

BINDUNGSISOMERIE BEI BENZAZOL-CARBONYL-KOMPLEXEN VON CHROM(0), MOLYBDÄN(0) UND WOLFRAM(0). II*

J. CHR. WEIS und W. BECK

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 8. Mai 1972)

SUMMARY

The preparations and ^{14}N -, ^1H -NMR and IR spectra of pentacarbonyl complexes of chromium(0), molybdenum(0) and tungsten(0) with isothiazole, 1,2-benzisoxazole and 2-methylbenzoxazoles, -thiazoles and -selenazoles are reported. Linkage isomers with metal-nitrogen and metal-chalcogen bonding have been observed in solution for some of these compounds.

ZUSAMMENFASSUNG

Darstellung, ^{14}N -, ^1H -NMR- und IR-Spektren von Pentacarbonylkomplexen von Chrom(0), Molybdän(0) und Wolfram(0) mit Isothiazol, 1,2-Benzisoxazol und 2-Methylbenzoxazolen, -thiazolen und -selenazolen werden beschrieben. Für eine Reihe dieser Verbindungen lassen sich in Lösung Bindungsisomere mit Metall-Stickstoff bzw. Metall-Chalkogen Koordination nachweisen.

EINLEITUNG

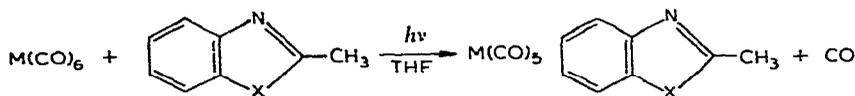
In unserer ersten Mitteilung¹ berichteten wir über 2-H-Benzazol-pentacarbonyl- und -tetracarbonylkomplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram, $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ und $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ (L = Benzimidazol, Benzoxazol, Benzthiazol und Benzselenazol). Einige dieser Komplexe wurden inzwischen auch von Garnovskii *et al.* beschrieben². Die potentiell ambivalenten Heterocyclen sind hierbei stets über Stickstoff an das Metall gebunden. In Fortführung dieser Untersuchungen interessierte vor allem die Frage, ob mit Azolderivaten (2-Methylbenzoxazol, 2-Methylbenzthiazol, 2-Methylbenzselenazol, 1,2-Benzisoxazol und Isothiazol) bindungsisomere Komplexe nachgewiesen werden können.

DARSTELLUNG

2-Methyl-Benzazolpentacarbonylverbindungen sind durch direkte photo-

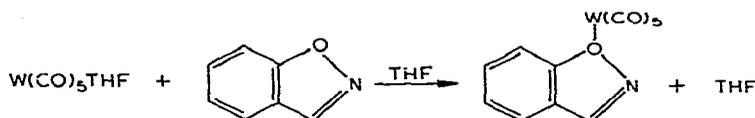
* Für I. Mitteilung siehe Ref. 1.

chemische Umsetzung der Hexacarbonyle mit den Heterocyclen in Molverhältnis 1/1 zugänglich:



(M = Cr, W und X = O, S, Se; M = Mo und X = O)

Nach dieser Methode wurde auch Isothiazolpentacarbonylmolybdän, $Mo(CO)_5(C_3H_3NS)$ aus $Mo(CO)_6$ und Isothiazol erhalten. Da sich 1,2-Benzisoxazol beim Belichten mit UV-Licht (Hg-Hochdrucklampe) teilweise in die Isomeren Salicylsäurenitril und Benzoxazol umwandelt³, wurde 1,2-Benzisoxazolpentacarbonylwolfram aus dem THF-Komplex nach Strohmeier und Müller⁴ dargestellt. Ebenso wurden auch die Isothiazolpentacarbonylkomplexe von Chrom(0) und Wolfram(0) gewonnen.



(M = Cr, W)

Alle dargestellten Verbindungen sind thermisch und im festen Zustand auch an der Luft längere Zeit sehr stabil. 2-Methylbenzselenazolpentacarbonylchrom und Benzisoxazolpentacarbonylwolfram sind schwach lichtempfindlich.

¹⁴N- UND ¹H-NMR-SPEKTREN

Nach Untersuchungen im langwelligen IR von Duff und Hughes⁵ ist 2-Methylbenzoxazol in den Metallkomplexen CoX_2L_2 und ZnX_2L_2 (X = Halogen; L = 2-Methyl-Benzoxazol) über den Sauerstoff an das Metall gebunden. ¹⁴N-Kernresonanzmessungen an 2-Methyl-Benzoxazolpentacarbonylkomplexen zeigen jedoch, dass in diesen Metall(0)-Verbindungen das Stickstoffatom an das Metall koordiniert. Das ¹⁴N-Signal wird bei höheren Feldstärken im Vergleich zum freien Liganden gefunden (vgl. Tabelle 1), was auf Metall-Stickstoff-σ-Bindung hinweist^{6,7,1}. In Übereinstimmung mit dem Konzept von Pearson⁸ bzw. Ahrlund *et al.*⁹ findet man für den 2-Methylbenzoxazol-Liganden Metall-Sauerstoff-Koordination mit zweiwertigen Metallen ("class a"), während Metall-Stickstoffbindung mit dem Pentacarbonylmetall(0)-Rest ("class b metal") auftritt.

Demgegenüber ist das ¹⁴N-Signal von 2-Methyl-Benzselenazolpentacarbonylchrom geringfügig nach tieferem Feld gegenüber dem freien Liganden verschoben

TABELLE 1

¹⁴N-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (ppm) VON 2-METHYL-BENZAZOL- UND ISOTHIAZOL-PENTACARBONYLKOMPLEXEN IN ACETON (BEZOGEN AUF DAS SIGNAL EINER WÄSSRIGEN NaNO₃-LÖSUNG ALS EXTERNEN STANDARD)

| Verbindung | $\delta(\text{NO}_3)$ | $\delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{freier Ligand})$ | Bindungstyp |
|---|-----------------------|---|-------------|
| 2-Methylbenzoxazol (C ₈ H ₇ NO) | +135 | | |
| Cr(CO) ₅ (C ₈ H ₇ NO) | +207 | +72 | Cr-N (I) |
| Mo(CO) ₅ (C ₈ H ₇ NO) | +203 | +68 | Mo-N (II) |
| W(CO) ₅ (C ₈ H ₇ NO) | +210 | +75 | W-N (III) |
| 2-Methylbenzthiazol (C ₈ H ₇ SN) | +64 | | |
| Cr(CO) ₅ (C ₈ H ₇ SN) | +55 | -9 | Cr-S (IVa) |
| | +162 | +98 | Cr-N (IVb) |
| 2-Methylbenzselenazol (C ₈ H ₇ SeN) | +59 | | |
| Cr(CO) ₅ (C ₈ H ₇ SeN) | +49 | -10 | Cr-Se (VI) |
| W(CO) ₅ (C ₈ H ₇ SeN) | +45 | -14 | W-Se (VIIa) |
| | +180 | +121 | W-N (VIIb) |
| 1,2-Benzisoxazol (C ₇ H ₅ NO) | -2 | | |
| W(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NO) | -5 | -3 | W-O (VIII) |
| Isothiazol (C ₃ H ₃ SN) | +80 | | |
| Cr(CO) ₅ (C ₃ H ₃ SN) | +145 | +65 | Cr-N (IX) |
| W(CO) ₅ (C ₃ H ₃ SN) | +167 | +87 | W-N (X) |
| Mo(CO) ₅ (C ₃ H ₃ SN) | +148 | +68 | Mo-N (XIa) |
| | +87 | +7 | Mo-S (XIb) |

(vgl. Tabelle 1); hier liegt demnach eine Metall-Selen-Bindung vor, wie sie z.B. bei dem 2,5-Diselenohexantetracarbonylchrom auftritt¹⁰. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs wird in diesem Fall nicht zur Metall-Ligand-Bindung herangezogen. Elektronen aus Metall-*d*-Zuständen können jedoch in einer Metall-Ligand- π -Rückbindung mit antibindenden Orbitalen des Ligandstickstoffs in Wechselwirkung treten. Die daraus resultierende Erhöhung der negativen Ladung am Stickstoff führt zu einer Verschiebung nach niedrigerer Feldstärke⁶. Es ist zu erwarten, dass die Verschiebung nach niedrigerer Feldstärke dem Betrag nach klein ist, da CO gegenüber Benzazolen ein wesentlich stärkerer π -Akzeptor ist.

Zwei ¹⁴N-Signale werden jeweils beim 2-Methylbenzthiazolpentacarbonylchrom und beim 2-Methylbenzselenazolpentacarbonylwolfram beobachtet; die Koordinationsverschiebungen (vgl. Tabelle 1) lassen auf die Bindungsisomeren mit Metall-N bzw. Metall-Chalkogen-Bindung schließen. Der induktive Effekt des Substituenten am C²-Atom der Benzazole ist offenbar entscheidend für die Art der Koordination dieser Liganden an das Metall(0); mit den 2-H-benzazolen wurde stets nur N-Koordination¹ beobachtet, während mit den 2-Methylderivaten (+*I*-Effekt der Methylgruppe) Bindungsisomere auftreten*. Orientierende Umsetzungen von W(CO)₆ und 2-Methoxycarbonylbenzthiazol (-*I*-Effekt der COOCH₃-Gruppe) verliefen unter weitgehender Zersetzung des Metallcarbonyls; ein stabiler Komplex liess sich bisher noch nicht isolieren.

* 2-Methylbenzthiazol ist in Metall(II) Komplexen des Typs MX₂L₂ (X = Halogen; L = 2-Methylbenzthiazol) immer N-gebunden¹².

Zwei Signale werden auch im ^{14}N -NMR-Spektrum von Isothiazolpenta-carbonylmolybdän gefunden, die wir dem Mo-N- bzw. Mo-S-gebundenen Isothiazolliganden zuschreiben. Dagegen lässt sich im ^{14}N -NMR-Spektrum der entsprechenden Chrom- und Wolframverbindungen nur die N-gebundene Form nachweisen (vgl. Tabelle 1).

Überraschenderweise zeigt die Lage des ^{14}N -Signals des 1,2-Benzisoxazol-komplexes $\text{W}(\text{CO})_5(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO})$ Metall-Sauerstoff-Bindung an.

Diese Zuordnungen werden durch die ^1H -NMR-Spektren gestützt. Wie erwartet, treten bei den 2-Methylbenzthia- und selenazolkomplexen (IV), (V) und (VII) jeweils 2 CH_3 -Singulets der Bindungsisomeren auf, wobei das Protonensignal bei höherem Feld dem über das Chalkogenatom an das Metall gebundenen Heterocyclus zuzuordnen ist (vgl. Tabelle 2). Die Absorption bei niedrigerem Feld ist den

TABELLE 2

^1H -CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (ppm) DER METHYLGRUPPE VON 2-METHYLBENZAZOL-PENTACARBONYLKOMPLEXEN (MIT TMS ALS INTERNEM STANDARD)

| Verbindung | $\delta(\text{TMS})$ | $\delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{freier Ligand})$ | Bindungstyp | Lösungs-mittel |
|--|----------------------|---|-------------|--------------------------|
| 2-Methylbenzoxazol ($\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$) | -2.55 | | | Aceton |
| $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_8\text{H}_7\text{NO})$ | -2.97 | -0.42 | Cr-N (I) | Aceton- d_6 |
| $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{C}_8\text{H}_7\text{NO})$ | -2.97 | -0.42 | Mo-N (II) | Aceton- d_6 |
| $\text{W}(\text{CO})_5(\text{C}_8\text{H}_7\text{NO})$ | -3.03 | -0.48 | W-N (III) | Aceton- d_6 |
| 2-Methylbenzoxazolium ⁺ (Ref. 11) | -3.15 | | | CF_3COOH |
| 2-Methylbenzthiazol ($\text{C}_8\text{H}_7\text{NS}$) | -2.68 | | | Aceton |
| $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_8\text{H}_7\text{NS})$ | -2.80 | -0.12 | Cr-S (IVa) | Aceton- d_6 |
| | -3.21 | -0.53 | Cr-N (IVb) | Aceton- d_6 |
| $\text{W}(\text{CO})_5(\text{C}_8\text{H}_7\text{NS})$ | -2.80 | -0.12 | W-S (Va) | Aceton- d_6 |
| | -3.22 | -0.54 | W-N (Vb) | Aceton- d_6 |
| 2-Methylbenzthiazolium ⁺ (Ref. 11) | -3.25 | | | CF_3COOH |
| 2-Methylbenzselenazol ($\text{C}_8\text{H}_7\text{NSe}$) | -2.71 | | | Aceton |
| $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_8\text{H}_7\text{NSe})$ | -2.82 | -0.11 | Cr-Se (VI) | Aceton- d_6 |
| $\text{W}(\text{CO})_5(\text{C}_8\text{H}_7\text{NSe})$ | -2.83 | -0.12 | W-Se (VIIa) | Aceton- d_6 |
| | -3.28 | -0.57 | W-N (VIIb) | Aceton- d_6 |
| 2-Methylbenzselenazolium ⁺ (Ref. 11) | -3.27 | | | CF_3COOH |

Komplexen mit Metall-N-Bindung zuzuschreiben; die N-protonierten 2-Methylbenzazolium Kationen zeigen nämlich nahezu die gleichen chemischen Verschiebungen für die 2-Methylgruppe¹¹. Aus den Intensitäten der beiden Singulets lässt sich das Isomerenverhältnis abschätzen: $\text{IVa}/\text{IVb} = 1/1$; $\text{Va} \ll \text{Vb}$; $\text{VIIa}/\text{VIIb} = 1/1$. Bei VI verschwindet ein zweites ^1H -Signal geringer Intensität bei -3.27 ppm nach kurzem Stehenlassen der Lösung bei Raumtemperatur. Offenbar findet Isomerisierung $\text{Cr-N} \rightarrow \text{Cr-Se}$ -Bindung statt.

Die ^1H -NMR-Spektren der Isothiazolkomplexe von Chrom und Wolfram zeigen wie erwartet für das 3H und 5H je ein Doublett, für das 4H vier Linien (zwei Doubletts) und unterscheiden sich vom freien Liganden nur in der Lage der 3H- und 5H-Signale (vgl. Tabelle 3). Das Protonenspektrum von Isothiazolpenta-carbonylmolybdän lässt sich als Überlagerung von N- und S-gebundenen Isothiazol-Liganden interpretieren (vgl. Tabelle 3).

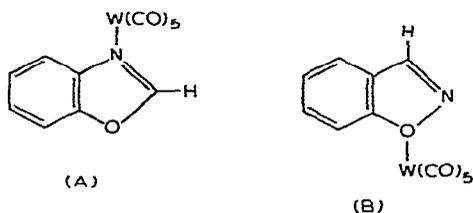
TABELLE 3

¹H-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (ppm) VON ISOTHIAZOL-PENTACARBONYLKOMPLEXEN (IN HEXADEUTEROACETON MIT TMS ALS INTERNEM STANDARD)

| Verbindung | 3H | 4H | 5H |
|---|--|--------------------|--------------------|
| Isothiazol (C ₃ H ₃ SN) | -8.60 ^a | -7.34 ^c | -8.92 ^b |
| Cr(CO) ₅ (C ₃ H ₃ SN) | -8.62 ^b | -7.36 ^c | -9.08 ^b |
| W(CO) ₅ (C ₃ H ₃ SN) | -8.88 ^b | -7.36 ^c | -9.15 ^b |
| Mo(CO) ₅ (C ₃ H ₃ SN) ^f | -8.60 ^b -8.78 ^b | -7.43 ^c | -9.12 ^d |

^a Breites Singulett. ^b Doublett. ^c Zwei sich überlappende Doubletts. ^d Pseudotriplett (entstanden aus Überlagerung zweier Doubletts). ^e Multiplett (7 Linien entstanden aus Überlagerung zweier Doppel-doubletts). ^f Die Flächenintegrale des Pseudotriplets, der beiden Doubletts und des Multipletts verhalten sich wie 1/1/1.

Im freien 1,2-Benzisoxazol erscheint das Proton am C³-Atom, das dem Stickstoffatom benachbart ist, als Singulett bei -9.02 ppm, im 1,2-Benzisoxazolpentacarbonylwolfram bei -9.71 ppm (in Aceton mit TMS als internem Standard aufgenommen). Die Koordinationsverschiebung um 0.69 ppm nach tieferem Feld ist damit merklich geringer als die des 2H-Prottons im Benzoxazolpentacarbonylwolfram (-0.95 ppm)¹. Dies könnte damit erklärt werden, dass sich der elektronenziehende induktive Effekt, der durch die Metall-Ligandatombindung auf die Elektronen des quasiaromatischen Systems ausgeübt wird, auf das weiter entfernt liegende Proton (in B im Vergleich zu A) weniger stark auswirkt.



IR-SPEKTREN

Die IR-Spektren der 1,2-Benzisoxazol-, Isothiazol- und Benzazol-pentacarbonylkomplexe zeigen entsprechend ihrer C_{4v}-Symmetrie drei ν(CO)-Banden (vgl. Tabelle 4). Im Bereich von 1974–1980 cm⁻¹ tritt ferner eine Bande geringer Intensität (häufig auch als Schulter) auf, die wir der an sich IR-verbotenen B₁-Schwingung der äquatorialen CO-Gruppen zuordnen. Das Auftreten von Bindungsisomeren ist aus den ν(CO)-Banden nicht ersichtlich. Es wird keine Aufspaltung der ν(CO)-Banden beobachtet, d.h. das Donor-Akzeptorvermögen der N- und Chalkogengebundenen Liganden muss sehr ähnlich sein.

VERSUCHE

Sämtliche Versuche wurden in Stickstoffatmosphäre unter Luft- und Feuchtig-

TABELLE 4

$\nu(\text{CO})$ -ABSORPTIONEN VON ISOTHIAZOL-, 1,2-BENZISOXAZOL- UND 2-METHYLBENZAZOL-PENTACARBONYLKOMPLEXEN (cm^{-1}) (IN ACETON)

| Verbindung | $A_1^{(2)}(s)$ | E (sst) | $A_1^{(1)}(m-st)^a$ |
|--|----------------|-----------|---------------------|
| $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_8\text{H}_7\text{NO})$ | 2069 | 1934 | 1895 |
| $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{C}_8\text{H}_7\text{NO})$ | 2074 | 1936 | 1897 |
| $\text{W}(\text{CO})_5(\text{C}_8\text{H}_7\text{NO})$ | 2073 | 1929 | 1895 |
| $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_8\text{H}_7\text{NS})$ | 2073 | 1938 | 1887 |
| $\text{W}(\text{CO})_5(\text{C}_8\text{H}_7\text{NS})$ | 2071 | 1929 | 1894 |
| $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_8\text{H}_7\text{NSe})$ | 2073 | 1939 | 1887 |
| $\text{W}(\text{CO})_5(\text{C}_8\text{H}_7\text{NSe})$ | 2071 | 1930 | 1886 |
| $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS})$ | 2071 | 1937 | 1898 |
| $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS})$ | 2076 | 1940 | 1898 |
| $\text{W}(\text{CO})_5(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS})$ | 2073 | 1931 | 1896 |
| $\text{W}(\text{CO})_5(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO})^b$ | 2076 | 1938 | 1901 |

^a s, schwach; m, mittel; st, stark; sst, sehr stark. ^b $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO} = 1,2\text{-Benzisoxazol}$.

keitsausschluss durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt.

Die Molekulargewichte wurden osmometrisch in Chloroform oder Aceton bestimmt. Die Zersetzungspunkte sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer Model 325 registriert. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Varian A-60 Gerät, die $^{14}\text{N-NMR}$ -Spektren mit einem Varian HA-100-Gerät unter Verwendung von 8 mm Probenröhrchen aufgenommen.

(I) 2-Methylbenzoxazolpentacarbonylchrom, $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{NO}_6\text{Cr}$

1.1 g (5 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 665 mg (5 mMol) 2-Methylbenzoxazol werden in 100 ml THF bis zur Abspaltung von 5 mMol CO mit einem Hg-Hochdruckbrenner TQ 150 (Fa. Heraeus Hanau) bestrahlt. Das Bestrahlungsgefäß wird dabei mit Wasser gekühlt. Nach beendeter CO-Abspaltung wird die Lösung bei $40^\circ/15$ mmHg bis zur Trockne eingengt. Der gelbgrüne Rückstand wird in n-Pentan suspendiert, abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet. Grüngelbe Kristalle vom Zers. P. 127° (Gef.: C, 48.52; H, 2.28; N, 4.20; Mol-Gew., 306. $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{NO}_6\text{Cr}$ ber.: C, 48.02; H, 2.15; N, 4.31%; Mol-Gew., 325).

(II) 2-Methylbenzoxazolpentacarbonylmolybdän, $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{NO}_6\text{Mo}$

Analog der Darstellung der entsprechenden Chromverbindung jedoch mit einem geringen Überschuss an Ligand. Blassgelbe Kristalle vom Zers. P. $110\text{--}111^\circ$ (Gef.: C, 41.17; H, 1.80; N, 3.73; Mol-Gew., 321. $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{NO}_6\text{Mo}$ ber.: C, 42.30; H, 1.90; N, 3.79%; Mol-Gew., 369).

(III) 2-Methylbenzoxazolpentacarbonylwolfram, $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{NO}_6\text{W}$

Analog (I). Grüngelbe Kristalle vom Zers. P. $133\text{--}134^\circ$. (Gef.: C, 33.92; H, 1.50; N, 3.06; W, 40.13; Mol-Gew., 445. $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{NO}_6\text{W}$ ber.: C, 34.13, H, 1.53; N, 3.06; W, 40.24%; Mol-Gew., 457).

(IV) 2-Methylbenzthiazolpentacarbonylchrom, $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{NO}_5\text{CrS}$

Analog (V). Die Reaktion kommt jedoch nach der Abspaltung von ca. 3 mMol

CO zum Stillstand. Der grüngelbe Komplex wird am Hochvakuum bei 35° 12 h getrocknet. Zers. ab 115° (Gef.: C, 45.37; H, 2.12; N, 4.04; Mol-Gew., 291. $C_{13}H_7NO_5CrS$ ber.: C, 45.76; H, 2.05; N, 4.10%; Mol-Gew., 341).

(V) 2-Methylbenzthiazolpentacarbonylwolfram, $C_{13}H_7NO_5WS$

1.75 g (5 mMol) $W(CO)_6$ und 746 mg (5 mMol) 2-Methylbenzthiazol werden in 100 ml THF bis zur Abspaltung von 5 mMol CO bestrahlt. Beim Einengen der Reaktionslösung fällt der gelbe Komplex vom Zers. P. 154° analysenrein aus. Nach dem Abfiltrieren wird am Hochvakuum getrocknet. (Gef.: C, 33.10; H, 1.45; N, 2.89; W, 38.74; Mol-Gew., 433. $C_{13}H_7NO_5WS$ ber.: C, 33.00; H, 1.48; N, 2.96; W, 38.88%; Mol-Gew., 473).

(VI) 2-Methylbenzselenazolpentacarbonylchrom, $C_{13}H_7NO_5SeCr$

Analog (V). Ebenso wie in IV kommt die Reaktion nach der Abspaltung von ca. 3 mMol CO zum Stillstand. Der grüngelbe Komplex wird 48 h am Hochvakuum getrocknet. Zers. ab 110°. (Gef.: C, 40.74; H, 2.07; N, 3.78; Mol-Gew. 369. $C_{13}H_7NO_5SeCr$ ber.: C, 40.23; H, 1.80; N, 3.61%; Mol-Gew., 388).

(VII) 2-Methylbenzselenazolpentacarbonylwolfram, $C_{13}H_7NO_5SeW$

1.75 g (5 mMol) $W(CO)_6$ und 981 mg (5 mMol) 2-Methylbenzselenazol werden in 100 ml THF bis zur Abspaltung von 5 mMol CO bestrahlt. Die hellgelbe Lösung wird dann bei 40°/15 mmHg weitgehend eingengt. Durch Zusatz von hochsiedendem Petroläther werden die gelben Kristalle vom Zers. P. 168° ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren wird die Verbindung am Hochvakuum bei 70° getrocknet. (Gef.: C, 29.94; H, 1.35; N, 2.64; W, 34.76; Mol-Gew., 494. $C_{13}H_7NO_5SeW$ ber.: C, 30.02; H, 1.34; N, 2.69; W, 35.37%; Mol-Gew., 520).

(VIII) Benzisoxazolpentacarbonylwolfram, $C_{12}H_5NO_6W$

1.75 g (5 mMol) $W(CO)_6$ werden in 100 ml THF bis zur Abspaltung von 5 mMol CO bestrahlt. Nach dem Abschalten der Quecksilberlampe werden 595 mg (5 mMol) Benzisoxazol zugegeben und die Reaktionslösung 1 h gerührt. Die Farbe der Reaktionslösung wechselt dabei von gelb nach dunkelbraun. Nun wird das Lösungsmittel bei 40°/15 mmHg bis zur Trockne abgezogen, Äther zugesetzt und von dunkelbraunen Zersetzungsprodukten abfiltriert. Das Filtrat wird eingengt, bis gelbe Kristalle ausfallen. Diese werden abfiltriert und 12 h am Hochvakuum getrocknet. (Gef.: C, 32.82; H, 1.41; N, 3.25; Mol-Gew. 426. $C_{12}H_5NO_6W$ ber.: C, 32.53; H, 1.13; N, 3.16%; Mol-Gew., 443).

(IX) Isothiazolpentacarbonylchrom, $C_8H_3NO_5CrS$

Analog (X). Die gelben Kristalle von Zers. P. 85° werden ca. 5 h bei 35° am Hochvakuum getrocknet. (Gef.: C, 34.89; H, 1.07; N, 4.82; Mol-Gew., 277. $C_8H_3NO_5SW$ ber.: C, 34.66; H, 1.08; N, 5.05%; Mol-Gew. 277).

(X) Isothiazolpentacarbonylwolfram, $C_8H_3NO_5SW$

1.75 g (5 mMol) $W(CO)_6$ werden in 100 ml THF bis zur Abspaltung von 5 mMol CO bestrahlt. Zur Reaktionslösung werden 5 mMol (425 mg) Isothiazol gegeben, dann rührt man 2 h. Anschliessend wird die Lösung bei 40°/15 mmHg eingengt bis

zum Auftreten eines Niederschlags. Die gelben Kristalle von Zers. P. 93° werden abfiltriert und am Hochvakuum ca. 5 h getrocknet. (Gef.: C, 23.30; H, 0.73; N, 3.30; Mol-Gew., 393. $C_8H_3NO_5SW$ ber.: C, 23.47; H, 0.73; N, 3.42%; Mol-Gew., 409).

(XI) *Isothiazolpentacarbonylmolybdän* $C_8H_3NO_5MoS$

1.31 g (5 mMol) $Mo(CO)_6$ und 425 mg (5 mMol) Isothiazol werden in 100 ml THF bestrahlt. Nach beendeter CO-Abspaltung wird das Lösungsmittel bei 40°/15 mmHg abgezogen und der ockerfarbene Komplex 8 h am Hochvakuum bei 35° getrocknet. (Gef.: C, 29.96; H, 1.14; N, 4.14; Mol-Gew., 344. $C_8H_3NO_5MoS$ ber.: C, 29.90; H, 0.93; N, 4.36%; Mol-Gew., 321).

DANK

Herrn Dr. W. Becker danken wir für die Aufnahme und Auswertung der ^{14}N -Kernresonanzspektren, Herrn J. Wiczorek für präparative Mitarbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung unserer Arbeiten zu grossem Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 W. Beck, J. Chr. Weis und J. Wiczorek, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) 89.
- 2 A. D. Garnovskii, N. E. Kolobova, I. B. Zlotina, G. K. Mitina, K. N. Anisimov und O. A. Osipov, *Abstr. 5th Int. Conf. Organometal. Chem., Moscow, August 1971*, S. 293.
- 3 H. Goeth und H. Schmid, *Chimia*, 20 (5) (1966) 148.
- 4 W. Strohmeier und F. J. Müller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3608.
- 5 E. J. Duff und M. N. Hughes, *J. Chem. Soc., A*, (1969) 477.
- 6 R. Bramley, B. N. Figgis und R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc., A*, (1967) 861.
- 7 O. W. Howarth, R. E. Richards und L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1964) 3335.
- 8 R. G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3533.
- 9 S. Ahrland, J. Chatt und N. R. Davies, *Quart. Rev.*, 12 (1958) 265.
- 10 E. W. Abel und G. V. Hutson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 3333.
- 11 E. Barni, G. Di Modica und A. Gasco, *J. Heterocycl. Chem.*, 4 (1967) 139.
- 12 E. J. Duff, M. N. Hughes und K. J. Rutt, *J. Chem. Soc., A*, (1969) 2101.

J. Organometal. Chem., 44 (1972)