppe [Abbauweg (b)] die Eliminierung des Diazostickstoffs aus dem Molekül-Ion nicht. Die große Stabilität der Metall-Alkandiazo-Bindung in Molekül- und Fragment-Ionen schlägt sich auch im weiteren Verlauf der Abbausequenz (a) nieder, in der die Abspaltung des Cyclopentadienyl-Ringes ungewöhnlicherweise³⁰⁾ vor der Fragmentierung der metallkoordinierten N₂CH₃-Gruppe erfolgt. Aus dem Bruchstück [C₅H₅W(CO)₂N₂]⁺ wird ausschließlich die Distickstoff-Gruppe, nicht aber ein isoelektronischer Carbonyl-Ligand eliminiert. Nach den allgemeinen Regeln für den Zerfall von Organometallkomplexen im Massenspektrometer³⁰⁾ bedeutet dies, daß das koordinierte N₂-Molekül im vorliegenden

Schema 1. Massenspektroskopischer Zerfall von Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(methandiazo)-wolfram (7a)



*¹ Bezogen auf ¹⁸⁴W (Unterscheidung durch MS-Hochauflösung).

²⁹⁾ R. B. King, *Org. Mass Spectrom.* **2**, 387 (1969).

³⁰⁾ Übersichtsartikel: J. Müller, *Angew. Chem.* **84**, 725 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 653 (1972).

Fragment ein höheres π -Akzeptor/ σ -Donor-Verhältnis besitzt als eine der beiden CO-Gruppen*).

Strukturvorschlag

In den Komplexen **6** und **7** tragen die stickstoffhaltigen Liganden $N_2CHR^1R^2$ je eine positive Formalladung, sind mithin als Alkandiazonium-Liganden zu betrachten³¹⁾. Daraus folgt eine Strukturzuordnung, die eine *lineare* M–N–N-Sequenz sowie ein *abgewinkeltes* Liganden-System N–N–R vorsieht. Die Strukturcharakteristika von **6** und **7** dürften somit weitgehend der für $HB(pz)_3Mo(CO)_2[N_2C_6H_5]$ [$HB(pz)_3 = \eta^3$ -Hydridotris(1-pyrazolylborato)] röntgenstrukturanalytisch ermittelten Anordnung entsprechen, in welcher der Benzoldiazo-Ligand aufgrund der annähernden sp^2 -Hybridisierung am zentralen Stickstoffatom zu 121° abgewinkelt ist, während die Bindungen am metallkoordinierten Stickstoffatom kollinear sind³²⁾.

2. Phenyl diazomethan, (4-Nitrophenyl)diazomethan und (4-Methoxyphenyl)diazomethan

Phenyl diazomethan (**3d**), (4-Nitrophenyl)diazomethan (**3e**) sowie (4-Methoxyphenyl)diazomethan (**3f**) reagieren mit **1** bzw. **2** nach Gl. (1) in hohen Ausbeuten unter Bildung der dunkelgelben, gut kristallisierenden, im festen Zustand wie auch in Lösung kaum luftempfindlichen Metall-Alkyl-Derivate **4d, f**, sowie **5d, e**. Die zu **7a–c** analogen Alkandiazo-Komplexe **7d, e** werden dagegen nicht gebildet; in den glatt verlaufenden Reaktionen konnten als Nebenprodukte in sehr geringen Mengen lediglich die durch intermolekulare H_2 -Eliminierung aus den Startmaterialien **1** bzw. **2** entstandenen dimeren Komplexe $[C_5H_5M(CO)_3]_2$ ($M = Mo, W$) isoliert werden. Der Ersatz eines Wasserstoffatoms in der Stammverbindung **3a** durch eine (substituierte) Phenyl-Gruppe führt also zu einer drastischen Änderung des Reaktionsverhaltens des Diazoalkans gegenüber den Komplex-Hydriden **1** und **2**.

Der Konstitutionsbeweis für Benzyltricarbonyl(cyclopentadienyl)molybdän und -wolfram (**4d** bzw. **5d**), Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(4-nitrobenzyl)wolfram (**5e**) sowie Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(4-methoxybenzyl)molybdän (**4f**) erfolgte anhand der elementaranalytischen, IR- (Tab. 4), 1H -NMR- (Tab. 5) sowie massenspektroskopischen Daten (Tab. 6) und für **4d, f** und **5d** auch durch Vergleich mit literaturbekannten Daten (vgl. Experimenteller Teil).

Wie für die Mehrzahl der Komplexe vom Typ $C_5H_5M(CO)_3R$ ³³⁾ treten auch in den IR-Spektren von **4d, f** und **5d, e** von den aufgrund der Molekülsymmetrie C_s zu erwartenden drei infrarot-aktiven Carbonyl-Valenzschwingungen ($2A'$ und $1A''$) nur

* Anmerkung bei der Korrektur (13. 12. 1976): Zwischenzeitlich mittels MS-Hochauflösung untersuchte, N_2 - und CO-Gruppen enthaltende Komplexe verhalten sich ebenso wie im hier beschriebenen Fall (W. A. Herrmann, K. K. Mayer und H. Biersack, in Vorbereitung).

³¹⁾ Da es sich aber bei **6** und **7** nicht um ionische Verbindungen handelt, verwenden wir in Anlehnung an die IUPAC-Nomenklatur die Bezeichnung „Alkandiazo-...“ (Regel C 931.2); die „Alkandiazonium“-Nomenklatur sollte auf salzartige Verbindungen beschränkt bleiben (Regel C 931.1); vgl. International Union of Pure and Applied Chemistry: Nomenclature of Organic Chemistry, Sections A, B & C, 3rd Edition, Butterworths, London 1969.

³²⁾ G. Avitabile, P. Ganis und M. Nemiroff, Acta Crystallogr., Sect. B 27, 725 (1971).

³³⁾ R. B. King und L. W. Houk, Can. J. Chem. 47, 2959 (1969).

Tab. 4. Charakteristische IR-Daten (cm^{-1}) der Komplexe vom Typ $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{R}$

Verbindung	A'	ν_{CO} -Frequenzen		Sonstige typische Absorptionen ^{b)}
		A'' (1)	A'' (2)	
5d ^{a)}	2014 vs	1921 vs	—	—
5e ^{a)}	2018 vs	1925 vs	—	1327 vs (ν_{NO_2})
5g ^{a)}	2014 vs	1934 m-s	1915 vs	—
14 ^{b)}	2037 vs	1956 vs	1925 vs	3170 m (ν_{NH}), 1694 vs und 1638 vs ($\nu_{\text{CO, Ester}}$)
14 ^{c)}	2048 vs	1964 vs	(1950 sh)	—

a) Diethylether.

b) KBr-Preßling.

c) CHCl_3 .Tab. 5. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Carben-Insertionsprodukte **5d, e, g** sowie des Diazomalonesters-Derivates **14**^{a)}

Verb.	τ_{NH}	τ_{Aryl}	$\tau_{\text{C}_5\text{H}_5}$	τ_{CH}	τ_{CH_2}	τ_{CH_3}
5d ^{b)}	—	^m 2.9 (5)	¹ 4.50 (5)	—	¹ 7.25 (2)	—
5e ^{c)}	—	^m 2.4 (5)	¹ 4.58 (5)	—	¹ 7.00 (2)	—
5g ^{b)}	—	^m 1.97 (8)	¹ 5.13 (5)	¹ 4.45 (1)	—	—
14 ^{b)}	^{br} -0.4 (1)	—	¹ 4.00 (5)	—	⁴ 5.90 (4)	³ 8.77 und ³ 8.80 (Ges. Int. 6) ($J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = 7.2 \text{ Hz}$)
14 ^{d)}	^{br} -0.3 (1)	—	¹ 4.27 (5)	—	⁴ 5.77 (4) ^{e)}	³ 8.70 (6) ($J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = 6.8 \text{ Hz}$)

a) Hochgestellte Ziffern vor den τ -Werten: Multiplizitäten; Werte in Klammern: rel. Intensitäten; br = breite Signalform.b) $[\text{D}_6]\text{Aceton}$; int.-TMS.c) CDCl_3 ; ext.-TMS.d) CDCl_3 ; int.-TMS.e) Zwei Quartetts: $\Delta\nu = 1.0 \text{ Hz}$.Tab. 6. Massenspektren (^{184}W) der Carben-Insertionsprodukte **5e, g**

5e ^{a)}		5g ^{b)}		5e/5g Zuordnung ^{c)}
m/e	rel. Int. (%)	m/e	rel. Int. (%)	
469	19	498	4	M^{\ddagger}
441	74	470	22	$[\text{M} - \text{CO}]^{\ddagger}$
413	4	442	59	$[\text{M} - 2\text{CO}]^{\ddagger}$
385	60	414	100	$[\text{M} - 3\text{CO}]^{\ddagger}$
333	55	333	21	$[\text{M} - \text{R}]^{\ddagger} \equiv [\text{M}^*]^{\ddagger}$
305	100	305	29	$[\text{M}^* - \text{CO}]^{\ddagger}$
277	74	277	18	$[\text{M}^* - 2\text{CO}]^{\ddagger}$
249	72	249	30	$[\text{M}^* - 3\text{CO}]^{\ddagger} = \text{C}_5\text{H}_5\text{W}^{\ddagger}$
—	—	180	18	[Fluorenon] [†]
—	—	165	31	[Fluorenyl] [†]

a) $T_{\text{O}} = 30-40^\circ\text{C}$; $T_{\text{E}} = 160^\circ\text{C}$.b) $T_{\text{O}} = 80-100^\circ\text{C}$; $T_{\text{E}} = 50^\circ\text{C}$.c) R = 4-Nitrophenyl- (**5e**) bzw. 9-Fluorenyl- (**5g**).

zwei Banden auf, von denen die oberhalb 2000 cm^{-1} gelegene A' -Absorption sehr scharf, die zwischen 1900 und 1950 cm^{-1} auftretende Bande ($A' + A''$) dagegen sehr breit ist ($\Delta\nu$ ca. 30 cm^{-1}). — Typisch für Übergangsmetallcarbonylalkyle³⁰⁾ präsentieren die gut flüchtigen Komplexe **4d, f** und **5d, e** beim elektronenstoßinduzierten Zerfall im Massenspektrometer zwei Fragmentierungsmuster, von denen das eine durch die Eliminierung der ersten CO-Gruppe, das andere durch die Abspaltung von R ($R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -*p*), $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ -*p*) eingeleitet wird (Tab. 6).

Im Gegensatz zu den einfach arylierten Diazomethan-Derivaten **3d–f** verläuft die Umsetzung von Diphenyldiazomethan mit dem Komplex-Hydrid **2** erfolglos: Das Diazoalkan zersetzt sich ohne Bildung einer isolierbaren Wolfram-Verbindung. Aus dem Rohprodukt lassen sich säulenchromatographisch nur unumgesetztes **2** und daraus durch Zersetzung entstandenes dimeres Carbonyl $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$ gewinnen.

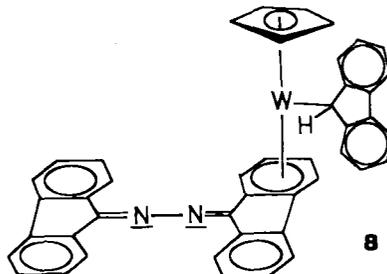
3. 9-Diazofluoren

Die Umsetzung von 9-Diazofluoren (**3g**) mit dem Komplex-Hydrid **2** erbringt drei durch Säulenchromatographie isolierbare Reaktionsprodukte:

1. Dem Reaktionsverhalten von Phenylidiazomethan (**3d**) und seiner *p*-substituierten Derivate entsprechend erhält man nach Gl. (1) den gelben, luftstabilen, in langen Nadeln oder großflächigen Schuppen kristallisierenden 9-Fluorenyl-Komplex **5g**, dessen elementaranalytisch gesicherte Zusammensetzung auch spektroskopisch bewiesen ist (Tab. 4–6).

2. Vermutlich katalysiert durch **2** entsteht aus **3g** 9,9'-Bifluorenyliden, das elementaranalytisch und IR-spektroskopisch charakterisiert wurde.

3. In sehr geringen Mengen fällt eine intensivblaue, schlecht kristallisierende und in Lösung stark luftempfindliche Verbindung **8** an, deren Konstitution noch nicht sicher bewiesen ist. Nach Ausweis des IR-Spektrums (KBr) enthält **8** weder terminale noch brückegebundene Metall-Carbonyl-Gruppen. Daß es sich bei **8** aber dennoch um einen Metallkomplex handelt, folgt aus den elementaranalytischen Daten, die gleichzeitig das Vorliegen einer monomeren Koordinationsverbindung nachweisen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 ; ext.-TMS) wird das scharfe Singulett bei $\tau = 5.53$ den Protonen einer $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -Gruppe zugeordnet; daneben erscheint ein breites, bei $\tau = 2.5$ zentriertes Multiplett aromatischer Protonen. Die Intensitäten der Signalgruppen verhalten sich wie 5 (C_5H_5): 24 (aromatische Protonen). Im Massenspektrum (70 eV ; $T_0 = 135^\circ\text{C}$; $T_E = 290^\circ\text{C}$) der unter weitgehender Zersetzung verdampfenden Verbindung findet man Peaks für Fluorenonimin ($m/e = 179$; rel. Int. 14%), Fluoren (166; 50) und das Fluorenyl-Kation (165; 100); daneben tritt das metallhaltige Bruchstück (Fluorenonazin) $\text{W}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{H}$ (606, bezogen auf ^{184}W ; 2) auf.



Diese Befunde führen zur Annahme, daß die diamagnetische Verbindung **8** aus $C_5H_5W(CO)_3H$ (**2**) durch Substitution der drei CO-Gruppen durch ein benzoides 6- π -System und gleichzeitige Insertion von Fluorenyliden in die W-H-Bindung entstanden ist. Damit sollte **8** ein Analogon von (Benzol)(cyclopentadienyl)hydridowolfram³⁴⁾ darstellen. Die vorläufige Formulierung von **8** als (π -Cyclopentadienyl)(π -fluorenonazin)(σ -fluorenyl)wolfram widerspricht den analytischen und spektroskopischen Befunden nicht.

4. ω -Diazoacetophenon und Diazodimedon

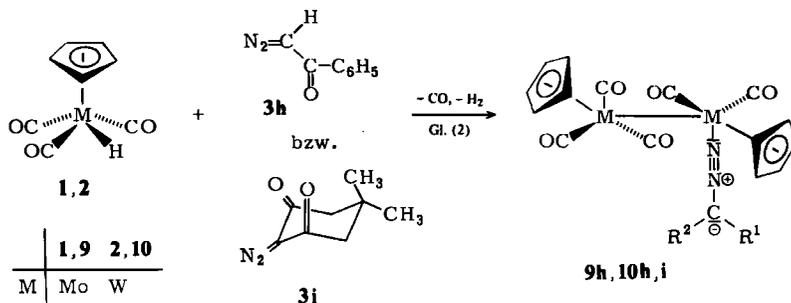
Aus dem Rohprodukt der nach Gl. (2) ablaufenden Tieftemperaturreaktion von ω -Diazoacetophenon (**3h**) mit den Komplex-Hydriden **1** bzw. **2** läßt sich durch Säulenchromatographie von dem als Nebenprodukt entstandenen Dimerisierungsprodukt $[C_5H_5M(CO)_3]_2$ (M = Mo, W) eine violette, im festen Zustand mäßig luftempfindliche, in Lösung bei Einwirkung von Luftsauerstoff aber rasch zersetzliche Substanz **9h** bzw. **10h** abtrennen. Die in Benzol, Diethylether und Methylenchlorid gut löslichen Verbindungen können aus einem unterkühlten Zweiphasensystem in mikrokristalliner Form erhalten werden.

Die Konstitutionsaufklärung der beiden neuen Komplexmoleküle **9h** und **10h** basiert auf den folgenden Ergebnissen:

1. Die Elementaranalysen ergeben die Zusammensetzung $C_{23}H_{16}N_2O_6M_2$.

2. Die 1H -NMR-Spektren (Tab. 7) weisen zwei gleichintensive Singulets auf, die ihrer Frequenzlage nach nur zwei verschiedenen Spinsystemen jeweils äquivalenter Cyclopentadienyl-Protonen zugeordnet werden können; die Verbindungen **9h** und **10h** sind also zweikernig. Als wasserstoffhaltige Gruppen besitzen die Moleküle ferner einen Phenylring und eine isolierte, d. h. im 1H -NMR-Spektrum als Singulett auftretende C-H-Gruppe. Die mit den Signallagen der Ausgangsverbindung **3h** praktisch identischen chemischen Verschiebungen dieser beiden Struktureinheiten sprechen für das Vorliegen der strukturell unveränderten, metallkoordinierten Diazo-Verbindung **3h**.

3. Die IR-Spektren (Tab. 8) enthalten im Bereich der CO- und N_2 -Valenzschwingungen insgesamt vier Banden, von denen aufgrund des Spektrenvergleichs mit isostrukturellen Verbindungen vom Typ $(C_5H_5)_2M_2(CO)_5L$ (M = Mo; L = $P(C_6H_5)_3$, $P(C_6H_{11})_3$ ^{35,36)} die zwischen 1915 und 1936 cm^{-1} auftretende Absorption der $N \equiv N$ -Valenzschwingung zugehört.



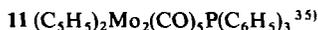
³⁴⁾ H. W. Wehner, E. O. Fischer und J. Müller, Chem. Ber. **103**, 2258 (1970).

³⁵⁾ K. W. Barnett und P. M. Treichel, Inorg. Chem. **6**, 294 (1967).

³⁶⁾ R. J. Haines, R. S. Nyholm und M. H. B. Stiddard, J. Chem. Soc. A **1968**, 43.

Mit den vorliegenden Befunden läßt sich für **9h** und **10h** ein Strukturmodell herleiten, das neben einer $C_5H_5M(CO)_3$ -Einheit eine $C_5H_5M(CO)_2[N_2=CHCOC_6H_5]$ -Gruppierung enthält; dem Diamagnetismus der beiden Verbindungen entsprechend sind die beiden Teilstrukturen über eine Metall-Metall-Bindung miteinander verknüpft, womit schließlich ein einfaches CO-Substitutionsderivat von $[C_5H_5M(CO)_3]_2$ ($M = Mo, W$) vorliegt.

Tab. 7. 1H -NMR-Daten der Diazoketon-Komplexe **9h**, **10h**, **i** sowie des isostrukturellen Phosphin-Komplexes **11**^{a)}



Verbindung	$\tau_{C_6H_5}$	$\tau_{C_5H_5}$ ($C_5H_5M(CO)_3$ -)	$\tau_{C_5H_5}$ ($C_5H_5M(CO)_2$ -)	τ_{CH} , τ_{CH_2} bzw. τ_{CH_3}
9h ^{b)}	^m 3,0 (5)	^l 4,34 (5)	^l 4,86 (5)	^l 4,08 (1)
10h ^{b)}	^m 3,1 (5)	^l 4,30 (5)	^l 4,63 (5)	^l 4,00 (1)
10h ^{c)}	^m 3,3 (5)	^l 5,33 (5)	^l 5,35 (5)	^l 4,27 (1)
10i ^{b, d)}	—	^l 4,38	^l 4,63	^l 8,20 und ^l 9,38
11 ^{e) 35)}	^m 2,56 (5)	^l 4,89 (5)	^z 5,28 (5) ($J_{P, C_5H_5} = 1.5$ Hz)	—

a) Int.-TMS. Hochgestellte Ziffern vor den τ -Werten: Multiplizitäten; Werte in Klammern: rel. Intensitäten.

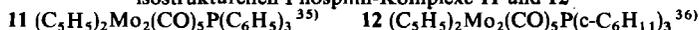
b) [D_6]Aceton.

c) [D_6]Benzol.

d) Ext.-TMS; die rasch zersetzliche Lösung ist durch Diazodimedon verunreinigt, weshalb eine aussagekräftige Integration nicht möglich ist.

e) $CDCl_3$.

Tab. 8. Charakteristische IR-Frequenzen (cm^{-1}) der Diazoketon-Komplexe **9** und **10** sowie der isostrukturellen Phosphin-Komplexe **11** und **12**



Verbindung	$\nu_{CO(Metall)}$ und ν_{N_2}			$\nu_{CO(Ligand)}$	
9h ^{a)}	1976 vs	1936 vs	1901 vs	1848 vs	1552 s
10h ^{a)}	1967 vs	1915 vs	1892 vs	1822 vs	1554 s
10i ^{a)}	1976 vs	1932 vs	1891 vs	1830 vs	1622 m und 1504 vs
11 ^{b)}	1972 vs	—	1895 vs	1820 s	—
12 ^{c)}	1969 m-s	—	1891 m, br	1827 m	—

a) KBr-Preßling. — Für die freien Diazoketone liegen die ν_{N_2} -Frequenzen bei $2114\ cm^{-1}$ (**3h**) bzw. bei 2193 und $2146\ cm^{-1}$ (**3i**) (CCl_4) (E. Fahr und K.-H. Keil, Liebigs Ann. Chem. **663**, 5 (1963)).

b) $CHCl_3$.

c) CCl_4 .

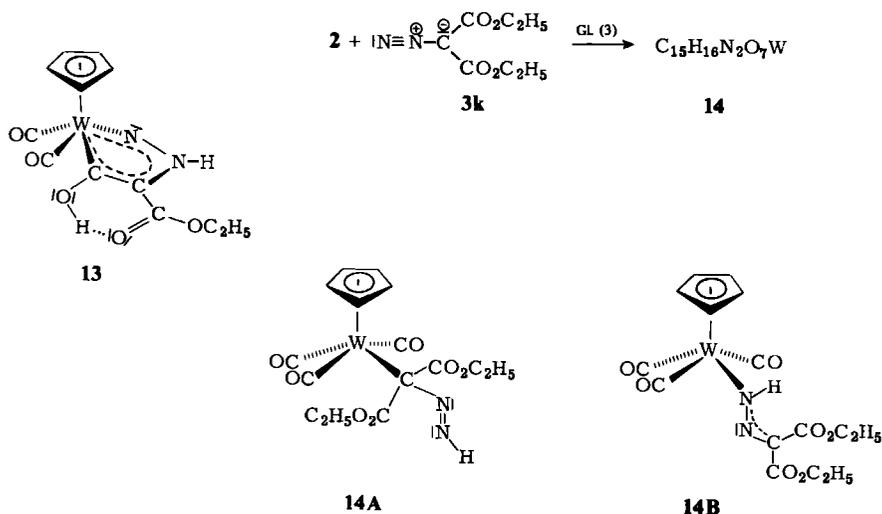
Einen unabhängigen Beweis für die Zusammensetzung von **9h** und **10h** hätten die Massenspektren erbringen können, wären die Verbindungen nicht so schlecht flüchtig, daß erst oberhalb ihrer Zersetzungstemperaturen Spektren registriert werden können, in denen aber die dominierenden Zerfallsschemata der dimeren Carbonyle $[C_5H_5M(CO)_3]_2$ ($M = Mo, W$) eine schlüssige Interpretation verhindern.

Diazodimedon (3i) schließt sich in seinem reaktiven Verhalten gegenüber 2 dem strukturell verwandten ω -Diazoacetophenon (3h) an: Wie dieses bildet es einen zweikernigen Komplex 10i, der die unversehrte Diazo-Verbindung als einzähnig koordinierten Zwei-Elektronen-Ligand enthält [Gl. (2)]. Im Gegensatz zu 10h sind aber die Lösungen von 10i in organischen Solventien (z. B. Diethylether) selbst in Schutzgasatmosphäre nicht mehr stabil, sondern zersetzen sich im Laufe von weniger als 1 h unter Abscheidung von Diazodimedon (3i). Im Massenspektrometer wird nur das Fragmentierungsmuster des Diazodimedons (3i) aufgezeichnet. Die Charakterisierung von 10i gelang daher nur auf $^1\text{H-NMR}$ - und IR-spektroskopischem Wege (Tab. 7 und 8).

5. Diazomalonsäure-diethylester

Diazomalonsäure-diethylester (3k) stellt eine der thermisch stabilsten Diazoverbindungen dar und widersteht auch dem Angriff starker Mineralsäuren³⁷⁾. Komplexchemisch verhält sich 3k als neutraler Zwei-Elektronen-Ligand, und Verbindungen vom Typ $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{CR}'_2)$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{R}' = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) mit end-on-gebundenen Stickstoff-Liganden sind thermisch ebenfalls bemerkenswert stabil¹⁹⁾.

Mit dem strukturanalogen Diazoessigsäure-ethylester reagieren 1 und 2 in mäßigen Ausbeuten zu den Ester-Alkyl-Komplexen $\text{C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ($\text{M} = \text{Mo}$ ³⁸⁾, W ³⁹⁾), ohne daß stickstoffhaltige Produkte isoliert werden können. Im Gegensatz dazu bildet das Tricarbonyl-(cyclopentadienyl)wolfram-Anion mit Diazoessigsäure-ethylester ein salzartiges Additionsprodukt, das bei nachträglicher Protonierung einen monomeren, stickstoffhaltigen Neutralkomplex ergibt, der ursprünglich als metallorganisches Hydrazone formuliert, später aber als Carben-Chelat-Komplex 13 erkannt wurde⁴⁰⁾.



³⁷⁾ H. Staudinger, J. Becker und H. Hirzel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**, 1993 (1916).

³⁸⁾ R. B. King, M. B. Bisnette und A. Fronzaglia, J. Organomet. Chem. **5**, 341 (1966).

³⁹⁾ M. L. H. Green und J. R. Sanders, J. Chem. Soc. A **1971**, 1947.

⁴⁰⁾ ^{40a)} M. L. H. Green und J. R. Sanders, Chem. Commun. **1967**, 956. — ^{40b)} J. R. Knox und C. K. Prout, Acta Crystallogr., Sect. B **25**, 1952 (1969). — ^{40c)} S. Cameron, A. R. Gent und C. K. Prout, ebenda **28**, 32 (1972).

Aufgrund der bekannten Reaktionsträgheit der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung des Diazomalonsäure-diethylesters (**3k**) war für dessen Reaktion mit **2** kein stickstofffreies Produkt mehr zu erwarten.

Die nach Gl. (3) bei Raumtemperatur langsam ablaufende Reaktion führt zu einem an Kieselgel chromatographierbaren Reaktionsprodukt **14**, das aus Diethylether bei tiefen Temperaturen umkristallisiert werden kann. Die im festen Zustand luftstabile Verbindung ist in unpolaren Medien wie *n*-Pentan mäßig löslich; sie löst sich gut in Benzol oder Aceton.

Das IR-Spektrum von **14** (Tab. 4) weist im Bereich der CO-Valenzschwingungen Banden auf, die nach Frequenzlagen, Intensitäten und Halbwertsbreiten für eine Struktur $C_5H_5W(CO)_3R$ typisch sind³³⁾. Auffallend ist eine bei 3170 cm^{-1} (KBr) gelegene Bande, deren Interpretation als N–H-Valenzschwingung auch ¹H-NMR-spektroskopisch unterstrichen wird (Tab. 5). Die beiden intensiven Banden bei 1694 und 1638 cm^{-1} (KBr) weisen darauf hin, daß der Ligand R die chemisch unveränderten Estergruppen von **3k** enthält. Die ν_{CO} -Frequenzen der Esterfunktionen sind aber im Vergleich zu ihrer Lage im freien Liganden **3k** (1762 vs, 1736 vs und 1691 cm^{-1} vs; Film) langwellig verschoben. Dies weist auf eine gegenüber dem unkomplexierten Zustand von **3k** viel ausgeprägtere Mesomeriebeteiligung der $CO_2C_2H_5$ -Reste an der Elektronenverteilung im Ligand-Gerüst $N=N=C$ hin. – Außer einigen Normalschwingungen des Cyclopentadienyl-Liganden (1427 s, 835 cm^{-1} s) besitzt **14** keine weiteren typischen IR-Absorptionen.

Die osmometrisch ermittelte Mol-Masse sowie die Elementaranalyse ergeben für **14** die einer *monomeren* Zusammensetzung $C_5H_5W(CO)_3[HN_2C(CO_2C_2H_5)_2]$ entsprechende Summenformel. Nimmt man an, daß sich das einzelne Wasserstoffatom am *terminalen* Diazo-Stickstoff befindet⁴¹⁾, so kommen zwei Strukturmöglichkeiten in Frage: Die Koordinationsverbindung **14A** stellt als Ergebnis einer „inversen 1,3-Insertion“⁴¹⁾ ein metallorganisches Diimid-Derivat dar, während das Konformationsisomere **14B** auf dem Wege einer 1,1-Insertion der aliphatischen Diazoverbindung **3k** in die Metall-Wasserstoff-Bindung des komplexen Hydrids **2** entsteht.

Die in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren von **14** (Tab. 5) erlauben die Unterscheidung von **14A** und **14B**: In den 60-MHz-Spektren treten Signalverdoppelungen des CH_2 -Quartetts sowie des CH_3 -Triplets der Ethyl-Gruppen auf, wenngleich die Liniensysteme so nahe beieinander liegen, daß in $CDCl_3$ nur die beiden Quartetts, in $[D_6]Aceton$ nur die beiden Triplets aufgelöst sind. Diesen Anisochronie-Befund erklärt das Strukturmodell **14B**: Seine Ester-Gruppen besitzen selbst dann chemisch nichtäquivalente Protonen, wenn Rotationen der Teilstrukturen um die $N=N$ - oder die $N=C$ -Bindung möglich sind, was wir aber aufgrund der Mesomerie im vorliegenden „Imino-amido“-System für nicht sehr wahrscheinlich halten. In der diimid-artigen Struktur von **14A** befinden sich die beiden Ester-Gruppen wegen

⁴¹⁾ Die Formulierung eines am anderen Stickstoffatom gebundenen Protons führt zu keiner realistischen Strukturmöglichkeit. – Die Bezeichnung „inverse 1,3-Insertion“ wurde in Anlehnung an die „1,3-Insertion“ gewählt, für die es Beispiele gibt (vgl. M. F. Lappert und B. Prokai, Adv. Organomet. Chem. 5, 227 (1967)). Letztere könnte in dem vorliegenden Fall bedeutsam sein, wenn eine Struktur $C_5H_5W(CO)_3[N_2CH(CO_2C_2H_5)_2]$ in die Diskussion einbezogen werden müßte; diese scheidet aber wegen des Fehlens einer für **14** gefundenen N–H-Gruppierung aus.

der freien Drehbarkeit des gesamten Liganden um seine Bindungsachse zum Metall sowie der H–N=N-Gruppe um die Bindungsachse zum zentralen Ligand-C-Atom stets in derselben chemischen Umgebung. Diazomalonsäure-diethylester (**3k**) wird somit im Zuge einer 1,1-(M–H)-Insertion unter Bildung von {[Bis(ethoxycarbonyl)methylen]hydrazido}tricarbonyl(cyclopentadienyl)wolfram (**14B**) komplexiert.

B. Diskussion der Ergebnisse

Nach ihrem Reaktionsverhalten gegenüber den Komplex-Hydriden **1** und **2** lassen sich die Diazoalkane **3** vereinfacht in zwei Gruppen einteilen:

1. Diazoalkane, die unter Beibehaltung ihres Diazostickstoffs an das Übergangsmetall koordiniert werden. Dazu gehören Diazomethan (**3a**), Diazoethan (**3b**), 2-Diazoethan (**3c**) und (Trimethylsilyl)diazomethan²²⁾, die zu den Alkandiazo-Komplexen **6** bzw. **7** führen, während ω -Diazoacetophenon (**3h**) und Diazodimedon (**3i**) die zweikernigen Diazoketon-Komplexe **9** bzw. **10** und Diazomalonsäure-diethylester (**3k**) das 1,1-Insertionsprodukt **14** bilden.

2. Diazoalkane, die unter Verlust ihres Stickstoffs und formaler Carben-Insertion in die Metall-Wasserstoff-Bindung von **1** bzw. **2** die Alkyl-Komplexe **4** bzw. **5** bilden. Beispiele hierfür sind die Aryldiazomethane **3d–g** sowie der Diazoessigsäure-ethylester^{38, 39)}.

Weder die Thermolabilität noch die Säureempfindlichkeit der Diazoverbindungen **3**^{15, 42, 43)} können das Produktspektrum befriedigend erklären.

Aufgrund der bisher vorliegenden Ergebnisse scheinen Diazoalkane **3** mit den Komplex-Hydriden **1** und **2** nach zwei prinzipiell verschiedenen Mechanismen reagieren zu können (Schema 2).

1. Die 1,3-Insertion eines Diazoalkans **3** in die Metall-Wasserstoff-Bindung von **1** bzw. **2** führt zur primären Bildung von Alkyldiimid-Komplexen, deren Isolierung bisher in keinem Fall gelungen ist; diese können entweder Stickstoff verlieren, was die Alkyl-Komplexe **4** bzw. **5** ergibt, oder können unter CO-Eliminierung in die Alkandiazo-Komplexe **6** bzw. **7** übergeführt werden (Schema 2, Reaktionsweg a). Die als Primärschritt prinzipiell ebenfalls mögliche, zu Komplexen der Art $C_5H_5M(CO)_3(CR^1R^2-N=N-H)$ führende „inverse 1,3-Insertion“⁴¹⁾ scheidet als Alternativmechanismus aus, wie der Reaktionsverlauf mit dem am Diazo-Kohlenstoffatom sterisch gehinderten 9-Diazo-fluoren (**3g**) zeigt.

Wenngleich die 1,3-(M–H)-Insertion die einfachste Erklärung für die Bildung der Alkyl-Komplexe **4** bzw. **5** zu sein scheint, so ist aufgrund der Ergebnisse mit Diazomalonsäure-diethylester (**3k**) eine einleitende 1,1-(M–H)-Insertion unter nachfolgender 1,3-Wasserstoff-Verschiebung nicht auszuschließen.

2. Für die Bildung der Alkandiazo-Komplexe **6** bzw. **7** muß als weitere mechanistische Möglichkeit die primäre CO-Substitution in **1** bzw. **2** durch das Diazoalkan **3** diskutiert werden (Schema 2, Reaktionsweg b), die umso verständlicher ist, als **1** und **2** kinetisch labile Carbonyl-Gruppen besitzen⁴⁴⁾. Die intermediär entstehenden Hydrido-Diazo-

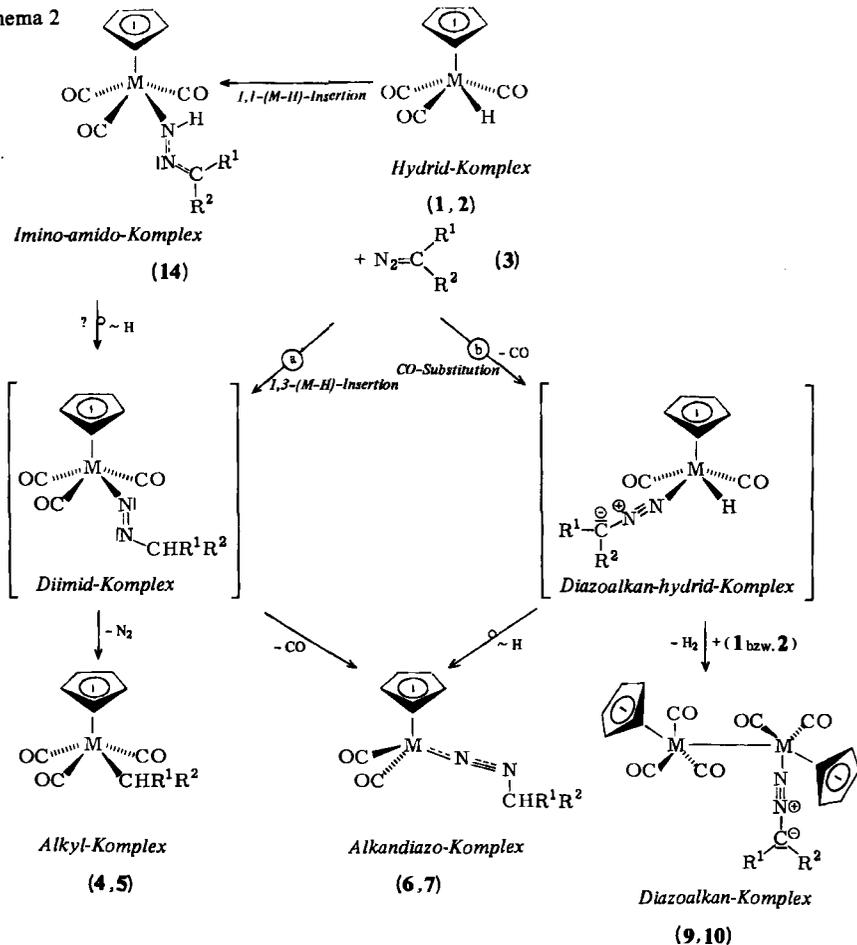
⁴²⁾ Übersichtsartikel: R. Huisgen, *Angew. Chem.* **67**, 439 (1955).

⁴³⁾ M. F. Lappert und J. Lorberth, *Chem. Commun.* **1967**, 836.

⁴⁴⁾ A. Bainbridge, P. J. Craig und M. Green, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2715.

alkan-Komplexe kennen zwei Möglichkeiten der Weiterreaktion: Der intramolekulare 1,4-Wasserstoff-Transfer vom Metall zum Diazo-C-Atom ergibt die isolierbaren Alkandiazo-Komplexe 6 bzw. 7, während die intermolekulare H_2 -Eliminierung – in der Chemie der Übergangsmetallcarbonylhydride wohlbekannt – über die Knüpfung von Metall-Metall-Bindungen zum Aufbau der Zweikern-Komplexe 9 bzw. 10 führt⁴⁵⁾. Da letztere weder bei photochemischer noch bei thermischer Reaktion von 3h bzw. 3i mit $[C_5H_5M(CO)_3]_2$ gebildet werden, sehen wir für ihre Entstehung nach Gl. (2) keine einfachere Erklärung.

Schema 2



Aus den vorliegenden Ergebnissen folgt, daß die Synthese von Übergangsmetall-alkylen durch Umsetzung der entsprechenden Komplex-Hydride mit Diazoalkanen

⁴⁵⁾ Offensichtlich vermögen sich die Diazoketone 3h und 3i als carbonyl-flankierte Diazoalkane auch im metallkoordinierten Zustand durch Ausbildung der mesomeren „Diazoanhydrid“-Struktur vor elektrophilen Angriffen am Diazo-C-Atom zu schützen (vgl. Lit. ⁴²⁾), so daß für einen intramolekularen Protonen-Transfer keine Voraussetzung mehr besteht.

keine präparativ bedeutsame Anwendungsbreite besitzt. Dagegen scheint die wiederholt beobachtete Bildung von Alkandiazio-Komplexen mit den einfachsten Vertretern der Diazokohlenwasserstoffe einen leistungsfähigen Zugang in die Reihe der R–N=N–M-Systeme darzustellen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Brunner für seine großzügige Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dipl.-Chem. Th. Burgemeister für die Aufnahme des ^{13}C -NMR-Spektrums und Herrn Dr. K. K. Mayer sowie Herrn Ing. grad. E. Fischer für die Aufnahme der Massenspektren. Die Herren Dr. R. D. Minard und A. Freyer (The Pennsylvania State University/Department of Chemistry) seien für die Aufnahme der hochaufgelösten Massenspektren bedankt.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt (Stickstoff-Atmosphäre). Alle verwendeten Lösungsmittel waren absolutiert und stickstoff-gesättigt. Tricarbonyl(cyclopentadienyl)hydridomolybdän (1) und -wolfram (2) wurden nach der Vorschrift von Fischer⁴⁶⁾ dargestellt und durch Resublimation gereinigt. Das für die Umsetzungen benötigte Tetrahydrofuran (Merck, z. Synth.) wurde in N_2 -Atmosphäre wiederholt über Na/K-Legierung destilliert. – Die Reaktionen von 1 und 2 mit den Diazoverbindungen 3 erfolgten in einem thermostatisierbaren 250-ml-Schlenk-Kolben mit Tropftrichter und Quecksilber-Überdruckventil. Alle Umsetzungen mit dem Wolframhydrid 2 wurden wegen dessen besonderer Lichtempfindlichkeit⁵⁾ im abgedunkelten System durchgeführt. Die Reaktionstemperaturen regelte ein Kryomat LAUDA K 120 W. – Soweit nicht anders beschrieben, erfolgten die Chromatographien an einer wassergekühlten Säule, $l = 85\text{ cm}$, $\varnothing = 1.8\text{ cm}$ (Säulentemp. ca. 10°C). Als stationäre Phasen wurden verwendet: a) Kieselgel 60, Akt. II–III (Merck 7734; 0.063–0.200 mm; N_2 -gesättigt); b) Kieselgel 60, Akt. I (wie a), nur zusätzlich 10 h bei ca. 150°C i. Hochvak. ausgeheizt); c) Aluminiumoxid neutral, Akt. Super I (W 200 der Fa. M. Woelm, Eschwege/Harz; ausgeheizt wie b) und N_2 -gesättigt).

Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgezeichnet: IR: Perkin-Elmer-Infrarotgitterspektrometer Modell 325; ^1H -NMR: Varian Spectrometer T 60 (Betriebstemp. ca. 33°C); MS: Varian MAT CH 5 (Direkteinlaß). Die Mol.-Massen wurden mit einem Knauer-Dampfdruckosmometer bestimmt, die Metall-Analysen wurden mit einem Beckman-Absorptionsspektrophotometer Modell 1272 durchgeführt. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte (abgeschmolzenes Röhrchen) sind nicht korrigiert.

1. Umsetzung von Tricarbonyl(cyclopentadienyl)hydridomolybdän (1) bzw. -wolfram (2) mit Diazomethan (3a): Eine magnetisch gerührte Lösung von 1.23 g (5 mmol) 1 bzw. 1.67 g (5 mmol) 2 in 100 ml Tetrahydrofuran wird bei -85°C mit einer auf -35°C vorgekühlten Lösung von 10 mmol Diazomethan (3a) in Diethylether⁴⁷⁾ tropfenweise versetzt. Man beläßt das System noch 1 h bei -85°C und erwärmt dann binnen 2 h auf Raumtemp., bei der man die Umsetzung durch 12 h Rühren vervollständigt. Das eingeeengte Rohprodukt chromatographiert man an Kieselgel (Akt. II–III). Dabei wird mit Benzol eine schnell wandernde gelbe Zone eluiert, aus deren Rückstand durch Hochvak.-Sublimation bei 50 bzw. 55°C eine kleine Menge des Methyl-Derivates $\text{C}_3\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ (4a) bzw. $\text{C}_3\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ (5a) gewonnen wird (Ausb.: 4a 39 mg (3%, bezogen auf 1); 5a 26 mg (1.5%, bezogen auf 2)). In deutlichem Abstand folgt eine rote Zone, die i. Wasserstrahlvak. eingeeengt und bei gleichen Bedingungen einer erneuten Säulen-chromatographie unterworfen wird. Die als rote Öle anfallenden Komplexe 6a bzw. 7a werden

⁴⁶⁾ E. O. Fischer. Inorg. Synth. 7, 136 (1963).

⁴⁷⁾ Th. I. DeBoer und H. J. Backer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 73, 229 (1954); die ethanolfreie Lösung soll ca. 0.25 M sein.

durch Umfällen (Diethylether/n-Pentan; -10 bzw. 0°C) feinkristallin und sind nach Kristallisation aus Diethylether/n-Pentan (1 : 2) bei -100°C sowie mehrstündiger Trocknung i. Hochvak. bei -10 bzw. 0°C analysenrein. Die Verbindungen **6a** und **7a** können in N_2 -Atmosphäre bei -35°C über Monate ohne jede Zersetzung aufbewahrt werden. Ausb.: **6a** 858 mg (66%, bezogen auf **1**); **7a** 1.08 g (62%, bezogen auf **2**).

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(methandiazo)molybdän (6a):

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{Mo}$ (260.1) Ber. C 36.94 H 3.10 N 10.77 Mo 36.89
 Gef. C 37.11 H 3.06 N 10.69 Mo 35.49
 Mol.-Masse 259 (MS, bezogen auf ^{95}Mo)

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(methandiazo)wolfram (7a):

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{W}$ (348.0) Ber. C 27.61 H 2.32 N 8.05 W 52.83
 Gef. C 27.70 H 2.38 N 7.81 W 53.10
 Mol.-Masse 348.0076 (ber. 348.0094; MS-Hochauflösung, bezogen auf
 W = 183.9510)

2. *Umsetzung von 2 mit Diazoethan (3b):* Zu einer auf -80°C vorgekühlten Lösung von 2.67 g (8 mmol) **2** in 75 ml Tetrahydrofuran tropft man unter magnetischem Rühren eine auf dieselbe Temp. gekühlte ether. Lösung von Diazoethan, das nach Lit.⁴⁸⁾ aus 16.2 g (16 mmol) *N*-Ethyl-*N*-nitrosoharnstoff frisch dargestellt wurde. Nach 1 h Rühren bei -80°C erwärmt man auf Raumtemp., läßt weitere 2 h reagieren und engt die rote Suspension sodann i. Wasserstrahlvak. bis zur Ölkonsistenz ein. Den Rückstand reinigt man durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Akt. II–III/Benzol). Als erste Zone wandert dabei das gelbe Ethyl-Derivat $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_5$ (**5b**), das bei -35°C aus *n*-Hexan kristallisiert und nach Hochvak.-Sublimation bei 65°C anhand seines IR-Spektrums sowie seines Schmelzpunktes charakterisiert wird (Schmp. $93-95^{\circ}\text{C}$; Lit.⁶⁾ Schmp. 93.5°C); Ausb. 40–55 mg. Deutlich abgetrennt folgt die rote Zone von **7b**, das in ca. 30 ml *n*-Pentan/Diethylether (10 : 1) gelöst und nach Filtration über eine G4-Fritte durch langsames Abkühlen auf -78°C zur Kristallisation gebracht wird. Nach mehrstündiger Trocknung i. Hochvak. bei 10°C sind die Nadeln vom Schmp. $26-27^{\circ}\text{C}$ analysenrein. Ausb. 1.19 g (41%, bezogen auf **2**).

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(ethandiazo)wolfram (7b):

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{W}$ (362.0) Ber. C 29.86 H 2.78 N 7.74
 Gef. C 29.90 H 2.83 N 7.45 Mol.-Masse 362 (MS, bezogen auf ^{184}W)

3. *Umsetzung von 2 mit 2-Diazopropan (3c):* Die Umsetzung erfolgt wie unter 2. beschrieben [2.67 g (8 mmol) **2** in 75 ml Tetrahydrofuran]. 2-Diazopropan wird als ether. Lösung nach Lit.⁴⁹⁾ aus 3.6 g (50 mmol) Acetonhydrazon dargestellt und sofort umgesetzt.

Tricarbonyl(cyclopentadienyl)isopropylwolfram (5c): Ausb. 121 mg (5%, bezogen auf **2**); Sdp. $38-47^{\circ}\text{C}/\text{ca. } 10^{-3}$ Torr (Lit.⁵⁰⁾ Sdp. $40^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr); IR (ν_{CO}): 2005 vs, 1908 vs, br (kap.) (Lit.⁵⁰⁾ 2005 vs, 1905 vs (Lösung in CS_2)).

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(1-methylethandiazo)wolfram (7c): Ausb. 825 mg (34%, bezogen auf **2**); rotbraunes Öl; Schmp. $13-18^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{W}$ (376.0) Ber. C 31.94 H 3.21 N 7.45
 Gef. C 35.15 H 3.24 N 7.28 Mol.-Masse 376 (MS, bezogen auf ^{184}W)

⁴⁸⁾ E. W. Werner, J. Chem. Soc. **115**, 1093 (1919).

⁴⁹⁾ S. D. Andrews, A. C. Day, P. Raymond und M. C. Whiting, Org. Synth. **50**, 27 (1970).

⁵⁰⁾ M. L. H. Green und A. N. Stear, J. Organomet. Chem. **1**, 230 (1964).

4. *Umsetzung von 1 bzw. 2 mit Phenyl Diazomethan (3d)*: Eine magnetisch gerührte Lösung von 1.84 g (7.5 mmol) **1** bzw. 2.50 g (7.5 mmol) **2** in 100 ml Tetrahydrofuran wird bei -85°C tropfenweise mit einer Lösung von 4 ml Phenyl Diazomethan^{51, 52)} (**3d**) in 30 ml Tetrahydrofuran versetzt, die auf dieselbe Temp. vorgekühlt ist. Man beläßt das System noch 30 min bei -85°C und erwärmt dann binnen 2 h auf Raumtemp., bei der man die Umsetzung durch 12stdg. Rühren vervollständigt. Das i. Wasserstrahlvak. eingeengte, bereits sehr reine gelbe Rohprodukt wird in n-Hexan aufgenommen und an Kieselgel (Akt. II–III) chromatographiert. Mit n-Hexan/Benzol (1:1) eluiert man eine orangefarbene Zone, die i. Wasserstrahlvak. eingeengt und dann bei -78°C aus wenig Diethylether kristallisiert wird. Die hellgelben, lichtbrechenden Nadeln von **4d** bzw. **5d** werden abschließend einige h i. Hochvak. getrocknet. Ausb.: **4d** 2.11 g (84%, bezogen auf **1**); **5d** 2.30 g (73%, bezogen auf **2**).

Benzyltricarbonyl(cyclopentadienyl)molybdän (4d): Schmp. 86°C (Lit.⁵³⁾ Schmp. $87-88^{\circ}\text{C}$.

Benzyltricarbonyl(cyclopentadienyl)wolfram (5d): Schmp. $88-89^{\circ}\text{C}$ (Lit.⁵⁴⁾ Schmp. 101°C .

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{W}$ (424.1) Ber. C 42.48 H 2.85 N 0.00

Gef. C 42.49 H 2.95 N 0.21 Mol.-Masse 421 (osmometr. in Benzol)

5. *Umsetzung von 2 mit (4-Nitrophenyl) Diazomethan (3e)*: Einer auf -80°C gekühlten Lösung von 1.67 g (5 mmol) **2** in 60 ml Tetrahydrofuran werden 815 mg (5 mmol) (4-Nitrophenyl) Diazomethan (**3e**)⁵⁵⁾ in 30 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Man beläßt das System noch 1 h bei -80°C , erhöht dann die Reaktionstemp. auf $+25^{\circ}\text{C}$ und läßt noch 3 h rühren. Das i. Wasserstrahlvak. vom Lösungsmittel befreite Rohprodukt nimmt man in 30 ml Benzol auf, filtriert über eine mit Filterflocken beschickte G4-Fritte und chromatographiert das auf etwa 10 ml eingeengte Filtrat an einer Kieselgel-Säule (Akt. II–III). Mit Benzol als Elutionsmittel wandert rasch eine rote, den dimeren Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$ enthaltende Zone, welcher ohne vollständige Trennung eine über die ganze Säule verteilte orangefarbene Zone nachfolgt. Diese wird aufgefangen, i. Wasserstrahlvak. eingeengt und erneut an Kieselgel (Akt. I)/Benzol unter denselben Bedingungen chromatographiert. Der 4-Nitrobenzyl-Komplex **5e** läßt sich dabei als dunkelgelbe, langsam wandernde Zone eluieren. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. verbleibende Rückstand wird aus Diethylether/Methylenchlorid (5:1) bei -70°C zur Kristallisation gebracht, wobei *Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(4-nitrobenzyl)wolfram (5e)* in Form gelber Nadeln anfällt, die sich ab ca. 40°C rotorange färben und bei $140-141^{\circ}\text{C}$ schmelzen. Ausb. 2.40 g (96%, bezogen auf **2**).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{W}$ (469.1) Ber. C 38.41 H 2.36 N 2.99 Gef. C 38.57 H 2.38 N 2.99

Mol.-Masse 460 (osmometr. in Chloroform)

6. *Umsetzung von 1 mit (4-Methoxyphenyl) Diazomethan (3f)*: Die Umsetzung erfolgt wie unter 5. beschrieben [2.45 g (10 mmol) **1** in 100 ml Tetrahydrofuran]. (4-Methoxyphenyl) Diazomethan wird wegen seiner Explosionsgefährlichkeit nicht isoliert, sondern in Form seiner Diethylether-Lösung eingesetzt, die ausgehend von 2.72 g (20 mmol) Anisaldehyd über das Hydrazone nach Lit.⁵¹⁾ dargestellt wird. *Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(4-methoxybenzyl)molybdän (4f)*: Ausb. 1.94 g (56%, bezogen auf **1**); Schmp. $103-104^{\circ}\text{C}$ (Lit.⁵⁶⁾ Schmp. $101-103^{\circ}\text{C}$.

⁵¹⁾ G. L. Closs und R. A. Moss, J. Am. Chem. Soc. **86**, 4042 (1964); Benzaldehyd-tosylhydrazon wird nach Lit.⁵²⁾ dargestellt.

⁵²⁾ D. G. Farnum, J. Org. Chem. **28**, 870 (1963).

⁵³⁾ R. B. King, A. Fronzaglia und M. B. Bisnette, J. Am. Chem. Soc. **88**, 709 (1966).

⁵⁴⁾ É. G. Perevalova, A. I. Shakhovich und S. S. Churanow, Z. Obshch. Khim. **42**, 1171 (1972) [C. A. **77**, 101838 (1972)]; vgl. J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) **42**, 1164 (1972).

⁵⁵⁾ H. W. Davies und M. Schwarz, J. Org. Chem. **30**, 1242 (1965).

⁵⁶⁾ Y. Yamamoto und H. Yamazaki, J. Organomet. Chem. **24**, 717 (1970).

7. *Umsetzung von 2 mit 9-Diazofluoren (3g)*: Bei -85°C wird eine Lösung von 1.50 g (4.5 mmol) **2** in 70 ml Tetrahydrofuran tropfenweise mit einer Lösung von 1.20 g (6.3 mmol) 9-Diazofluoren⁵⁷⁾ (**3g**) in 35 ml Tetrahydrofuran unter magnetischem Rühren versetzt. Nach 1stdg. Rühren bei -85°C erwärmt man binnen 2 h auf Raumtemp., bei der man die Umsetzung durch 12stdg. Rühren vervollständigt. Das i. Wasserstrahlvak. eingegangene Rohprodukt wird an Kieselgel (Akt. II–III)/Benzol chromatographiert, wobei sich folgendes Chromatogramm ergibt:

a) Mit Benzol eluiert man eine rote Zone mit einer nicht vollständig abgetrennten gelben Vorzone. Beim Einengen bleibt ein orangerotes Öl zurück.

b) Darauf folgt, ebenfalls mit Benzol, eine blaue Zone, die beim Einengen einen dunkelblauen Feststoff hinterläßt.

Zur weiteren Aufarbeitung wird die Zone a) an Aluminiumoxid/Benzol chromatographiert. Mit Benzol eluiert man dabei zuerst eine orange Zone, die 9,9'-Bifluorenyliden enthält. Schmp. $178-182^{\circ}\text{C}$ (Lit.⁵⁸⁾ Schmp. 187°C). Ausb. 40–65 mg.

$\text{C}_{26}\text{H}_{16}$ (328.4) Ber. C 95.09 H 4.91

Gef. C 94.62 H 5.10 Mol.-Masse 322 (osmometr. in Chloroform)

Mit Benzol/Diethylether (10:1) eluiert man eine gelbe Zone, die nach dem Einengen i. Wasserstrahlvak. sowie nachfolgender Kristallisation des Rückstandes aus wenig Diethylether (-78°C) *Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(9-fluorenyl)wolfram (5g)* ergibt. Ausb. 960 mg (65%, bezogen auf **2**). Zers. ab 127°C .

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{W}$ (498.2) Ber. C 50.63 H 2.83 N 0.00 W 36.03

Gef. C 50.79 H 2.78 N 0.00 W 36.10

Mol.-Masse 479 (osmometr. in Chloroform)

Die blaue Verbindung b) wird durch Chromatographie an Kieselgel (Akt. I)/Benzol nachgereinigt. Einer sauber abgetrennten Vorzone (vgl. a)) folgt langsam die blaue Zone, aus der durch Einengen, Verreiben des Rückstandes mit n-Pentan und Umfällen aus Methylenchlorid/n-Pentan ca. 60 mg eines blauen Pulvers (**8**) gewonnen werden.

$\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{W}$ (770.5) Ber. C 68.58 H 3.92 N 3.64 W 23.86

Gef. C 65.56 H 3.73 N 3.60 W 23.80

Mol.-Masse 798 (osmometr. in Chloroform)

8. *Umsetzung von 1 bzw. 2 mit ω -Diazoacetophenon (3h)*: Zu einer auf -65°C vorgekühlten Lösung von 2.46 g (10 mmol) **1** bzw. 3.34 g (10 mmol) **2** in 80 ml Tetrahydrofuran tropft man eine Lösung von 1.46 g (10 mmol) ω -Diazoacetophenon^{59,60)} (**3h**) in 50 ml Tetrahydrofuran. Nach 30 min Rühren erhöht man die Temp. allmählich und läßt schließlich noch 12 h bei Raumtemp. rühren. Das i. Wasserstrahlvak. eingegangene Rohprodukt chromatographiert man an Kieselgel (Akt. I)/Benzol. Dabei wandert eine rote Zone voraus, die den dimeren Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3]_2$ (M = Mo bzw. W) enthält. Ihr folgt eine violette Zone nach, die solange aufgefangen wird, bis sich ihr Farbton eben nach rot verändert. Bei Wiederholung der Chromatographie läßt sich die violette Verbindung in reiner Form gewinnen. Das i. Wasserstrahlvak. eingegangene Eluat wird aus einem unterkühlten Zweiphasensystem (Diethylether/n-Pentan 1:5; -78°C) kristallisiert. Die mikrokristallinen anfallenden, tiefvioletten Komplexe **9h** bzw. **10h** werden mehrere h i. Hochvak. getrocknet.

⁵⁷⁾ A. Schönberg, W. I. Awad und N. Latif, J. Chem. Soc. A **1951**, 1368.

⁵⁸⁾ H. R. Hensel, Chem. Ber. **88**, 529 (1955).

⁵⁹⁾ M. Regitz und E. Menz, Chem. Ber. **101**, 2622 (1968); für die Darstellung von [3-Oxo-3-phenyl-1-propanal]-Natriumsalz wird Lit.⁶⁰⁾ empfohlen.

⁶⁰⁾ L. Claisen und L. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 1135 (1888).

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(*o*-diazacetophenon) [tricarbonyl(cyclopentadienyl)molybdänio]-molybdän (**9h**):

$C_{23}H_{16}N_2O_6Mo_2$ (696.2) Ber. C 46.64 H 2.72 N 4.02 Gef. C 46.03 H 2.41 N 4.12

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(*o*-diazacetophenon) [tricarbonyl(cyclopentadienyl)wolframio]-wolfram (**10h**):

$C_{23}H_{16}N_2O_6W_2$ (784.1) Ber. C 35.23 H 2.06 N 3.57 W 46.89
Gef. C 35.00 H 2.17 N 3.53 W 47.15

9. Umsetzung von **2** mit Diazodimedon (**3i**): Bei $-90^\circ C$ wird eine Lösung von 1.50 g (4.5 mmol) **2** in 70 ml Tetrahydrofuran tropfenweise mit einer Lösung von 1.00 g (6 mmol) Diazodimedon (2-Diazo-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion) (**3i**)⁶¹⁾ in 30 ml Tetrahydrofuran versetzt. Beim langsamen Aufheizen (2 h) erfolgt bei -50 bis $-40^\circ C$ eine Farbvertiefung von blaßgelb nach orange. Die Umsetzung wird bei Raumtemp. durch 12stdg. Rühren vervollständigt; das Reaktionsgemisch ist danach dunkelrot. Nach Einengen i. Wasserstrahlvak. wird der Rückstand in Benzol/Diethylether (3 : 1) aufgenommen und einer mit Benzol/Kieselgel (Akt. II – III) beschickten Säule aufgegeben, wobei man folgendes Chromatogramm erhält:

a) Mit Benzol wandert eine intensiv rot gefärbte Zone, die $[C_5H_5W(CO)_3]_2$ enthält.

b) Werden dem Fließmittel 20 Vol.-% Diethylether zugesetzt, so läßt sich eine rote, violettstichige Zone gewinnen, die beim Einengen als Öl anfällt und die **10i** enthält. Sie wird durch nochmalige Chromatographie unter denselben Bedingungen nachgereinigt. Der ölige Rückstand wird durch Verreiben mit *n*-Pentan fest und aus einem unterkühlten Zweiphasensystem (Diethylether/*n*-Pentan 2 : 5; $-78^\circ C$) kristallisiert. Die braunen Kristalle, die in Benzol oder Diethylether rote Lösungen ergeben, werden mehrere h i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 271 mg (16%, bezogen auf **2**) Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(diazodimedon) [tricarbonyl(cyclopentadienyl)wolframio]wolfram (**10i**).

$C_{23}H_{20}N_2O_7W_2$ (804.1) Ber. C 34.36 H 2.51 N 3.48 Gef. C 33.89 H 2.03 N 3.54

10. Umsetzung von **2** mit Diazomalonsäure-diethylester (**3k**): Eine Lösung von 2.00 g (6 mmol) **2** in 70 ml Tetrahydrofuran wird mit 1.2 ml frisch dest. Diazomalonsäure-diethylester (**3k**)⁶²⁾ versetzt. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. ist das Reaktionsgemisch dunkelrot gefärbt. Das nach dem Einengen i. Wasserstrahlvak. hinterbleibende dunkelbraune Öl wird in einigen ml Benzol aufgenommen und an Kieselgel (Akt. II – III) chromatographiert. Mit Benzol wandert zunächst $[C_5H_5W(CO)_3]_2$ als rote Zone; ihr folgt mit Benzol/Diethylether (10 : 1) eine gelb bis hellbraun gefärbte Zone, die nicht umgesetzten Diazoester **3k** enthält; mit reinem Diethylether wird eine dritte, orange gefärbte Zone eluiert, die beim Einengen ölig bleibt. Letztere enthält den Wolfram-Komplex **14**, der durch erneute Chromatographie unter denselben Bedingungen von restlichem $[C_5H_5W(CO)_3]_2$ sowie **3k** befreit wird. Nach dem Einengen seiner ether. Lösung i. Wasserstrahlvak. erhält man { [Bis(ethoxycarbonyl)methylen]hydrazido } tricarbonyl(cyclopentadienyl)wolfram (**14**) als braunes Öl, das in ca. 15 ml Diethylether aufgenommen und nach Filtration (G4-Fritte) bei $-78^\circ C$ zur Kristallisation gebracht wird. Braune Nadeln vom Schmp. $82-83^\circ C$. Ausb. 655 mg (21%, bezogen auf **2**).

$C_{15}H_{16}N_2O_7W$ (520.2) Ber. C 34.64 H 3.08 N 5.38 W 35.35
Gef. C 34.54 H 3.02 N 5.26 W 35.61
Mol.-Masse 479 (osmometr. in Chloroform)

⁶¹⁾ M. Regitz und D. Stadler, Liebigs Ann. Chem. **687**, 214 (1965).

⁶²⁾ M. Regitz und A. Liedhegener, Chem. Ber. **99**, 3128 (1966).