

BENZAZOL-CARBONYL-KOMPLEXE VON CHROM(0), MOLYBDÄN(0) UND WOLFRAM(0)

W. BECK, J. CHR. WEIS UND J. WIECZOREK

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 29. Januar 1971)

SUMMARY

Benzazole-pentacarbonyl complexes of chromium(0), molybdenum(0) und tungsten(0), $M(\text{CO})_5\text{L}$, ($\text{L} = \text{benzimidazole, benzoxazole, benzothiazole, and benzoselenazole}$) are prepared from $M(\text{CO})_5\text{THF}$ or by photochemical reaction of the hexacarbonyls with the heterocycles in THF. The bis(benzazole)molybdenum tetracarbonyls $M(\text{CO})_4\text{L}_2$ have been obtained from the bicycloheptadienemolybdenum tetracarbonyls. ^{14}N , ^1H NMR spectra and IR spectra indicate that the potentially ambidentate heterocyclic ligands are always coordinated via the nitrogen atom.

ZUSAMMENFASSUNG

Benzazol-pentacarbonyl-Komplexe von Chrom(0), Molybdän(0) und Wolfram(0), $M(\text{CO})_5\text{L}$, ($\text{L} = \text{Benzimidazol, Benzoxazol, Benzthiazol und Benzselenazol}$) bilden sich bei der direkten oder indirekten photochemischen Umsetzung der Hexacarbonyle mit den Heterocyclen in THF. Die Bis(benzazol)tetracarbonyl-Molybdänverbindungen, $M(\text{CO})_4\text{L}_2$, werden aus den Bicycloheptadienmolybdän-tetracarbonylen erhalten. Nach den ^{14}N -, ^1H -NMR-Spektren und IR-Spektren erfolgt die Bindung der potentiell ambivalenten Heterocyclen stets über den Stickstoff an das Metall.

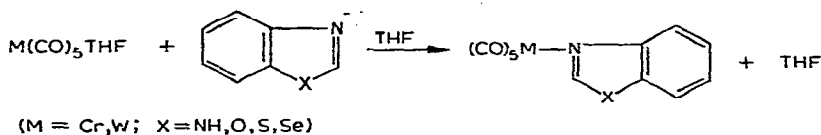
EINLEITUNG

In der letzten Zeit beanspruchen Komplexe mit heterocyclischen Liganden erhebliches Interesse. So sind bereits eine Reihe von metallorganischen Verbindungen mit σ - und π -gebundenen Heterocyclen wie z.B. Thiophen¹, Pyrrol², Pyrazol³, Phosphorin⁴ und Triazin⁵ bekannt. Kürzlich berichtete Seel⁶ über Umsetzungen von Metallcarbonylderivaten mit verschiedenen Stickstoffheterocyclen. Mit Benzthiazol und Benzoxazol wurde eine Reihe von Komplexen zweiwertiger Übergangsmetallkationen beschrieben⁷. Die Cycloadditionsreaktionen von komplexen Metallaziden mit Nitrilen⁸ und Isonitrilen⁹, die zu Tetrazolato-Komplexen führen, veranlassten uns, das komplexchemische Verhalten weiterer Heterocyclen zu untersuchen. Im folgenden

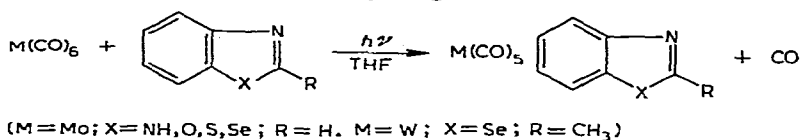
berichten wir zunächst über die Umsetzungen der Metallhexacarbonyle mit Benzazolen.

DARSTELLUNG

Die gelben Benzazolpentacarbonylverbindungen von Chrom(0) und Wolfram(0) werden aus den THF-Komplexen nach Strohmeier¹⁰ erhalten:

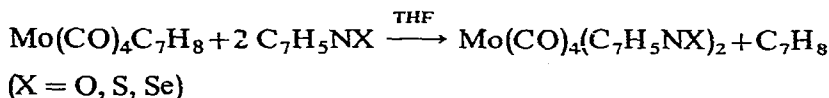


Die entsprechenden Pentacarbonyl-Molybdänverbindungen werden besser durch direkte photochemische Umsetzung dargestellt¹⁰:



Mit Ausnahme von Benzimidazolpentacarbonyl-Chrom und -Molybdän, die sich auch unter Stickstoff und Lichtausschluss allmählich zersetzen, sind alle übrigen Verbindungen thermisch und im festen Zustand auch an der Luft sehr stabil. Wie bei fast allen Substitutionsprodukten der Hexacarbonyle mit *n*- und *π*-Donoren nimmt die Stabilität der Benzimidazolpentacarbonylverbindungen in der Reihe W > Cr ≫ Mo ab.

Die gelben Bis(benzazol)-Komplexe, die sich in Lösung rasch zersetzen, sind aus Bicycloheptadientetracarbonylmolybdän Mo(CO)₄C₇H₈ zugänglich¹¹:



¹⁴N- UND ¹H-NMR-SPEKTREN

Zur Entscheidung, welches der beiden Heteroatome an das Metall koordiniert, wurden ¹⁴N-Kernresonanzmessungen herangezogen. Metallkomplexe mit direkter Metall-Stickstoff-σ-Bindung zeigen nämlich eine Verschiebung des ¹⁴N-Signals nach höherem Feld gegenüber dem freien Liganden^{12,13}. Diese Koordinationsverschiebung nach höherer Feldstärke ist auf die Beanspruchung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff zurückzuführen. Bei den Benzoxazol- und Benzthiazol-Komplexen wird das ¹⁴N-Signal bei höheren Feldstärken im Vergleich zum freien Liganden gefunden* (vergl. Tabelle 1), was somit auf Metall-Stickstoff-Bindung schliessen lässt. Die den Benzthiazol-Metallkomplexen ähnliche ¹⁴N-Verschiebung von *N*-Methylbenzthiazolium-jodid liefert einen weiteren deutlichen Hinweis auf Koordination des N-Atoms. Bemerkenswert ist, dass die ¹⁴N-Koordinationsverschiebungen bei den

* Herrn Dr. W. Becker danken wir für die Aufnahme und Auswertung der ¹⁴N-Spektren.

TABELLE 1

¹⁴N-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (ppm) VON BENZOXAZOL UND BENZTHIAZOLPENTACARBONYLKOMPLEXEN (BEZOGEN AUF DAS SIGNAL EINER WÄSSRIGEN NaNO₃-LÖSUNG ALS EXTERNEN STANDARD)

Verbindung	δ(NO ₃)	δ(Komplex) - δ(freier Ligand)	Lösungs- mittel
Benzoxazol C ₇ H ₅ NO	+132		Äther
Cr(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NO)	+178	+46	Aceton
Mo(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NO)	+172	+40	Äther
W(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NO)	+179	+47	Aceton
Benzthiazol C ₇ H ₅ NS	+62		Äther
Cr(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NS)	+151	+89	Benzol
Mo(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NS)	+156	+94	Benzol
W(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NS)	+151	+89	Benzol
N-Methylbenz- thiazoliumjodid	+167	-	Aceton
Benzoselenazol (C ₇ H ₅ NSe)	+54		Aceton
Cr(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NSe)	+118	+64	Aceton
Mo(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NSe)	+117	+63	Aceton

Benzthiazolkomplexen ungefähr doppelt so gross sind wie bei den analogen Benzoxazolverbindungen.

Die Koordination des Stickstoffatoms an das Metallatom steht in Übereinstimmung mit den σ Elektronegativitäten der Heteroatome¹⁴ in Benzthiazol und Benzoxazol; das Stickstoffatom (1.58) zeigt in beiden Heterocyclen eine kleinere σ -Elektronegativität als Sauerstoff (2.81) und Schwefel (2.21) und sollte daher bevorzugt an das Metall koordinieren können*.

Auch in Benzthia- und Oxazolkomplexen von Kobalt(II), Kupfer(II), Nickel(II) und Zink(II) wurde Koordination des Stickstoffs an das Metall festgestellt⁷. Ebenso ist nach Röntgenstrukturuntersuchungen in den Imidazolkomplexen Zn(Imidazol)₂Cl₂ und Zn(Imidazol)₆Cl₂·4H₂O der pyridinartige Stickstoff an das Metall gebunden¹⁵.

Neben der ¹⁴N-Kernresonanz steht für die Charakterisierung der Metall-Ligand-Bindung das ¹H-NMR-Signal des Protons am C²-Atom, das zwischen den beiden Heteroatomen liegt, zur Verfügung. Die Signale dieses Protons in den Benzazolpentacarbonyl-Komplexen zeigen gegenüber dem freien Liganden eine Verschiebung nach tieferem Feld. Dies lässt sich damit erklären, dass die durch Metall-N- σ -Bindung resultierende Abnahme der Elektronendichte am N-Atom durch Elektronen des aromatischen Ringsystems teilweise kompensiert wird. Andererseits bewirkt eine Annäherung von Übergangsmetallen an Ligandprotonen in metallorganischen Komplexen eine Erhöhung der diamagnetischen Abschirmung und damit eine Verschiebung nach höherem Feld¹⁶. Dieser gegenläufige Effekt macht sich bei den Benzazolpentacarbonylen dahingehend bemerkbar, dass die chemischen Verschiebungen bei höherem Feld auftreten als die Signale der N-protonierten Heterocyclen¹⁷. Aus dem gleichen Grund wird auch eine Abstufung der chemischen Verschiebungen von den Chrom- zu den Wolfram-Verbindungen verständlich, da mit wachsendem Metallradius der Abstand Metall-Stickstoff grösser und damit die diamagnetische Abschirmung kleiner wird.

* Herrn Dr. A. H. Norbury, University of Loughborough, England, danken wir für wertvolle Hinweise.

TABELLE 2

¹H-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (ppm) DES 2H-PROTONS VON BENZAZOLPENTACARBONYLKOMPLEXEN (MIT TMS ALS INTERNEM STANDARD)

Verbindung	$\delta(\text{TMS})$	$\delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{freier Ligand})$	Lösungs- mittel
Benzoxazol ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}$)	- 8.50		Aceton
$\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO})$	- 9.17	-0.67	Aceton
$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO})$	- 9.26	-0.76	Aceton
$\text{W}(\text{CO})_5(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO})$	- 9.45	-0.95	Aceton
Benzoxazolium ⁺	- 9.83 ¹⁷		CF_3COOH
Benzthiazol ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}$)	- 9.25		Aceton
$\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_7\text{H}_5\text{NS})$	- 9.82	-0.57	Aceton
$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{C}_7\text{H}_5\text{NS})$	- 9.90	-0.65	Aceton
$\text{W}(\text{CO})_5(\text{C}_7\text{H}_5\text{NS})$	-10.10	-0.85	Aceton
Benzthiazolium ⁺	-10.19 ¹⁷		CF_3COOH
Benzoselenazol ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NSe}$)	-10.11		Aceton
$\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_7\text{H}_5\text{NSe})$	-10.70	-0.59	Aceton
$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{C}_7\text{H}_5\text{NSe})$	-10.78	-0.67	Aceton
$\text{W}(\text{CO})_5(\text{C}_7\text{H}_5\text{NSe})$	-10.94	-0.83	Aceton
Benzoselenazolium ⁺	-11.10 ¹⁷		CF_3COOH
Benzimidazol ($\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$)	- 8.14		Methanol
$\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)$	- 8.23	-0.09	Methanol
$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)$	- 8.36	-0.22	Methanol
$\text{W}(\text{CO})_5(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)$	- 8.56	-0.42	Methanol

IR-SPEKTREN

Die IR-Spektren der Benzazolpentacarbonylkomplexe zeigen die für oktaedrische Struktur (Punktgruppe C_{4v}) zu erwartenden 3 $\nu(\text{CO})$ -Banden der Rassen $2A_1$ und E , wobei die intensivste Absorption der E -Schwingung zuzuordnen ist. Das Donor-Acceptor-Vermögen der Benzazolpentacarbonylkomplexe, das sich näherungsweise aus der Lage der kurzwelligsten $\nu(\text{CO})$ (A_1)-Schwingung¹⁸ ergibt, entspricht in etwa dem des Pyridins¹⁹ (vergl. Tabelle 3).

Die Bis(benzazol)molybdän-tetracarbonyle zeigen 4 $\nu(\text{CO})$ -Banden und liegen daher in der *cis*-Struktur vor (vergl. Tabelle 4).

Über weitere Carbonylkomplexe mit neutralen und anionischen heterocyclischen Liganden, wie z.B. $\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$ ($\text{L} = \text{Imidazol, Pyrazol}$), $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$; $\text{L} = \text{Trifluormethyltetrazolanion}$) und $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$; $\text{L} = \text{Pyrazolanion}$), die wir aus den Hexacarbonylen erhielten, sowie über Reaktionen an den koordinierten Heterocyclen soll an anderer Stelle berichtet werden.

VERSUCHE

Sämtliche Versuche wurden in Stickstoffatmosphäre unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und

TABELLE 3

 $\nu(\text{CO})$ -ABSORPTIONEN VON BENZAZOLPENTACARBONYLKOMPLEXEN (cm^{-1}) (IN ACETON)

Verbindung	A_1 (s)	E (sst)	A_1 (m-st) ^a
Cr(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NO)	2078	1942	1901
Mo(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NO)	2079	1944	1898
W(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NO)	2077	1933	1893
Cr(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NS)	2074	1940	1898
Mo(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NS)	2079	1943	1899
W(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NS)	2079	1935	1897
Cr(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NSe)	2071	1938	1895
Mo(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NSe)	2078	1944	1894
W(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NSe)	2078	1934	1896
W(CO) ₅ (C ₈ H ₇ NSe) ^b	2078	1934	1888
Cr(CO) ₅ (C ₇ H ₆ N ₂)	2069	1933	1885
Mo(CO) ₅ (C ₇ H ₆ N ₂)	2075	1936	1886
W(CO) ₅ (C ₇ H ₆ N ₂)	2074	1929	1885

^a s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark. ^b C₈H₇NSe = 2-Methylbenzoselenazol.

TABELLE 4

 $\nu(\text{CO})$ -ABSORPTIONEN VON BIS(BENZAZOL)MOLYBDÄNTETRACARBONYLEN (cm^{-1}) (IN NUJOL)

Verbindung	A_1 (m)	B_1 (sst)	A_1 (st)	B_2 (sst)
Mo(CO) ₄ (C ₇ H ₅ NO) ₂	2023	1905	1861	1826
Mo(CO) ₄ (C ₇ H ₅ NS) ₂	2020	1898	1861	1808
Mo(CO) ₄ (C ₇ H ₅ NSe) ₂	2019	1898	1859	1804

N₂-gesättigt.

Benzimidazol, Benzoxazol, Benzthiazol und 2-Methylbenzoselenazol wurden von der Fa. Schuchardt bezogen. Benzoselenazol wurde nach Develotte²⁰ dargestellt.

Die Molekulargewichte wurden osmometrisch in Benzol oder Aceton bestimmt; die Zersetzungspunkte sind nicht korrigiert. Die erhaltenen Komplexe sind in polaren organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Methanol, Chloroform gut löslich.

(1) *Benzoselenazolpentacarbonylwolfram*, C₁₂H₅NO₅SeW

1.056 g (3 mMol) W(CO)₆ werden in 100 ml THF bis zur Abspaltung von 3 mMol CO mit einem Hg-Hochdruckbrenner TQ 150 (Fa. Heraeus, Hanau) bestrahlt. Das Bestrahlungsgefäß wird dabei mit Wasser gekühlt. Zur Reaktionslösung werden 3 mMol (546 mg) Benzoselenazol gegeben und 2 Stdn. gerührt, wobei die Lösung gegen Ende eine hellgelbe Farbe annimmt. Nun wird die Lösung bei 40°/15 mm eingengt bis zum Auftreten eines Niederschlags. Durch Zusatz von hochsiedendem Petroläther wird der gelbe Komplex vom Zers.pkt. 167° ausgefällt, abfiltriert und im Hochvakuum bei 70° getrocknet. (Gef. C, 28.40; H, 0.99; N, 2.73; W, 36.20; Mol.-Gew., 497. C₁₂H₅NO₅SeW ber.: C, 28.48; H, 0.99; N, 2.76; W, 36.35%; Mol.-Gew., 505.9.)

(2) *2-Methylbenzoselenazolpentacarbonylwolfram*, $C_{13}H_7NO_5SeW$

1.75 g (5 mMol) $W(CO)_6$ und 981 mg (5 mMol) 2-Methylbenzoselenazol werden in 100 ml THF bis zur Abspaltung von 5 mMol CO bestrahlt. Die filtrierte Lösung wird wie unter (1) beschrieben aufgearbeitet. Gelbe Kristalle vom Zers.pkt. 168° . (Gef.: C, 29.94; H, 1.35; N, 2.64. $C_{13}H_7NO_5SeW$ ber.: C, 30.02; H, 1.34; N, 2.69%.)

(3) *Benzoselenazolpentacarbonylchrom*, $C_{12}H_5NO_5CrSe$

1.10 g (5 mMol) $Cr(CO)_6$ und 910 mg (5 mMol) Benzoselenazol werden in 100 ml THF bestrahlt. Hierbei werden jedoch nur 4 mMol CO abgespalten. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter (1) beschrieben. Gelbe Verbindung vom Zers.pkt. 153° (Gef.: C, 38.49; H, 1.48; N, 3.79; Mol.-Gew., 323. $C_{12}H_5CrNO_5Se$ ber.: C, 38.52; H, 1.33; N, 3.74%; Mol.-Gew., 374.0.)

(4) *Benzoselenazolpentacarbonylmolybdän*, $C_{12}H_5NO_5MoSe$

1.31 g (5 mMol) $Mo(CO)_6$ und 910 mg (5 mMol) Benzoselenazol werden in 100 ml THF bestrahlt. Die Reaktion kommt—selbst bei sehr langen Bestrahlungszeiten (20 Stdn.)—nach Abspaltung von 3 mMol CO zum Stillstand. Das Lösungsmittel wird bei $40^\circ/15$ mm bis auf wenige ml abgezogen, wobei der gelbe Komplex vom Zers.pkt. 145° ausfällt. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Äther wird die Verbindung im Hochvakuum bei 50° getrocknet. (Gef.: C, 34.44; H, 1.27; N, 3.47; Mol.-Gew., 382. $C_{12}H_5MoNO_5Se$ ber.: C, 34.47; H, 1.19; N, 3.35%; Mol.-Gew., 418.0.)

(5) *Benzthiazolpentacarbonylmolybdän*, $C_{12}H_5NO_5MoS$

1.31 g (5 mMol) $Mo(CO)_6$ und 676 mg (5 mMol) Benzthiazol werden in 100 ml THF bestrahlt. Analog der Darstellung von $Mo(CO)_5(C_7H_5NSe)$ ist auch hier die Reaktion nach Abspaltung von 3 mMol CO beendet. Aufarbeitung wie unter (3). Blassgelbe Verbindung vom Zers.pkt. $144-146^\circ$. (Gef.: C, 38.76; H, 1.50; N, 3.83; Mol.-Gew., 354. $C_{12}H_5MoNO_5S$ ber.: C, 38.82; H, 1.35; N, 3.77%; Mol.-Gew., 371.1.)

(6) *Benzthiazolpentacarbonylchrom*, $C_{12}H_5NO_5CrS$

660 mg (3 mMol) $Cr(CO)_6$ in 100 ml THF werden bis zur Abspaltung von 3 mMol CO bestrahlt; dann wird zur Reaktionslösung 478 mg (3.5 mMol) Benzthiazol gegeben, 1 Std. gerührt, das Lösungsmittel bei $40^\circ/15$ mm weitgehend abgezogen und hochsiedender Petroläther zugesetzt. Die gelbe Verbindung vom Zers.pkt. $160-162^\circ$ wird abfiltriert und im Hochvakuum bei 60° getrocknet. (Gef.: C, 43.79; H, 1.71; N, 4.19; Mol.-Gew., 324. $C_{12}H_5CrNO_5S$ ber.: C, 44.05; H, 1.52; N, 4.28%; Mol.-Gew., 327.1.)

(7) *Benzthiazolpentacarbonylwolfram*, $C_{12}H_5NO_5SW$

Analog der Darstellung von Benzoselenazolpentacarbonylwolfram jedoch mit einem geringen Überschuss an Benzthiazol. Nach Zugabe des Benzthiazols zur Lösung des $W(CO)_5$ THF-Komplexes ist einstündiges Rühren ausreichend. Gelbe Verbindung vom Zers.pkt. 175° . (Gef.: C, 31.08; H, 1.15; N, 3.06; W, 40.04; Mol.-Gew., 459. $C_{12}H_5NO_5SW$ ber.: C, 31.39; H, 1.09; N, 3.05; W, 40.06%; Mol.-Gew., 459.0.)

(8) *Benzoxazolpentacarbonylwolfram, C₁₂H₅NO₆W*

Entsprechend der Darstellung von Benzthiazolpentacarbonylwolfram. Zur Fällung des Komplexes wird anstelle des hochsiedenden Petroläthers Pentan verwendet. Der gelbe Komplex vom Zers.pkt. 139° wird bei 50° im Hochvakuum getrocknet. (Gef.: C, 32.90; H, 1.21; N, 3.18; W, 39.95; Mol.-Gew., 445. C₁₂H₅NO₆W ber.: C, 32.53; H, 1.13; N, 3.16; W, 41.52%; Mol.-Gew., 442.9.)

(9) *Benzoxazolpentacarbonylmolybdän, C₁₂H₅NO₆Mo*

1,31 g (5 mMol) Mo(CO)₆ und 595 mg (5 mMol) Benzoxazol werden in 100 ml THF bestrahlt. Im Gegensatz zu den Umsetzungen mit Benzoselenazol und Benzthiazol werden hierbei 5 mMol CO abgespalten. Das Lösungsmittel wird nun bei 40°/15 mm bis auf wenige ml abgezogen, evtl. gebildete Zersetzungsprodukte werden mit Pentan gefällt und abfiltriert. Dem Filtrat wird hochsiedender Petroläther zugesetzt, wobei der blassgelbe Komplex vom Zers.pkt. 114° ausfällt. Nach dem Abfiltrieren wird im Hochvakuum getrocknet (Gef.: C, 41.38; H, 1.51; N, 4.03; Mol.-Gew., 369. C₁₂H₅MoNO₆ ber.: C, 40.58; H, 1.40; N, 3.94%; Mol.-Gew., 355.0.)

(10) *Benzoxazolpentacarbonylchrom, C₁₂H₅NO₆Cr*

Entsprechend der Darstellung von Benzthiazolpentacarbonylchrom. Die Lösung wird zunächst eingeeengt und mit Pentan evtl. gebildetes Zersetzungsprodukt gefällt. Man filtriert und engt die Lösung weiter ein, bis gelbe Kristalle ausfallen. (Gef.: C, 46.92; H, 2.07; N, 4.61; Mol.-Gew., 348. C₁₂H₅CrNO₆ ber.: C, 46.32; H, 1.60; N, 4.50%; Mol.-Gew., 311.1.)

(11) *Benzimidazolpentacarbonylchrom und -wolfram, C₁₂H₆N₂O₅Cr und C₁₂H₆N₂O₅W*

Analog der Darstellung von Benzoselenazolpentacarbonylwolfram. Nach Zugabe des Liganden reicht einstündiges Rühren. Die gelben Chrom- und Wolfram-Komplexe werden mit wenig kaltem Äther gewaschen und im Hochvakuum bei 40° getrocknet. (Gef.: C, 32.80; H, 1.42; N, 6.28; W, 40.91; Mol.-Gew., 446. C₁₂H₆N₂O₅W (Zers.pkt. 152°) ber.: C, 32.61; H, 1.36; N, 6.34; W, 41.61%; Mol.-Gew., 441.9.) (Gef.: C, 47.53; H, 2.29; N, 9.30. C₁₂H₆CrN₂O₅ ber.: C, 46.46; H, 1.93; N, 9.03%.)

(12) *Benzimidazolpentacarbonylmolybdän, C₁₂H₆N₂O₅Mo*

Durch direkte photochemische Umsetzung in THF von Mo(CO)₆ und Benzimidazol im Molverhältnis 1/1. Die Verbindung ist jedoch sehr labil und konnte nicht völlig analysenrein erhalten werden. (Gef.: C, 42.35; H, 2.35; N, 8.15. C₁₂H₆MoN₂O₅ ber.: C, 40.69; H, 1.69; N, 7.90%.)

(13) *Bis(benzazol)molybdäntetracarbonyl*

Eine Lösung von Bicycloheptadientetracarbonylmolybdän und dem betreffenden Benzazol (Molverhältnis 1/3) in THF wird 6 Stdn. gerührt. Die anfänglich gelbe Lösung wird dabei tiefschwarz. Das Lösungsmittel wird nun weitgehend bei 40°/15 mm abgezogen und anschliessend mit einem Methylenchlorid/Petroläther-Gemisch der gelbe Komplex gefällt. Nach dem Abfiltrieren wird nochmals mit wenig kaltem Methylenchlorid gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Mo(CO)₄(C₇H₅NO)₂. Zers.pkt. 132°. (Gef.: C, 48.48; H, 2.42; Mo, 22.15; N, 6.23. Ber.: C, 48.44; H, 2.24; Mo, 21.50; N, 6.27%.)

$Mo(CO)_4(C_7H_5NS)_2$. Zers.pkt. 163°. (Gef.: C, 45.34; H, 2.20; Mo, 20.39; N, 5.71. Ber.: C, 45.18; H, 2.09; Mo, 20.06; N, 5.85%.)

$Mo(CO)_4(C_7H_5NSe)_2$. Zers.pkt. 141°. (Gef.: C, 37.93; H, 1.68; Mo, 15.59; N, 5.19. Ber.: C, 37.78; H, 1.75; Mo, 16.77; N, 4.89%.)

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Der eine von uns (J. Wieczorek) dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Stipendiums für Lehramtskandidaten.

LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER UND K. ÖFELE, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 2395.
- 2 K. JOSHI UND P. L. PAUSON, *Proc. Chem. Soc.*, (1962) 326.
- 3 S. TROFIMENKO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5410.
- 4 J. DEBERTIZ UND H. NÖTH, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 2541.
- 5 R. B. KING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1922.
- 6 F. SEEL UND V. SPERBER, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 38, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 70, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 405; F. SEEL UND J. RODRIAN, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 479.
- 7 A. H. NORBURY UND A. I. P. SINHA, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 24 (1970) 69 und dort zit. Lit.; M. J. M. CAMPBELL, D. W. CARD, R. GRZESKOWIAK UND M. GOLDSTEIN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32 (1970) 3843.
- 8 W. BECK, W. P. FEHLHAMMER, H. BOCK UND M. BAUDER, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3637.
- 9 W. BECK UND W. P. FEHLHAMMER, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 169.
- 10 W. STROHMEIER UND F. J. MÜLLER, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3608.
- 11 Vgl. z.B. R. B. KING, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 936.
- 12 R. BRAMLEY, B. N. FIGGIS UND R. S. NYHOLM, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 861.
- 13 O. W. HOWARTH, R. E. RICHARDS UND L. M. VENANZI, *J. Chem. Soc.*, (1964) 3335.
- 14 J. HINZE, M. A. WHITEHEAD UND H. H. JAFFÉ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 148.
- 15 J. REEDUK, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 88 (1969) 1451 und dort zit. Lit.
- 16 H. KELLER, *Grundlagen und Fortschritte der NMR-Spektroskopie*, Bd. 2, Springer, 1970.
- 17 ERMANO BARNI, GAETANO DI MODICA UND ALBERTO GASCO, *J. Heterocycl. Chem.*, 4 (1967) 139.