

Organometall-Imide – höhervalente Derivate der d-Metall-Säuren, 3<sup>[4b]</sup>

## Synthese und Reaktionen von (Pentamethylcyclopentadienyl)(imido)-Komplexen des Molybdäns und Wolframs und eine effiziente Strategie zur Synthese der Organometallate $\text{NBu}_4[\text{Cp}^*\text{MO}_3]$ ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ )

Jörg Sundermeyer\*, Udo Radius und Christian Burschka

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, W-8700 Würzburg

Eingegangen am 15. April 1992

**Key Words:** Imido ligands / Oxo ligands / Pentamethylcyclopentadienyl ligand / Molybdenum complexes / Tungsten complexes

**Organometallic Imido Complexes – Highvalent Derivatives of the d-Metal Acids, 3<sup>[4b]</sup>. – Synthesis and Reactions of Pentamethylcyclopentadienyl Imido Complexes of Molybdenum and Tungsten and an Efficient Strategy for the Synthesis of the Organometallates  $\text{NBu}_4[\text{Cp}^*\text{MO}_3]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ )**

A convenient and new entry into the chemistry of highvalent pentamethylcyclopentadienyl halfsandwich complexes of molybdenum and tungsten is described. The reaction of  $\text{Mo}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2$  or  $\text{W}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2(\text{py})_2$  with  $\text{Cp}^*\text{Li}$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) provides a high-yield route to new complexes  $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{NtBu})_2\text{Cl}$  (**1a**) and  $\text{Cp}^*\text{W}(\text{NtBu})_2\text{Cl}$  (**1b**) which are converted into a variety of diimido, monoimido, and oxo derivatives. Treatment of **1a, b** with  $\text{MeLi}$  yields the highly volatile methyl derivatives  $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{NtBu})_2\text{Me}$  (**2a**) and  $\text{Cp}^*\text{W}(\text{NtBu})_2\text{Me}$  (**2b**), while protolysis of **1a, b** with an excess of  $\text{HCl}$  gas leads to

selective cleavage of only one imido function with formation of  $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{NtBu})\text{Cl}_3$  (**3a**) and  $\text{Cp}^*\text{W}(\text{NtBu})\text{Cl}_3$  (**3b**). In contrast, protolysis of **1a, b** with aqueous  $\text{HCl}$  provides a high-yield route to the well-known organometallic oxides  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_2]_{2(\mu\text{-O})}$  (**4a**) and  $[\text{Cp}^*\text{WO}_2]_{2(\mu\text{-O})}$  (**4b**). These two key compounds are easily converted into the organomolybdate and organotungstate salts  $\text{NBu}_4[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$  (**5a**) and  $\text{NBu}_4[\text{Cp}^*\text{WO}_3]$  (**5b**) by cleavage of the  $\text{M}-\text{O}-\text{M}$  bridge with  $\text{NBu}_4[\text{OH}]$ . The X-ray structure of **3a** is reported.

Kürzlich berichteten wir über die Synthese der Organomolybdän- und -Wolfram-Imide vom Halbsandwich-Typ  $\text{Cp}^*\text{M}(\text{NtBu})_2\text{Cl}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sup>[1]</sup>. Im Gegensatz zu den Oxochloriden  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  gelang die Organilyerung der verwandten Imidochloride  $\text{M}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{LiCp}^*$  ohne Reduktion des d<sup>0</sup>-Metallzentrums. Letztere maskiert höhervalenten Metallverbindungen zeichnen sich durch ihre vergleichsweise geringere, besser durch die  $\pi$ -Basizität der Liganden kompensierte Metall-Lewis-Acidität aus und durch ihre generell geringere Neigung, oxidierend auf metallorganische Substrate zu wirken. Diimido-Molybdän(VI)- und -Wolfram(VI)-diorganyle vom Typ  $\text{M}(\text{NR})_2\text{R}^1\text{R}^2$  sind seit knapp zehn Jahren bekannt und stellen attraktive Startverbindungen für die Synthese metatheseaktiver Alkylidenkomplexe dar<sup>[2]</sup>. Bisher beschränkten sich die Untersuchungen jedoch lediglich auf wenige, symmetrisch substituierte Dialkyl- oder Dimesityl-Derivate dieses Typs<sup>[2,3]</sup>.

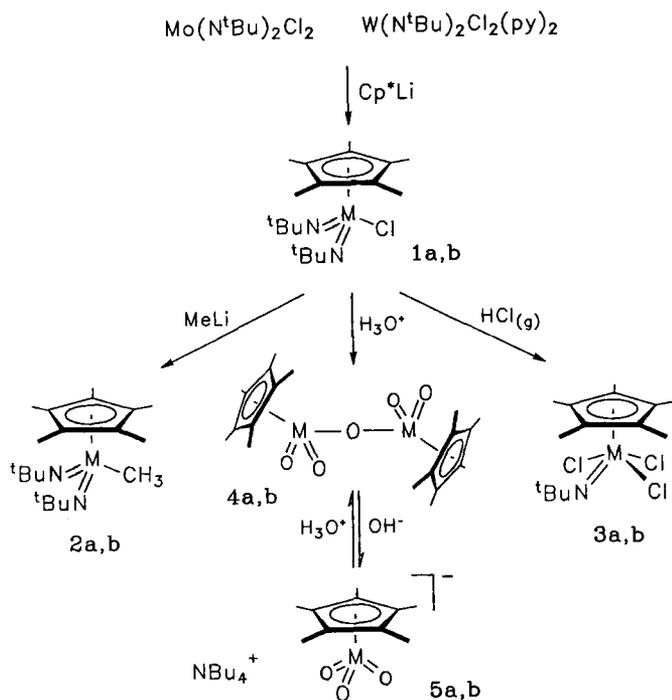
### Imido-Halbsandwich-Komplexe

Wie wir jetzt fanden, lassen sich die Verbindungen  $\text{Cp}^*\text{M}(\text{NtBu})_2\text{Cl}$  (**1a**:  $\text{M} = \text{Mo}$ , **1b**:  $\text{M} = \text{W}$ ;  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) analog zu den am Ring unsubstituierten Halbsandwich-Komplexen ebenfalls in sehr guten Ausbeuten ausgehend von  $\text{MoO}_3$  bzw.  $\text{WCl}_6$  synthetisieren. Die Halbsand-

wich-Komplexe **2a** und **2b**, die wir in spektroskopisch quantitativer Ausbeute durch Umsetzung von **1a** bzw. **1b** mit Methyllithium erhielten, sind Vertreter einer neuen Familie gemischt-substituierter Spezies  $\text{M}(\text{NR})_2\text{R}^1\text{R}^2$  mit den Resten  $\text{R}^1 = \text{C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ , und  $\text{R}^2 = \text{Alkyl}, \text{Aryl}, \text{Allyl}, \text{Vinyl}, \text{Cyclopentadienyl}$  etc.<sup>[4]</sup> Fast alle Metallorganyle dieses Typs zeichnen sich durch ihre ausgeprägte Flüchtigkeit aus. Ihre Isolierung in analysenreiner Form gelingt am besten durch Umkondensation oder Sublimation im Vakuum.

Die Hydrochlorierung von **1a, b** mit überschüssigem  $\text{HCl}$ -Gas verläuft selektiv und bleibt auf der Stufe der Monoimido-Komplexe  $\text{Cp}^*\text{M}(\text{NtBu})\text{Cl}_3$  (**3a**) bzw.  $\text{Cp}^*\text{W}(\text{NtBu})\text{Cl}_3$  (**3b**) stehen. Diese stellen wichtige Schlüsselsubstanzen für die Darstellung von d<sup>0</sup>-, d<sup>1</sup>- und d<sup>2</sup>-Imido-Halbsandwich-Verbindungen des Molybdäns und Wolframs dar<sup>[4,5]</sup>. In d<sup>1</sup>-Komplexen  $(\text{C}_5\text{R}_5)\text{MCl}_4$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) scheinen dimere<sup>[6]</sup> und monomere<sup>[7]</sup> Strukturvarianten möglich zu sein. Nachgewiesen wurde in dem d<sup>0</sup>-Komplekxkation  $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CH}_3)_4]^+ [6]$  ein pseudotrigonal-bipyramidaler Koordinationspolyeder. Der d<sup>0</sup>-Molybdänkomplex **3a** liegt auch im Kristall als monomere Spezies mit pseudoquadratischer bipyramidaler Ligandensphäre vor (Abb. 1). Auffällig ist die azentrische Koordination des in sich planaren Cyclopentadienylrings, erkennbar an den deutlich unterschiedlichen  $\text{Mo}-\text{C}$ -Abständen. Dieses Phänomen läßt sich durch den starken *trans*-Einfluß des Imidoliganden erklären und zeigt

Schema 1. Reaktionen der Bis(*tert*-butylimido)-Komplexe **1a** (M = Mo) und **1b** (M = W)



sich beispielsweise auch in der Festkörper-Molekülstruktur von  $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2$ <sup>[9]</sup>. Der Imidoligand in **3a** gehört mit einem sehr kurzen Mo–N-Bindungsabstand von 1.709 Å und einer nahezu linearen Bindungsachse zum Prototyp eines 6-Elektronen-Donors  $[\text{NR}]^{2-}$ <sup>[9]</sup>. Das Stickstoffatom läßt sich als sp-hybridisiert betrachten, beide p-Elektronenpaare sind vollständig in die Metall-Stickstoff-Dreifachbindung integriert. Dieses Resultat erklärt auch die fehlende Nucleophilie und das inerte Verhalten dieses 18-Elektronen-Komplexes gegenüber HCl-Gas.

Die Mono(*tert*-butylimido)-Komplexe **3a, b** zeigen aufgrund einer Schwingungskopplung<sup>[10]</sup> der  $\nu(\text{M}=\text{N})$ - mit der  $\nu(\text{N}-\text{C})$ -Valenzschwingung eine intensive Absorption bei 1204 (**3a**) bzw. 1244  $\text{cm}^{-1}$  (**3b**), die der symmetrischen Schwingungsmoden  $\nu_s(\text{M}=\text{N}-\text{C})$  zugeordnet werden kann. Folgt man der Interpretation von Griffith et al.<sup>[11]</sup>, so lassen sich bei den *cis*-Bis(*tert*-butylimido)-Komplexen **1a, b** und **2a, b** die beiden intensivsten Banden im Bereich 1200–1280  $\text{cm}^{-1}$  den bezüglich des Bindungs skeletts C–N=M=N–C „in-phase“- und „out-of-phase“-Schwingungsmoden der symmetrischen Valenzschwingung  $\nu_s(\text{M}=\text{N}-\text{C})$  zuordnen (vgl. Experimenteller Teil).

### Oxo-Halbsandwich-Komplexe

Ein völlig anderes Solvolysverhalten zeigt sich bei der Reaktion von **1a, b** mit wäßriger Salzsäure. So reagiert **1a** mit einem Überschuß an 0.1 N HCl quantitativ zu dem bekannten Organomolybdänsäure-Derivat **4a**<sup>[12]</sup>, das bislang nur auf recht ausbeuteschwachen Syntheserouten ausgehend von Hexacarbonylmolybdän zugänglich war. Nach der hier vorgestellten Methode läßt sich diese wichtige metallorga-

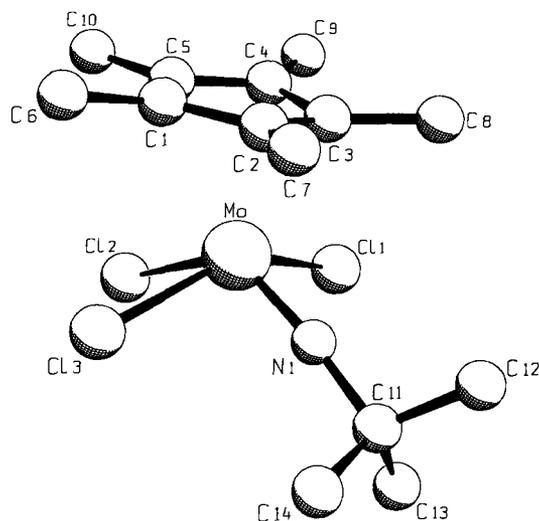
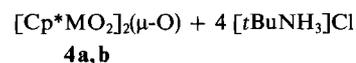
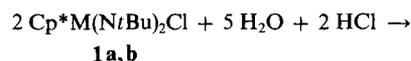


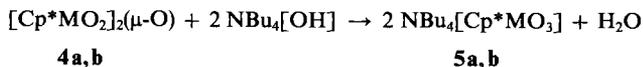
Abb. 1. Molekülstruktur von **3a**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo–N1 1.709(3), Mo–Cl1 2.4221(9), Mo–Cl2 2.408(1), Mo–Cl3 2.431(1), Mo–C1 2.496(3), Mo–C2 2.306(4), Mo–C3 2.314(5), Mo–C4 2.513(4), Mo–C5 2.595(3), C1–C2 1.424(5), C2–C3 1.422(5), C3–C4 1.436(5), C4–C5 1.411(5), N1–C11 1.464(4); Mo–N1–Cl1 174.5(3), Cl1–Mo–Cl3 146.22(5), N1–Mo–Cl2 128.8(1), Cl1–Mo–Cl2 79.70(4), Cl1–Mo–N1 86.31(9); Diederwinkel der Ebenen [Cl1, Cl2, Cl3] und [C1, C2, C3, C4, C5] 11.46(9)

nische Schlüsselsubstanz wie auch ihr Wolfram analoges **4b**<sup>[13]</sup> in größerem Maßstab (bis zu 10 g) und in hervorragender Gesamtausbeute aus  $\text{MoO}_3$  bzw.  $\text{WCl}_6$  synthetisieren.



Der oxoverbrückte Komplex **4a** läßt sich quantitativ im alkalischen Medium in wasserlösliche Organomolybdate mit dem Anion  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$  spalten. **4a** folgt hierbei altbekannten Reaktionsmustern, wie sie etwa aus der Chemie des pH-Wert-abhängigen Chromat/Dichromat-Gleichgewichts bekannt sind. Bei Verwendung zweier Äquivalente  $\text{NBu}_4[\text{OH}]$  als Base läßt sich das Salz  $\text{NBu}_4[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$  (**5a**) als kristallines Hydrat isolieren und bei 80–90°C/10<sup>–3</sup> mbar entwässern. Der Wolframkomplex  $\text{Cp}^*\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Cl}$  (**1b**) folgt auch im Hydrolyseverhalten exakt dem Reaktionsmuster von **1a**. Im Gegensatz zu **5a** ließ sich jedoch kein Hydratwasser-freies Tetraalkylammoniumsalz gewinnen, da das sich bildende Dihydrat von **5b** bereits ab 75°C im Vakuum unter Abspaltung von  $\text{C}_5\text{R}_5\text{H}$  zu einem Gemisch von bisher nicht näher charakterisierten, teilweise reduzierten Wolframaten reagiert. Zur Spaltung der M–O–M-Brücken in **4a, b** können auch Alkalihydroxide, beispielsweise NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$ , eingesetzt werden, wobei im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zunächst die selektive Bildung der wasserlöslichen Salze  $\text{Na}[\text{Cp}^*\text{MO}_3]$  beobachtet wird. Das jeweilige NMR-Signal für die Ringkohlenstoffatome in **5a, b** wird erwartungsgemäß hochfeldverschoben im Vergleich zu den

elektronenärmeren Dimeren **4a, b** beobachtet. Die Zugabe von mehr als zwei Äquivalenten  $[\text{OD}]^-$  führt jedoch pH-Wert-abhängig zu einer langsamen Abspaltung des organischen Restes unter Bildung von Natriummolybdat bzw. -wolframat.



Mischsalze vom Typ  $[\text{tBuNH}_3][\text{Cp}^*\text{MO}_3] \cdot [\text{tBuNH}_3]\text{Cl}$ ,  $M = \text{Mo, W}$ , wurden auch von der Arbeitsgruppe um Geoffroy in einer Kurzmitteilung publiziert<sup>[14]</sup>. Die Autoren erhielten letztere Verbindungen durch mehrstufige oxidative Derivatisierung der Metallhexacarbonyle über die von Schrock et al. beschriebenen Zwischenprodukte  $\text{Cp}^*\text{MCl}_4$  und nicht, wie hier und in der vorangegangenen Publikation<sup>[1]</sup> beschrieben, ausgehend von  $\text{MoO}_3$  bzw.  $\text{WCl}_6$  über die Route der Imidokomplexe **1a, b**. Das über Wasserstoffbrücken verknüpfte Assoziat  $[\text{tBuNH}_3]_3[\text{Cp}^*\text{WO}_3]_2\text{Cl}$  konnte durch Röntgenstruktur- und Elementaranalyse charakterisiert werden<sup>[14]</sup>. Wie auch in dem strukturverwandten Trioxokomplex  $\text{Cp}^*\text{ReO}_3$ <sup>[15]</sup> und dem Anion  $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\text{MoO}_3]^-$ <sup>[16]</sup> werden in den Organometallaten  $[\text{Cp}^*\text{MO}_3]^-$  **5a** und **5b** zwei IR- und Raman-aktive Banden für die  $\nu(\text{M}-\text{O})$ -Streckschwingungen gefunden, charakteristisch für die lokale  $C_{3v}$ -Symmetrie des *fac*-Trioxometallfragments. Bei Anwesenheit von Hydratwasser, so beispielsweise in dem Dihydrat von **5b**, kommt es zu einer Aufspaltung der entarteten E-Mode, da im festen Zustand die Symmetrie der Anionen durch Assoziation über Wasserstoffbrücken erniedrigt sein kann. Im <sup>95</sup>Mo-NMR-Spektrum wird Resonanz für das Anion  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$  um knapp 500 ppm hochfeldverschoben gegenüber dem Standard  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  beobachtet. Eine ähnliche Zunahme der Abschirmung, obgleich insgesamt stärker hochfeldverschoben, ergibt sich bei einem Vergleich der <sup>95</sup>Mo-Resonanz von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  mit der des Anions  $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$ <sup>[17]</sup>.

Wie die jüngste Entwicklung bei der Suche nach Imido-Halbsandwich-Komplexen des Molybdäns und Wolframs zeigt<sup>[15,18]</sup>, bestand der Bedarf nach einer einfachen und effizienten Synthese dieser Komplexe auf der Basis preisgünstiger Startmaterialien. Das Hydrolyseverhalten rechtfertigt darüber hinaus die Feststellung, daß speziell höhervalente Imido-Komplexe als maskierte, das heißt potentielle Oxo-Komplexe angesehen werden können. Angesichts des in letzter Zeit gestiegenen Interesses an der metallorganischen Chemie von Halbsandwich-Verbindungen mit Molybdän- und Wolfram-Oxo-Funktionen<sup>[12–14,19]</sup> stellt die hier beschriebene Reaktionssequenz der Maskierung von Oxo-Funktionen durch Imido-Schutzgruppen, gefolgt von einer metallorganischen Funktionalisierung und anschließenden selektiv-hydrolytischen Demaskierung ohne Spaltung der vergleichsweise unpolaren  $\text{M}-\text{C}$ -Bindungen den möglicherweise effizientesten Zugang in die Chemie dieser Organometall-Oxide dar.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* (Liebig-Stipendium), der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Universitätsbund Würzburg* und der Firma *H. C. Starck*, Berlin (Chemie-

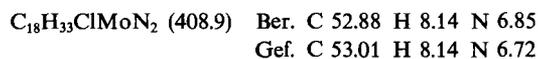
kalienspende) gefördert. Herrn Prof. Dr. H. Werner danken wir für seine freundliche Unterstützung, Herrn Prof. Dr. W. Kiefer und Herrn Dipl.-Chem. Th. Polzer für die Messung und Analyse zweier Raman-Spektren.

## Experimenteller Teil

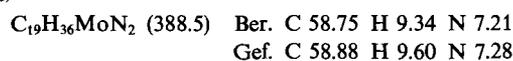
Die präparativen Arbeiten wurden unter trockenem Argon ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) durchgeführt. Die Standard-Schlenk-Gefäße wurden im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) ausgeheizt und Lösungsmittel nach üblichen Methoden getrocknet sowie frisch destilliert. – Schmelz- und Zersetzungspunkte: verschlossene Kapillaren (Büchi-SMP 20) oder Differential-Thermoanalysen (DuPont TA 9000). – IR (Nujol-Verreibungen zwischen KBr-Fenstern, KBr gegenkompensiert): Bruker IFS 25 oder Perkin-Elmer 283. – <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P- und <sup>95</sup>Mo-NMR: Bruker AMX 400, Bruker AC 200, Jeol FX 90 Q; alle Messungen bei 25°C. – EI-MS: Finnigan MAT 90; die  $m/z$  Werte beziehen sich immer auf Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit; das Isotopenmuster der angegebenen charakteristischen Signale steht jeweils im Einklang mit deren natürlicher Isotopenverteilung. – Elementaranalysen: Analytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Würzburg.

*Startverbindungen:*  $\text{W}(\text{tBu})_2\text{Cl}_2(\text{py})_2$ <sup>[1]</sup>;  $\text{Mo}(\text{tBu})_2\text{Cl}_2$  wurde nach der von Osborn verbesserten Methode aus  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{tBuNCO}$  synthetisiert<sup>[2a]</sup>.

*Bis(tert-butylimido)chloro( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)molybdän(VI) (1a):* Zu einer Lösung von 788 mg (5.55 mmol)  $\text{Cp}^*\text{Li}$  in 40 ml THF wird bei  $-78^\circ\text{C}$  innerhalb von 5 min eine Lösung von 1.54 g (5.00 mmol)  $\text{Mo}(\text{tBu})_2\text{Cl}_2$  in 20 ml Diethylether getropft. Beim Aufwärmen auf Raumtemp. (30 min) färbt sich die zunächst gelbe Reaktionsmischung rot. Nach 5 h bei Raumtemp. werden flüchtige Anteile i. Vak. abgedampft, und der Rückstand wird mit 50 ml Hexan extrahiert. Das Extrakt wird über ausgeheiztes Celite filtriert und auf 10 ml eingengt. Bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert das Produkt in orangeroten Kristallen; Ausb. 1.90 g (93%), Schmp.  $108^\circ\text{C}$ . – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1532 \text{ cm}^{-1}$  w, 1236 vs  $\nu(\text{Mo}=\text{N}-\text{C})$ , 1204 vs  $\nu(\text{Mo}=\text{N}-\text{C})$ , 1108 s, 1024 m, 952 w, 800 s, 628 w, 584 w, 552 m, 460 m, 420 m, 333 w. – <sup>1</sup>H-NMR (89.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.31$  (s, 18H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.99 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.76$  ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 31.40 ( $\text{CMe}_3$ ), 70.39 ( $\text{CMe}_3$ ), 118.06 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ). – EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 410 [ $\text{M}^+$ ] (32), 395 [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ] (79).



*Bis(tert-butylimido)methyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)molybdän(VI) (2a):* Eine Lösung von 409 mg (1.00 mmol) **1a** in 30 ml Diethylether wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 1.30 ml (1.12 mmol) einer etherischen Lösung von MeLi (0.86 M) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 20 min auf Raumtemp. gebracht, nach 2 h abgedampft und der Rückstand zweimal mit je 20 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden zu einem Öl eingedampft, das bei  $50^\circ\text{C}/6 \cdot 10^{-2}$  mbar an einen auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlten Finger umkondensiert wird; orangefarbenes Öl, Ausb. 291 mg (75%). – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1352 \text{ cm}^{-1}$  m, 1252 vs  $\nu(\text{Mo}=\text{N}-\text{C})$ , 1220 vs  $\nu(\text{Mo}=\text{N}-\text{C})$ , 1120 m, 900 w, 800 m, 572 m, 464 m. – <sup>1</sup>H-NMR (89.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.17$  (s, 3H,  $\text{MoCH}_3$ ), 1.26 (s, 18H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.87 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.92$  ( $\text{MoCH}_3$ ), 11.52 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 31.90 ( $\text{CMe}_3$ ), 66.94 ( $\text{CMe}_3$ ), 113.47 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ).



(*tert*-Butylimido)trichloro( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)molybdän(VI) (**3a**): Eine Lösung von 204 mg (0.50 mmol) **1a** in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei  $-10^\circ\text{C}$  mit HCl-Gas gesättigt und innerhalb von 20 min auf Raumtemp. erwärmt. Nach 1 h bei Raumtemp. wird die hellrote Lösung von ausgefälltem Hydrochlorid durch Filtrieren über Celite abgetrennt. Das Filtrat wird vollständig eingedampft und der Rückstand aus 5 ml Toluol bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert; orangefarbene Kristalle, Ausb. 153 mg (75%), Schmp.  $160^\circ\text{C}$ . — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1260$  w, 1204 vs  $\nu(\text{Mo}=\text{N}-\text{C})$ , 1100 m, 1076 m, 1032 s, 796 m, 532 w, 448 vw, 364 w, 343 w, 315 w  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$ . —  $^1\text{H-NMR}$  (89.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.46$  (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 2.11 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.51$  ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 28.04 ( $\text{CMe}_3$ ), 83.24 ( $\text{CMe}_3$ ), 129.37 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ). — EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 374 [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ] (18).

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{MoN}$  (408.7) Ber. C 41.15 H 5.92 N 3.43  
Gef. C 40.76 H 6.06 N 3.15

$\mu$ -Oxo-bis[dioxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)molybdän(VI)] (**4a**): Zu einer orangefarbenen Lösung von 2.04 g (5.0 mmol) **1a** in 100 ml THF werden bei Raumtemp. rasch 50 ml 0.1 N HCl getropft, wobei sich die Lösung gelb färbt. Nach 1 h bei Raumtemp. wird bei vermindertem Druck auf ca. 10 ml eingengt, bis das feinkristalline Produkt vollständig ausgefallen und die Lösung nur noch blaßgelb ist. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit 15 ml Wasser gewaschen und bei  $80^\circ\text{C}/10^{-2}$  mbar getrocknet; gelbes Kristallpulver, Ausb. 1.33 g (98%), Schmp.  $172^\circ\text{C}$ . — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1304$   $\text{cm}^{-1}$  vw, 1260 w, 1072 br, 1039 br, 964 w, 908 s  $\nu_s(\text{Mo}=\text{O})$ , 880 s  $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}=\text{O})$ , 844 w, 764 s  $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ , 620 m, 548 vw, 523 vw. —  $^1\text{H-NMR}$  (89.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.95$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (22.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.33$  ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 121.2 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ). — EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 542 [ $\text{M}^+$ ] (1).

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Mo}_2\text{O}_5$  (542.3) Ber. C 44.29 H 5.58  
Gef. C 44.45 H 5.77

Tetra-*n*-butylammonium-[trioxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)molybdat(VI)] (**5a**): Zu einer Lösung von 217 mg (0.40 mmol) **4a** in 15 ml THF werden bei  $0^\circ\text{C}$  1.04 g (0.80 mmol) einer wäßrigen 20proz. Lösung  $\text{NBu}_4[\text{OH}]$  getropft. Dabei entfärbt sich die anfangs gelbe Reaktionslösung. Sie wird bei  $10^{-3}$  mbar/ $30^\circ\text{C}$  zu einem farblosen Öl eingedampft, das langsam kristallisiert. Zur weiteren Reinigung wird das Öl in 3 ml Wasser gelöst und die Lösung dreimal mit je 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden zur Trockene eingengt, und das blaßgelbe, kristalline Produkt wird mit  $2 \times 5$  ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen, bis es farblos erscheint. Bei  $85^\circ\text{C}/10^{-3}$  mbar wird das Kristallwasser entfernt. Das Rohprodukt kann auch aus wenig THF bei  $-30^\circ\text{C}$  umkristallisiert werden; Ausb. 296 mg (71%), Zers.  $>128^\circ\text{C}$ . — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1287$   $\text{cm}^{-1}$  vw, 1172 m, 1164 w, 1149 m, 1109 w, 1066 w, 1032 w, 928 w, 885 vs  $\nu_s(\text{Mo}=\text{O})$ , 826 vs  $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}=\text{O})$ , 804 s, 750 m, 736 w. — Raman ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $k_0 = 528$  nm):  $\tilde{\nu} = 866$  vs ( $\text{A}_1$ -Mode), 828 m ( $\text{E}$ -Mode). —  $^1\text{H-NMR}$  (89.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.90$  (t, 12H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.18–1.71 (m, 16H,  $\text{CH}_2$ ), 1.83 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 3.10–3.39 (m, 8H,  $\text{NCH}_2$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.32$  ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 13.57 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 19.64 ( $\text{CH}_2$ ), 23.96 ( $\text{CH}_2$ ), 58.65 ( $\text{NCH}_2$ ), 113.59 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ). —  $^{95}\text{Mo-NMR}$  (26.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 2 M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ):  $\delta = -490$ . — FD-MS: Anion,  $m/z = 279$  [ $\text{Cp}^*\text{MoO}_5^-$ ]; Kation,  $m/z = 242$  [ $\text{NBu}_4^+$ ].

$\text{C}_{26}\text{H}_{51}\text{MoNO}_3$  (521.6) Ber. C 59.87 H 9.86 N 2.69  
Gef. C 59.45 H 9.70 N 2.90

Bis(*tert*-butylimido)chloro( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)wolfram(VI) (**1b**): Zu einer Lösung von 788 mg (5.55 mmol)  $\text{Cp}^*\text{Li}$  in 100 ml Diethylether werden bei  $-78^\circ\text{C}$  2.78 g (5.00 mmol)  $\text{W}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2(\text{py})_2$  gegeben. Die anfangs gelbe Reaktionsmischung wird innerhalb von 12 h auf Raumtemp. gebracht, wobei sie eine

bräunlichgelbe Farbe annimmt. Nach weiteren 18 h bei Raumtemp. werden alle flüchtigen Bestandteile bei  $10^{-2}$  mbar entfernt, der Rückstand wird mit  $2 \times 50$  ml Hexan extrahiert und das Extrakt über ausgeheiztes Celite filtriert. Das Filtrat wird eingedampft und das so erhaltene Rohprodukt durch Sublimation bei  $60^\circ\text{C}/6 \cdot 10^{-3}$  mbar gereinigt; gelbes Kristallpulver, Ausb. 1.99 g (80%), Schmp.  $88^\circ\text{C}$ . — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1353$   $\text{cm}^{-1}$  m, 1276 vs  $\nu(\text{W}=\text{N}-\text{C})$ , 1236 vs  $\nu(\text{W}=\text{N}-\text{C})$ , 1212 vs, 1164 m, 1096 m, 1028 m, 804 m, 576 m, 548 w, 486 m, 420 w, 327 m. —  $^1\text{H-NMR}$  (89.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.31$  (s, 18H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.98 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.69$  ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ,  $^{183}\text{W}$ -Satelliten:  $^3J_{\text{W,C}} = 47.7$  Hz), 32.60 ( $\text{CMe}_3$ ,  $^3J_{\text{W,C}} = 41.0$  Hz), 67.13 ( $\text{CMe}_3$ ,  $^2J_{\text{W,C}} = 30.0$  Hz), 116.83 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ). — EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 496 [ $\text{M}^+$ ] (13), 481 [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ] (57).

$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{ClN}_2\text{W}$  (496.8) Ber. C 43.52 H 6.70 N 5.64  
Gef. C 43.74 H 6.93 N 5.67

Bis(*tert*-butylimido)methyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)wolfram(VI) (**2b**): Eine Lösung von 248 mg (0.50 mmol) **1b** in 30 ml Diethylether wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 0.65 ml (0.56 mmol) einer ätherischen Lösung von MeLi (0.86 M) versetzt und innerhalb von 30 min auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach 2 h bei  $25^\circ\text{C}$  wird das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand mit  $2 \times 10$  ml Hexan extrahiert, und die vereinigten Extrakte werden zu einem Öl eingedampft. Die Reinigung des Produktes gelingt durch Umkondensation bei  $60^\circ\text{C}/6 \cdot 10^{-3}$  mbar an einen auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlten Finger; gelbes Öl, Ausb. 192 mg (81%). — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1352$   $\text{cm}^{-1}$  s, 1288  $\nu(\text{W}=\text{N}-\text{C})$ , 1248 vs  $\nu(\text{W}=\text{N}-\text{C})$ , 1212 s, 1140 m, 1024 m, 904 m, 804 m, 620 w, 572 m, 540 w, 516 w, 496 w, 468 m, 424 m. —  $^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.74$  (s, 3H,  $\text{WCH}_3$ ,  $^2J_{\text{WH}} = 9.7$  Hz), 1.25 (s, 18H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.91 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.43$  ( $\text{WCH}_3$ ,  $^1J_{\text{W,C}} = 62.0$  Hz), 11.41 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 32.72 ( $\text{CMe}_3$ ), 65.64 ( $\text{CMe}_3$ ,  $^2J_{\text{W,C}} = 33.7$  Hz), 112.85 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ). — EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 476 [ $\text{M}^+$ ] (12).

$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{W}$  (473.3) Ber. C 48.17 H 6.97 N 5.91  
Gef. C 48.43 H 7.30 N 5.78

(*tert*-Butylimido)trichloro( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)wolfram(VI) (**3b**): Eine Lösung von 248 mg (0.50 mmol) **1b** in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei  $-10^\circ\text{C}$  mit HCl-Gas gesättigt und innerhalb von 20 min auf Raumtemp. erwärmt. Nach 1 h bei Raumtemp. wird die orangefarbene Lösung von ausgefälltem Hydrochlorid durch Filtrieren über Celite abgetrennt. Das Filtrat wird vollständig eingedampft und der Rückstand aus 5 ml Toluol bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert; orangegelbe Kristalle, Ausb. 198 mg (80%), Schmp.  $175-177^\circ\text{C}$  (Zers.). — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1244$   $\text{cm}^{-1}$  vs  $\nu(\text{W}=\text{N}-\text{C})$ , 1212 m, 1148 w, 1072 w, 1036 m, 800 m, 624 w, 588 w, 532 w, 448 w, 317 w  $\nu(\text{W}-\text{Cl})$ . —  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.37$  (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 2.28 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.79$  ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 29.00 ( $\text{CMe}_3$ ), 76.44 ( $\text{CMe}_3$ ,  $^2J_{\text{W,C}} = 28.5$  Hz), 128.26 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ). — EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 462 [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ] (15).

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{NW}$  (496.6) Ber. C 33.86 H 4.87 N 2.82  
Gef. C 34.05 H 5.10 N 2.88

$\mu$ -Oxo-bis[dioxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)wolfram(VI)] (**4b**): Zu einer orangefarbenen Lösung von 2.48 g (5.0 mmol) **1b** in 100 ml THF werden bei Raumtemp. rasch 50 ml 0.1 N HCl getropft, wobei sich die Lösung blaßgelb färbt. Nach 1 h bei Raumtemp. wird bei vermindertem Druck auf ca. 10 ml eingengt, bis das feinkristalline Produkt vollständig ausgefallen ist und die Lösung nur noch farblos erscheint. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit 15 ml Wasser gewaschen und bei  $80^\circ\text{C}/10^{-2}$  mbar getrocknet; blaßgelbes Kristallpulver, Ausb. 1.45 g (81%), Schmp.  $210^\circ\text{C}$  (Zers.). — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1260$   $\text{cm}^{-1}$  w, 1096 w, 1036 br w, 940 s  $\nu_s(\text{W}=\text{O})$ , 892 vs  $\nu_{\text{as}}(\text{W}=\text{O})$ , 812 s  $\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$ , 616 w, 436 vw.

–  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.15$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.36$  ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 120.22 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{W}_2$  (718.2) Ber. C 33.45 H 4.21  
Gef. C 33.13 H 4.40

*Tetra-n-butylammonium-[trioxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)wolframat(VI)]-Dihydrat (5b)*: Zu einer Lösung von 287 mg (0.40 mmol) **4b** in 15 ml THF werden bei 0°C 1.04 g (0.80 mmol) einer wäßrigen 20proz. Lösung von  $\text{NBu}_4[\text{OH}]$  getropft. Dabei entfärbt sich die anfangs blaßgelbe Reaktionslösung. Nach 15 min bei Raumtemp. werden Wasser und THF bei 40°C/10<sup>-3</sup> mbar entfernt, und das zurückbleibende farblose Produkt wird unter Anwendung von Ultraschall mit 3 × 15 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und bei Temperaturen unter 50°C bei 10<sup>-3</sup> mbar von Solvensspuren befreit. Im kristallinen Produkt enthaltenes Hydratwasser läßt sich nicht vollständig im Feinvakuum entfernen, da sich die Substanz beim Erhitzen über 75°C langsam unter Graublaufärbung zersetzt; farbloses Pulver, Ausb. 490 mg (95%), Zers. > 75°C. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 3350\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$  vs br  $\nu(\text{OH})$ , 1644 s, 1324 w, 1260 m, 1168 m, 1108 m, 1072 m, 1032 m, 896 vs  $\nu_s(\text{W}=\text{O})$ , 820 vs  $\nu_{as}(\text{W}=\text{O})$ , 812 sh, 740 m, 610 m br, 596 m br. –  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.85$  (t, 12H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.22–1.37 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.45–1.58 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.87 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 3.13–3.25 (m, 8H,  $\text{NCH}_2$ ). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.09$  ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 13.45 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 19.48 ( $\text{CH}_2$ ), 24.04 ( $\text{CH}_2$ ), 58.52 ( $\text{NCH}_2$ ), 113.53 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ). – FD-MS: Anion,  $m/z = 367$  [ $\text{Cp}^*\text{WO}_3^-$ ]; Kation,  $m/z = 242$  [ $\text{NBu}_4^+$ ].

$\text{C}_{26}\text{H}_{51}\text{NO}_3\text{W} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (645.6) Ber. C 48.37 H 8.59 N 2.17  
Gef. C 47.82 H 8.28 N 2.39

Tab. 1. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von **3a**

Atom	x	y	z	B(eq)
Mo	0.31775(7)	0.11918(4)	0.76134(2)	2.41(1)
C11	0.2260(2)	-0.0851(2)	0.60330(8)	4.51(4)
C12	0.5146(2)	-0.0701(1)	0.7877(1)	4.86(4)
C13	0.5710(2)	0.2957(2)	0.88104(9)	4.39(4)
N1	0.3381(6)	0.2508(4)	0.6921(2)	2.9(1)
C1	0.1917(8)	0.1727(5)	0.9196(3)	2.8(1)
C2	0.1057(8)	0.2391(5)	0.8465(3)	2.9(1)
C3	0.0082(8)	0.1109(5)	0.7652(3)	3.0(1)
C4	0.0352(8)	-0.0349(5)	0.7885(3)	2.9(1)
C5	0.1509(8)	0.0047(5)	0.8826(3)	2.7(1)
C6	0.2842(9)	0.2641(6)	1.0212(3)	4.9(2)
C7	0.0991(9)	0.4148(5)	0.8634(4)	4.4(2)
C8	-0.1261(9)	0.1222(6)	0.6773(4)	4.3(2)
C9	-0.0597(9)	-0.1977(6)	0.7285(4)	4.2(2)
C10	0.2045(9)	-0.1107(6)	0.9369(3)	4.2(2)
C11	0.3706(9)	0.3567(5)	0.6298(3)	3.9(1)
C12	0.191(1)	0.3994(9)	0.5907(5)	9.4(2)
C13	0.448(1)	0.2627(8)	0.5422(4)	8.1(2)
C14	0.495(1)	0.5026(8)	0.3063(5)	10.9(3)

Kristallstrukturanalyse von **3a**<sup>[20]</sup>:  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{MoN}$  (408.67  $\text{g mol}^{-1}$ ), Kristallgröße 0.06 × 0.20 × 0.30 mm, Enraf-Nonius CAD4, Mo- $K_\alpha$  (0.70930 Å), Zellkonstanten (295 K): mit 25 Reflexen ( $4^\circ < 2\theta < 35^\circ$ )  $a = 7.445(2)$ ,  $b = 8.810(19)$ ,  $c = 14.137(2)$  Å,  $\alpha = 105.24(1)$ ,  $\beta = 97.88(2)$ ,  $\gamma = 96.92(2)^\circ$ ,  $V = 874.2(3)$  Å<sup>3</sup>, triklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $Z = 2$ ,  $d_{\text{ber}} = 1.55\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 11.8\text{ cm}^{-1}$ , Messung bei  $T = 295\text{ K}$ ,  $\omega/\theta$ -Scan, max.  $2\theta = 50^\circ$ , 3831 Reflexe, 2150 unabhängig, 1950 als beobachtet klassifiziert [ $I > 3\sigma(I)$ ]; Lp-Korrektur; analytische Absorptionskorrektur, max. bzw. min. Transmission 0.9312 und 0.8021. – Die Struktur wurde mit Hilfe Direkter Methoden gelöst (SHELXS-86); volle Matrix – kleinste Quadrate-

Verfeinerung; 173 Parameter, Gewichtung  $1/\sigma^2$  (Enraf-Nonius SDP),  $R = 0.034$ ,  $R_w = 0.048$ , Restelektronendichte 0.44 e Å<sup>-3</sup>.

- [1] J. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1977–1979.  
 [2] [2a] R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, K. B. Yap, D. C. Yang, W. M. Davis, L. Park, M. DiMare, M. Schofield, J. Anhaus, E. Walborsky, E. Evitt, C. Krüger, P. Betz, *Organometallics* **1990**, *9*, 2262–2275. – [2b] R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875–3886. – [2c] G. Schoettel, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1062–1063.  
 [3] N. Bryson, M.-T. Youinou, J. A. Osborn, *Organometallics* **1991**, *10*, 3389–3392; M. B. Hursthouse, M. Motevalli, A. C. Sullivan, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1398–1399; A. C. Sullivan, G. Wilkinson, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 53–60; W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1759–1760; D. L. Thorn, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *ibid.* **1981**, *103*, 357–363.  
 [4] [4a] U. Radius, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **1991**. – [4b] 2. Mitteilung: U. Radius, J. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2183–2186.  
 [5] M. L. H. Green, P. C. Konidaris, P. Mountford, S. J. Simpson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 256–259.  
 [6] A. H. Liu, R. C. Murray, J. C. Dewan, D. B. Santarsiero, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4282–4291.  
 [7] H. L. H. Green, J. D. Hubert, P. Mountford, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3793–3800.  
 [8] W. A. Herrmann, G. Weichselbaumer, R. A. Paciello, R. A. Fischer, E. Herdtweck, J. Okuda, D. W. Marz, *Organometallics* **1990**, *9*, 489–496.  
 [9] W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, 1. Aufl., Wiley, New York **1988**, Kap. 2 und 5.  
 [10] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 451–464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 413–426; Lit.<sup>[9]</sup>, S. 124f.  
 [11] W. P. Griffith, A. J. Nielson, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 647–649.  
 [12] M. Herberhold, W. Kremnitz, A. Razavi, H. Schöllhorn, U. Thewalt, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 603–604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 601–602; J. W. Faller, Y. Ma, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 59–69; P. Gomez-Sal, E. de Jesus, P. Royo, A. Vazquez de Miguel, S. Martinez-Carrera, S. Garcia-Blanco, *ibid.* **1988**, *353*, 191–196; P. Leoni, M. Pasquali, L. Salsini, C. di Bugno, D. Braga, P. Sabatino, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 155–159; A. L. Rheingold, J. R. Harper, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 335–344; K. Isobe, S. Kimura, Y. Nakamura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 378–380.  
 [13] J. W. Faller, Y. Ma, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 59–69; H. G. Alt, H. E. Engelhardt, H. I. Hayen, R. D. Rogers, *ibid.* **1989**, *366*, 287–295.  
 [14] M. S. Rau, C. M. Kretz, L. A. Mercado, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7420–7421.  
 [15] W. A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 364–365; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 383–384; A. H. Klahn-Oliva, D. Sutton, *Organometallics* **1984**, *3*, 1313–1314; W. A. Herrmann, M. Taillefer, C. de Méric de Bellefon, J. Behm, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3247–3248.  
 [16] S. Wolowicz, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1215–1221.  
 [17] J. Mason, *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York, **1987**, S. 499–504.  
 [18] R. C. Murray, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4557–4558; P. Legzdins, S. J. Rettig, K. J. Ross, J. E. Veltheer, *ibid.* **1991**, *113*, 4361–4363; Y. Ma, P. Demou, J. W. Faller, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 62–64; T. E. Glassman, M. G. Vale, R. R. Schrock, *Organometallics* **1991**, *10*, 4046–4057.  
 [19] F. Bottomley, L. Sutin, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 339–396; M. K. Trost, R. G. Bergman, *Organometallics* **1991**, *10*, 1172–1178; E. R. Burkhardt, J. J. Doney, R. G. Bergman, C. H. Heathcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2022–2039; H. G. Alt, H. I. Hayen, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 506–507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 497–498; P. Legzdins, S. J. Rettig, L. Sánchez, *Organometallics* **1985**, *4*, 1470–1471; P. Legzdins, S. J. Rettig, L. Sánchez, *ibid.* **1988**, *7*, 2394–2403; P. Legzdins, R. H. Jones, E. C. Phillips, V. C. Yee, J. Trotter, F. W. B. Einstein, *ibid.* **1991**, *10*, 986–1002; G. Parkin, J. E. Bercaw, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2053–2082; M. Cousins, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 16–19; M. Cousins, M. L. H. Green, *ibid.* **1964**, 1567–1572; J. W. Faller, Y. Ma, *J. Organomet. Chem.*

1989, 368, 45–56; J. W. Faller, Y. Ma, *Organometallics* 1988, 7, 559–561; F. Bottomley, E. C. Ferris, P. S. White, *ibid.* 1990, 9, 1166–1171.

<sup>(20)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56497, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[179/92]

#### CAS-Registry-Nummern

**1a:** 142188-58-7 / **1b:** 142188-63-4 / **2a:** 142188-59-8 / **2b:** 142188-64-5 / **3a:** 142188-60-1 / **3b:** 142188-65-6 / **4a:** 96689-33-7 / **4b:** 119782-30-8 / **5a:** 142188-62-3 / **5b:** 142188-67-8 / **Cp\*Li:** 51905-34-1 / **Mo(NtBu)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:** 84416-75-1 / **W(NtBu)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>py<sub>2</sub>:** 134782-37-9