

Journal of Organometallic Chemistry, 428 (1992) C37–C43
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22216PC

Preliminary communication

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe

CII *. Alkylierung von $\text{Na}[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{CN}^t\text{Bu})]$; Einfluß des Isocyanid-Substituenten auf den Reaktionsablauf **

Alexander Constantin Filippou, Walter Grünleitner und Ernst Otto Fischer

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,
 W-8046 Garching (Deutschland)

(Eingegangen den 22. Juli 1991)

Abstract

Reduction of *cis/trans*- $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{CN}^t\text{Bu})\text{I}$ (**1a/1b**) ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) with an excess of sodium gives the Mo^0 -metallate $\text{Na}[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{CN}^t\text{Bu})]$ (**2**) in quantitative yield. Complex **2** is alkylated by Et_3OBF_4 at both the metal center and the isocyanide nitrogen. Reaction at the metal center leads to a mixture of the Mo^{II} isomers *cis*- and *trans*- $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{Et})$ (**3a, 3b**), while reaction at the isocyanide nitrogen gives the aminocarbyne complex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{CN}(\text{Et})^t\text{Bu}$ (**4**). The ethyl complexes **3a** and **3b** rearrange in refluxing THF to give a mixture of the iminoacyl complex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}[\eta^2\text{-C}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Et}]$ (**5**) and the 1-azaallyl complex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}[\eta^3\text{-CH}(\text{Me})=\text{CH}=\text{N}^t\text{Bu}]$ (**6**). A comparison of the product distribution obtained in the reaction of the metallates $\text{Na}[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{CNR})]$ ($\text{R} = \text{Et}, ^t\text{Bu}$) with Et_3OBF_4 shows a strong effect of the isocyanide substituent R on the orientation of electrophilic attack in these compounds.

Im Rahmen von Untersuchungen zur Reaktivität elektronenreicher Isocyanid-Komplexe haben wir vor kurzem über Reaktionen der Metallate $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{-M}(\text{CO})_n(\text{CNEt})_{3-n}]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}; \text{M} = \text{Mo}, \text{W}; n = 1, 2$) und der homoleptischen Isocyanid-Komplexe $\text{M}(\text{CNR})_6$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{R} = \text{Et}, ^t\text{Bu}$) mit Elektrophilen berichtet [1,2]. Dabei konnten wir zeigen, daß "harte" Elektrophile bevorzugt am Isocyanid-Stickstoff, "weiche" Elektrophile dagegen bevorzugt am Metallzentrum solcher Verbindungen angreifen. So beobachtet man beispielsweise bei der Umsetzung von $\text{Na}[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{CNEt})_2]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) und $\text{W}(\text{CNEt})_6$ mit Et_3OBF_4 eine regioselektive Ethylierung am Isocyanid-Stickstoff, welche zu den Diethylaminocarbin-Komplexen $\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{EtNC})\text{W}=\text{CNEt}_2$ und $[(\text{EtNC})_5\text{W}=\text{CNEt}_2]\text{BF}_4$ führt [2e,2h]. Dagegen erfolgt eine Methylierung von $\text{Na}[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{CNEt})]$ oder $\text{Mo}(\text{CN}^t\text{Bu})_6$ mit MeI ausschließlich am Metallzentrum und führt zu den Methyl-

Correspondence to: Professor Dr. E.O. Fischer, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching bei München, Deutschland.

* Cf. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag am 5. 5. 1992 gewidmet.

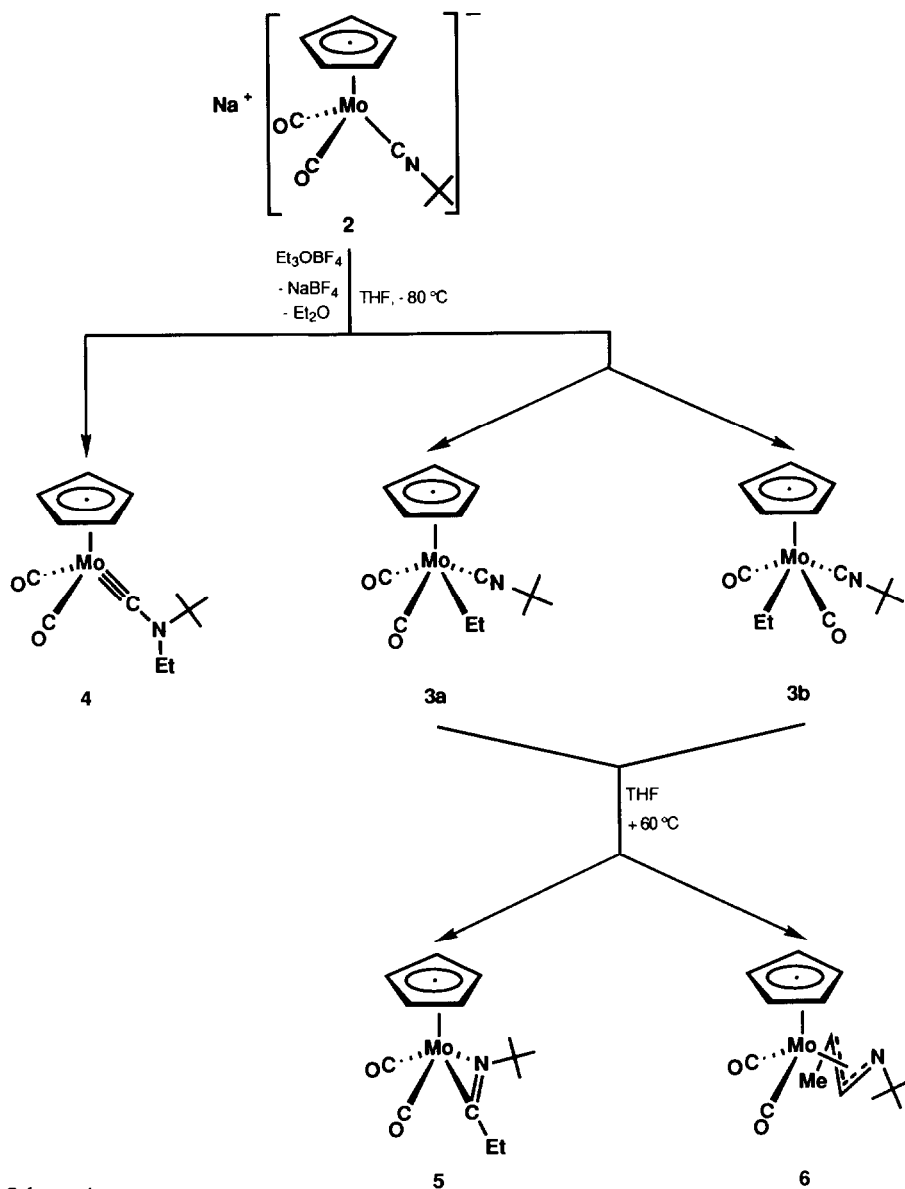
Komplexen *cis/trans*-Cp*W(CO)₂(CNEt)(Me) oder [Mo(CN¹Bu)₆(Me)]I [2f,3a]. Eine Abhängigkeit der Produktverteilung vom sterischen Anspruch des Elektrophils und vom Übergangsmetall wurde auch beobachtet [2c,2d,2f]. Im Gegensatz dazu werden elektronenreiche Metallocen-Isocyanid-Komplexe des Typs Cp₂MCNR (M = Mo, W; R = Me, Et, ¹Bu) von Elektrophilen wie R'I (R' = Me, Et) und Et₃OBf₄ stets am Metall alkyliert. Der Reaktionsablauf ist hierbei grenzorbital-kontrolliert [4]. In Fortsetzung dieser Arbeiten berichten wir hier über die Alkylierung des Metallats Na[CpMo(CO)₂(CN¹Bu)] (**2**) mit Et₃OBf₄. Diese Untersuchung wurde vom Befund stimuliert, daß der Ablauf der reduktiven Isocyanid-Isocyanid-Kupplungsreaktion von [M(CNR)₆X]⁺-Verbindungen zu [X(RNC)₄M(η²-R(H)NC≡CN(H)R)]⁺-Komplexen (M = Mo, W; R = Alkyl; X = Halogen) vom Isocyanid-Substituenten stark beeinflusst wird [2i,2j,5].

Die Reduktion des Isomerengemisches *cis/trans*-CpMo(CO)₂(CN¹Bu)I (**1a/1b**) [6] mit einem Überschuß an Natrium-Staub führt in THF zum Isocyanid-Metallat **2**. Dieses läßt sich als analysenreiner, gelber, äußerst luft- und wasserempfindlicher Feststoff in 90% Ausbeute isolieren, kann jedoch auch *in situ* erzeugt und nach Filtration der Reaktionssuspension von ausgefallenem NaI umgesetzt werden. Es reagiert als starkes Nucleophil mit Et₃OBf₄ in THF bereits bei -80 °C. Die Reaktion führt nach Ethylierung des Metallzentrums und des Isocyanid-Stickstoffs zu einem Gemisch aus den gelben Mo^{II}-Ethylkomplexen *cis/trans*-CpMo(CO)₂(CN¹Bu)(Et) (**3a/3b**) und dem gelben Aminocarbin-Komplex Cp(CO)₂Mo≡CN(Et)¹Bu (**4**) (Schema 1).

Eine Trennung der Ethylkomplexe **3a** und **3b** von **4** ist weder durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (wegen Zersetzung von **3a** und **3b**) noch durch fraktionierte Kristallisation bei tiefer Temperatur (wegen vergleichbarer Löslichkeit der Komponenten in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln) möglich. Erst nach der thermischen Umlagerung von **3a** und **3b** in siedendem THF zu ihren Konstitutionsisomeren, dem roten Iminoacyl-Komplex Cp(CO)₂Mo[η²-C(N¹Bu)Et] (**5**) und dem rötlich-gelben 1-Azaallyl-Komplex Cp(CO)₂Mo[η³-CH(Me)≡CH≡N¹Bu] (**6**), gelingt es diese von **4** chromatographisch an Aluminiumoxid abzutrennen und aus den relativen Ausbeuten an **4**, **5** und **6** von jeweils 15, 45 und 25% Rückschlüsse auf die Richtung des elektrophilen Angriffs in **2** zu ziehen. Demnach erfolgt die Ethylierung von Na[CpMo(CO)₂(CN¹Bu)] (**2**) mit Et₃OBf₄ bevorzugt am Metallzentrum. Im Gegensatz dazu haben wir früher bei der Ethylierung des analogen Ethylisocyanid-Metallats Na[CpMo(CO)₂(CNEt)] mit Et₃OBf₄ einen bevorzugten Angriff des Elektrophils am Isocyanid-Stickstoff beobachtet [2c].

Die tert-Butylisocyanid-Komplexe **3a** und **3b** zeichnen sich durch eine deutlich höhere thermische Stabilität als die analogen Ethylisocyanid-Derivate *cis/trans*-Cp(CO)₂Mo(CNEt)(Et) aus [2c]. So isomerisieren **3a** und **3b** in THF bei Raumtemperatur erst nach mehreren Stunden zu **5** und **6**, während *cis/trans*-Cp(CO)₂Mo(CNEt)(Et) unter gleichen Reaktionsbedingungen innerhalb von wenigen Minuten zum Iminoacyl-Komplex Cp(CO)₂Mo[η²-C(NEt)Et] umlagert. Der Komplex **4** ähnelt in seinen Eigenschaften (Farbe, Löslichkeit, Schmelzpunkt) dem analogen Diethylaminocarbin-Komplex Cp(CO)₂Mo≡CNEt₂ und die Verbindung **5** dem Iminoacyl-Komplex Cp(CO)₂Mo[η²-C(NEt)Et] [2c].

Die Zusammensetzung und Struktur der Komplexe **3-6** wurde elementaranalytisch und spektroskopisch abgesichert. So beobachtet man im IR-Spektrum



Schema 1.

des Isomerengemisches **3a/3b** in n-Pentan vier $\nu(C\equiv O)$ -Absorptionen bei 1966, 1948, 1892 und 1873 cm^{-1} . Eine Zuordnung dieser Absorptionen gelingt auf der Basis von IR-spektroskopischen Befunden an den strukturell verwandten Komplexen *cis/trans*-CpM(CO)₂(CN^tBu)I (M = Mo, W) und *cis/trans*-Cp⁺W(CO)₂(CNEt)(Me) [2f,6]. So wird beispielsweise die Absorption bei 1892 cm^{-1} der asymmetrischen CO-Streckschwingung des *trans*-Isomeren **3b** und die Absorption bei 1873 cm^{-1} der asymmetrischen CO-Streckschwingung des *cis*-Iso-

meren **3a** zugeordnet. Im Vergleich dazu findet man die Absorption der symmetrischen CO-Streckschwingung von **3a** (1948 cm^{-1}) und **3b** (1966 cm^{-1}) bei höheren Wellenzahlen. Die $\nu(\text{C}\equiv\text{N}^t\text{Bu})$ -Absorptionen von **3a** und **3b** sind in n-Pentan zu einer Bande bei 2104 cm^{-1} überlagert [$\nu(\text{C}\equiv\text{N}^t\text{Bu})$ von **3a** und **3b** in THF: 2117 cm^{-1}]. Ein Vergleich der IR-Spektren von **3a/3b** mit dem der analogen Iodo-Komplexe *cis/trans*- $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{CN}^t\text{Bu})\text{I}$ zeigt ferner, daß die Substitution des Halogeno- durch den Alkyl-Liganden zu einer Verschiebung der $\nu(\text{C}\equiv\text{N}^t\text{Bu})$ - und $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbanden nach niedrigeren Wellenzahlen führt [6a]. Die Komplexe **4–6** zeigen zwei $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbanden nahezu gleicher Intensität, welche sich in der Reihenfolge **5** < **6** < **4** nach höheren Wellenzahlen verschieben. Diese Verschiebung zeigt im Einklang mit früheren Befunden eine Abnahme des Donor/Akzeptor-Verhältnisses in der Liganden-Reihenfolge η^2 -Iminoacyl > η^3 -Azaallyl > Aminocarbin [2f]. Der Aminocarbin-Komplex **4** zeichnet sich durch eine langwellige Absorption mittlerer Intensität aus (n-Pentan: 1520 cm^{-1} ; THF: 1530 cm^{-1}). Ihre Lage ist charakteristisch für die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Streckschwingung von endständig-gebundenen Dialkylaminocarbin-Liganden in Mo^0 -Komplexen (der Carbin-Ligand wird hierbei als kationischer, 2e-Donor-Ligand betrachtet) [2c,2d,7]. Auch der Komplex **5** weist als IR-spektroskopisches Merkmal eine langwellige Absorption geringer Intensität für die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Streckschwingung des Iminoacyl-Liganden auf [$\nu(\text{C}=\text{N})$ in n-Pentan: 1719 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{N})$ in THF: 1732 cm^{-1}]. Die Lage dieser Bande spricht für eine dihapto-Koordination des Iminoacyl-Liganden [2a,2c,2d,2g,3b,8]. Schließlich sei auch auf die Anwesenheit von nur zwei $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden im IR-Spektrum des 1-Azaallyl-Komplexes **6** hingewiesen, welche die Existenz von einem Isomeren in Lösung anzeigt [2f,2g].

Auch die ^1H -NMR-Spektren lassen sich bestens mit den vorgeschlagenen Strukturen vereinbaren. So sind beispielsweise die Methylenprotonen der C-gebundenen Ethylgruppe in **5** wegen der C_1 -Symmetrie des Moleküls diastereotop. Sie bilden mit den Methylprotonen der Ethylgruppe ein ABX_3 -Spinsystem, welches sich im 400 MHz - ^1H -NMR-Spektrum von **5** durch eine Multiplett-Resonanz bei δ 2.37 dokumentiert. Das ^1H -NMR-Spektrum des 1-Azaallyl-Komplexes **6** bestätigt im Einklang mit den IR-spektroskopischen Daten das Vorliegen von nur einem Isomeren in Lösung. Für dieses Isomere schlagen wir eine *endo*-Konformation mit *syn*-Anordnung der tert-Butyl- und Methyl-Gruppe im 1-Azaallyl-Liganden vor (Schema 1). Dieser Vorschlag basiert auf dem Vergleich der ^1H -NMR-Daten von **6** und der analogen 1-Azaallyl-Komplexe $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{M}[\eta^3\text{-CH}(\text{Me})\text{-CH}\text{-NET}]$ (M = Mo, W) [2f,2g].

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **4** beobachtet man eine für cyclopentadienylsubstituierte Mo^0 -Dialkylaminocarbin-Komplexe charakteristische Carbinkohlenstoff-Resonanz bei tiefem Feld (δ 274.0) [2c,2d]. Auch der Iminoacyl-Komplex **5** zeichnet sich ^{13}C -NMR-spektroskopisch durch eine tieffeldverschobene Resonanz für den Iminokohlenstoff bei δ 195.4 aus [2c,2d,2g,3b]. Im Vergleich dazu weist der 1-Azaallyl-Komplex **6** zwei nach höherem Feld verschobene Resonanzen für die metallgebundenen C-Atome des 1-Azaallyl-Liganden auf (δ 42.9 und 116.6) [2f,2g,9].

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß der Ort des elektrophilen Angriffs in elektronenreichen Metallaten des Typs $\text{Na}[\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{CNR})]$ (M = Mo, W) stark vom Isocyanid-Substituenten R abhängt. So wird ein elektrophiler Angriff am

Isocyanid-Stickstoff, welcher zu Aminocarbin-Komplexen führt, zurückgedrängt, wenn der sterische Anspruch des Restes R erhöht wird. Ein weiterer auffälliger Befund ist, daß die Primärprodukte der Ethylierung von **2** am Metallzentrum, **3a/3b**, bei thermischer Belastung zu einem Gemisch aus dem Iminoacyl-Komplex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}[\eta^2\text{-C}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Et}]$ (**5**) und dem 1-Azaallyl-Komplex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}[\eta^3\text{-CH}(\text{Me})\text{-CH}\text{-N}^t\text{Bu}]$ (**6**) isomerisieren. Es ist naheliegend für diese Isomerisierungsreaktion den gleichen Mechanismus wie für die thermische Umwandlung der Methyl-Komplexe *cis/trans*- $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{CNEt})(\text{Me})$ anzunehmen, welche zum Gemisch aus $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Me}]$ und $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}(\eta^3\text{-CH}_2\text{-CH}\text{-NEt})$ führt [2f]. Nach diesem Mechanismus wird zunächst aus dem *cis*-Isomeren **3a** durch Insertion des tert-Butylisocyanid-Liganden in die Molybdän-Ethyl-Bindung die 16e- η^1 -Iminoacyl-Zwischenstufe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}[\eta^1\text{-C}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Et}]$ gebildet. Die elektronische Absättigung dieser Zwischenstufe erfolgt anschließend über zwei Wege. Der erste Weg beinhaltet eine Koordination des Iminoacyl-Stickstoffs über sein freies Elektronenpaar an das Metallzentrum und führt zu **5**. Der zweite Weg beginnt mit einer β -H-Abstraktion und führt nach einer intramolekularen H-Wanderung zum 1-Azaallyl-Komplex **6** [2f]. Die im Vergleich zu den Ethylisocyanid-Derivaten *cis/trans*- $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{CNEt})(\text{Et})$ deutlich höhere thermische Stabilität der tert-Butylisocyanid-Komplexe *cis/trans*- $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{Et})$ (**3a/3b**) zeigt, daß ein sterisch anspruchsvollerer Isocyanid-Substituent eine Erhöhung der Aktivierungsbarriere für die Insertion des Isocyanid-Liganden in die Molybdän-Alkyl-Bindung verursacht. Einen ähnlichen Einfluß haben wir vor kurzem bei den Molybdänoocen-Derivaten $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{CNR})\text{Me}]\text{I}$ (R = Me, Et, ^tBu) beobachtet [4]. Ein Vergleich der Produktverhältnisse Iminoacyl/Azaallyl bei der thermischen Isomerisierung von *cis/trans*- $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{Et})$ (**3a/3b**) und *cis/trans*- $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{CNEt})(\text{Et})$ [2c] zeigt ferner, daß die Einführung eines sterisch anspruchsvollen Substituenten am Isocyanid-Stickstoff die Bildung des 1-Azaallyl-Komplexes begünstigt, indem sie vermutlich eine Koordination des Iminoacyl-Stickstoffs ans Metallzentrum in der 16e-Zwischenstufe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}[\eta^1\text{-C}(\text{NR})\text{Et}]$ (R = Et, ^tBu) zurückdrängt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter N_2 -Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Soweit eine chromatographische Reinigung der Produkte nötig war, wurde diese an einer thermostatisierbaren Säule (45 × 1.5 cm) durchgeführt. Als stationäre Phase diente Aluminiumoxid (0.063–0.2 mm, neutral, Akt. I), welches vorher im HV getrocknet und mit Stickstoff beladen wurde. Die Darstellung von **1a/1b** erfolgte nach [6a], von Et_3OBF_4 nach [10] und von Natrium-Staub nach [11].

IR-Spektren: Nicolet FT IR-Spektrometer; $\nu(\text{C}\equiv\text{N}^t\text{Bu})$ -, $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ - und $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Absorptionen in cm^{-1} in n-Pentan. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Jeol FT NMR-Spektrometer GX 400; **4** wurde in CD_2Cl_2 bei +20 °C, **5** und **6** in C_6D_6 bei +20 °C vermessen; δ -Werte sind auf das Lösungsmittelrestsignal bezogen (CD_2Cl_2 , δ_{H} 5.32 und δ_{C} 53.8 ppm; C_6D_6 , δ_{H} 7.15 und δ_{C} 128.0 ppm); alle $^3J(\text{HH})$ -Kopplungskonstanten in den Ethylgruppen betragen 7.3 Hz.

1. $\text{Na}[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{CN}'\text{Bu})]$ (**2**). Unter peinlichstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wird eine rote Lösung von 220 mg (0.52 mmol) des Isomerengemisches **1a/1b** in 30 ml THF mit 70 mg (3.05 mmol) Na-Staub versetzt und 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene, gelbe Suspension wird mit 80 ml Et_2O versetzt und nach dem Absitzen des Niederschlags die überstehende gelbe Lösung mit einer Filterkanüle abfiltriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingengt, der gelbbraune Rückstand in THF aufgenommen und der Komplex **2** mit einer $\text{Et}_2\text{O}/n$ -Pentan-Mischung ausgefällt. Der gelbe, pyrophore Niederschlag wird mehrere Stunden im Hochvakuum bei $+50^\circ\text{C}$ getrocknet. Ausbeute: 150 mg (90% bez. auf **1a/1b**). Gef.: C, 43.91; H, 4.40; Mo, 29.55; N, 4.04. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{MoN-NaO}_2$ (323.18) ber.: C, 44.60; H, 4.37; Mo, 29.69; N, 4.33%.

2. Darstellung von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{CN}(\text{Et}'\text{Bu})$ (**4**), $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}[\eta^2\text{-C}(\text{N}'\text{Bu})\text{Et}]$ (**5**) und $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}[\eta^3\text{-CH}(\text{Me})\text{-CH}\text{-N}'\text{Bu}]$ (**6**). Wie oben beschrieben, werden 560 mg (1.31 mmol) des Isomerengemisches **1a/1b** in 50 ml THF mit 110 mg (4.79 mmol) Na-Staub zu **2** reduziert und die Lösung des Metallats, nachdem sich das ausgefallene NaI abgesetzt hat, mit einer Filterkanüle abfiltriert. Das gelbe Filtrat wird auf -80°C abgekühlt, mit 245 mg (1.29 mmol) Et_3OBF_4 versetzt und 1.5 h bei -80°C gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt, von ausgefallenem NaBF_4 abfiltriert und das rötlich-gelbe Filtrat, welches die Ethyl-Isomere **3a** und **3b** und den Carbin-Komplex **4** enthält, 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die entstandene rote Lösung wird zur Trockne eingengt und der Rückstand an Aluminiumoxid bei 0°C chromatographiert. Mit n -Pentan/ Et_2O (20/1) wird zunächst eine gelbe Zone eluiert, aus welcher der Komplex **4** nach dem Abziehen des Lösungsmittels als gelbes, mikrokristallines Pulver zurückbleibt. Fp.: 20°C . Ausbeute: 65 mg (15% bez. auf **1a/1b**). Die Charakterisierung von **4** erfolgte spektroskopisch. IR: 1966 vs, 1890 vs [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$], 1520 m [$\nu(\text{C}=\text{N})$]. $^1\text{H-NMR}$: δ 1.16 (t, 3H, NCH_2CH_3); 1.18 (s, 9H, CMe_3); 3.11 (q, 2H, NCH_2CH_3); 5.32 (s, 5H, C_5H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: δ 16.5 (NCH_2CH_3); 29.4 (CMe_3); 43.3 (NCH_2CH_3); 58.6 (CMe_3); 92.1 (C_5H_5); 236.1 (CO); 274.0 ($\text{Mo}\equiv\text{C}$).

Anschließend wird mit n -Pentan/ Et_2O (5/1) eine rote Zone eluiert, welche nach dem Abziehen des Lösungsmittels den Komplex **5** als rotes, mikrokristallines Pulver liefert. Ausbeute: 195 mg (45% bez. auf **1a/1b**). Gef.: C, 50.85; H, 5.71; N, 4.28. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{MoNO}_2$ (329.25) ber.: C, 51.07; H, 5.82; N, 4.25%. IR: 1935 vs, 1839 vs [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$], 1719 w [$\nu(\text{C}=\text{N})$]. $^1\text{H-NMR}$: δ 0.84 (s, 9H, CMe_3); 1.25 (t, 3H, CCH_2CH_3); 2.37 (m, 2H, CCH_2CH_3); 5.05 (s, 5H, C_5H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: δ 12.4 (CCH_2CH_3); 26.5 (CCH_2CH_3); 28.5 (CMe_3); 56.5 (CMe_3); 93.0 (C_5H_5); 195.4 ($\text{C}=\text{N}$); 249.4, 252.3 (CO).

Schließlich wird mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ (20/1) eine rötliche Zone eluiert, welche nach dem Abziehen des Lösungsmittels und dem Kristallisieren des Rückstands aus möglichst wenig n -Pentan den Komplex **6** als rötlichgelben Feststoff liefert. Ausbeute: 110 mg (25% bez. auf **1a/1b**). Gef.: C, 51.00; H, 5.70; N, 4.29. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{MoNO}_2$ (329.25) ber.: C, 51.07; H, 5.82; N, 4.25%. IR: 1951 vs, 1873 vs [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. $^1\text{H-NMR}$: δ 1.10 (s, 9H, CMe_3); 1.82 (d, 3H, $^3J(\text{HH}) = 6.1$ Hz, $\text{C}(\text{H})\text{Me}$); 2.96 (dq, 1H, $^3J(\text{HH}) = 6.1$ Hz, $^3J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, $\text{C}(\text{H})\text{Me}$); 4.73 (d, 1H, $^3J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, $\text{C}(\text{H})\text{N}'\text{Bu}$); 4.87 (s, 5H, C_5H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: δ 17.7 ($\text{C}(\text{H})\text{Me}$); 31.0 (CMe_3); 42.9 ($\text{C}(\text{H})\text{Me}$); 56.7 (CMe_3); 95.0 (C_5H_5); 116.6 ($\text{C}(\text{H})\text{N}'\text{Bu}$); 248.2, 248.9 (CO).

Dank. Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk gefördert, der wir an dieser Stelle danken. Wir danken ferner Herrn Prof. W.A. Herrmann für die couragierte Unterstützung und Herrn M. Barth und Frau U. Graf für die zügige Durchführung der Elementaranalysen.

Literatur

- 1 A.C. Filippou, W. Grünleitner und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) C21.
- 2 (a) R.D. Adams und D.F. Chodosh, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6544; (b) A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 1572; (c) A.C. Filippou, E.O. Fischer und W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.*, 386 (1990) 333; (d) A.C. Filippou, W. Grünleitner, E.O. Fischer, W. Imhof und G. Huttner, *ibid.*, 413 (1991) 165; (e) A.C. Filippou und W. Grünleitner, *ibid.*, 407 (1991) 61; (f) A.C. Filippou, W. Grünleitner und P. Kiprof, *ibid.*, 410 (1991) 175; (g) A.C. Filippou, W. Grünleitner, C. Völkl und P. Kiprof, *ibid.*, 413 (1991) 181; (h) A.C. Filippou und W. Grünleitner, *ibid.*, 398 (1990) 99; (i) A.C. Filippou und W. Grünleitner, *ibid.*, 393 (1990) C10; (j) A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B*, 46 (1991) 216.
- 3 (a) K.W. Chiu, R.A. Jones, G. Wilkinson, A.M.R. Galas und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 2088; (b) T. Yoshida, K. Hirotsu, T. Higuchi und S. Otsuka, *Chem. Lett.*, (1982) 1017.
- 4 A.M. Martins, M.J. Calhorda, C.C. Romao, C. Völkl, P. Kiprof und A.C. Filippou, *J. Organomet. Chem.*, 423 (1992) 367.
- 5 (a) A.C. Filippou, W. Grünleitner, C. Völkl und P. Kiprof, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 1188; (b) C.M. Giandomenico, C.T. Lam und S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1263; (c) R.N. Vrtis und S.J. Lippard, *Isr. J. Chem.*, 30 (1990) 331; (d) E.M. Carnahan und S.J. Lippard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991) 699.
- 6 (a) A.C. Filippou, W. Grünleitner und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 373 (1989) 325; (b) A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 666.
- 7 H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, R.R. Schrock, U. Schubert und K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim, 1988, S. 65.
- 8 A.S. Gamble, P.S. White und J.L. Templeton, *Organometallics*, 10 (1991) 693.
- 9 G.-M. Yang, G.-H. Lee, S.-M. Peng und R.-S. Liu, *Organometallics*, 10 (1991) 1305.
- 10 H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning und E. Pfeil, *J. Prakt. Chem.*, 147 (1937) 257.
- 11 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1978, S. 944.