

## ÜBERGANGSMETALL–METHYLEN-KOMPLEXE

### IXL\*. ÜBER METALLZENTRIERTE UMLAGERUNGSREAKTIONEN VON DIAZOALKANEN UND DIE EINFACHE SYNTHESE VON ALKYLIDENAMIDO- SOWIE ISOCYANATO-KOMPLEXEN

WOLFGANG A. HERRMANN\*, LINDA K. BELL \*\*

*Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50 (Deutschland)*

MANFRED L. ZIEGLER, HEIKE PFISTERER und CLAUDIA PAHL

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld, D-6900 Heidelberg 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 25. November 1982)

#### Summary

The dinuclear 2-diazopropane complex **1** undergoes a novel type of fragmentation upon heating in boiling toluene: irreversible nitrogen–nitrogen bond cleavage of the metal-coordinated heterocumulene with subsequent rearrangement of the intermediate nitrido(carbonyl)metal species yields a terminal isocyanato ligand while the remaining 2-propylidene amido fragment symmetrically bridges the metal–metal double bond ( $d(\text{Mo–Mo})$  274.5(2) pm) of the reaction product **2**. This unexpected rearrangement reaction is to be considered as a further variant of the “Hieber base reaction”. A chemical test of the multiple bond character of the molybdenum–molybdenum bond present in compound **2** was provided by the reversible addition of carbon monoxide which reaction yields compound **3**. Insertion of a nitrido metal moiety into a methylene bridge was observed, for the first time, in the case of the methodologically related rearrangement process of the diazomethane derivative **4**; the resulting dinuclear bis(methylene amido) derivative **5** was again characterized by means of X-ray diffraction techniques.

#### Zusammenfassung

Die thermische Belastung des zweikernigen 2-Diazopropan-Komplexes **1** (siedendes Toluol) verursacht eine neuartige irreversible Fragmentierung des metall-

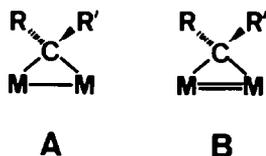
\* XXXVIII. Mitteilung: siehe Ref. 1.

\*\* Stipendiat der Royal Society London (1982/83).

fixierten Heterokumulens an der Stickstoff–Stickstoff-Bindung mit nachfolgender Umlagerung des intermediär erzeugten Nitrido(carbonyl)metall-Fragments zu einem terminalen Isocyanato-Liganden, während das Propyliden(2)-amido-Bruchstück die Metall–Metall-Doppelbindung ( $d(\text{Mo}–\text{Mo})$  274.5(2) pm) im Reaktionsprodukt **2** symmetrisch überbrückt. Diese unerwartete Umlagerungsreaktion ist als weitere Variante der Hieberschen Basenreaktion aufzufassen. Der chemische Nachweis für den Mehrfachbindungscharakter der im Komplex **2** vorliegenden Molybdän–Molybdän-Bindung wurden mit der reversiblen, das Additionsprodukt **3** ergebenden Anlagerung von Kohlenmonoxid geführt. Am Beispiel der methodisch verwandten Umlagerungsreaktion des Diazomethan-Derivats **4** konnte erstmals die Insertion einer Nitridometall-Funktion in eine Methylen-Brücke beobachtet und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des resultierenden Bis(methylenamido)-Komplexes **5** auch strukturchemisch erfasst werden.

### Einleitung und Problemstellung

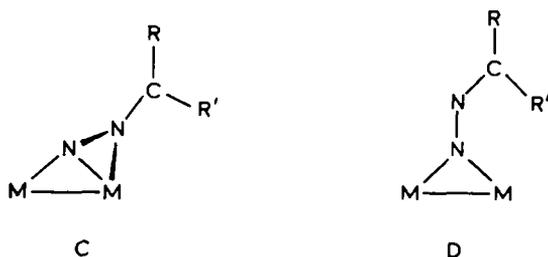
Die anhand zahlreicher Beispiele nachgewiesene besondere Reaktivität von Metall–Metall-Doppelbindungen gegenüber aliphatischen Diazoalkanen führt auf eine einfache und übersichtliche Weise zu zweikernigen Komplexverbindungen, die strukturchemisch durch Alkyliden-Brücken ausgewiesen sind [2]. Dieses Reaktionsprinzip ist angesichts der leichten Zugänglichkeit einer grossen Vielfalt von Diazo-Vorstufen [3] für den planmässigen Aufbau von Dimetallacyclopropanen besonders wertvoll und verkörpert derzeit das leistungsfähigste Syntheseverfahren für die Verbindungsklasse A. Obwohl diese Methode im Falle instabiler Diazoalkane zunächst zu versagen schien, so bietet die kürzlich erfolgreich erprobte Hydrazon-Variante [2c,4] jetzt einen besonders ökonomischen Zugang zu anderweitig nicht



zugänglichen Derivaten, unter denen sich auch jene mit alicyclischen sowie ungesättigten Alkyliden-Brücken befinden [5]. Nachdem die Diazoalkan-Methode darüber hinaus auch dem Problem der mehrfachen Alkylidenierung von Metall–Metall-Doppelbindungen standgehalten hatte [6], stellte sich nunmehr die Frage, ob Metall–Metall-Dreifachbindungen für die analoge Synthese von Dimetallacyclopropanen B geeignet sind.

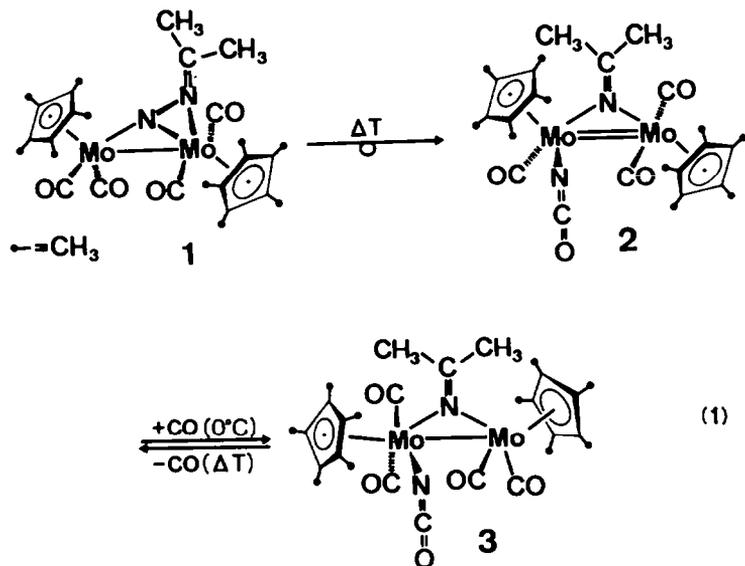
Erste Schwierigkeiten auf dem Weg zu diesem Ziel waren einerseits bei der wiederholt beobachteten Inkorporierung der Alkyliden-Substituenten in die Komplexierung der von den Stickstoff-Bausteinen der Diazoalkan-Vorstufen abgelösten Carben-Fragmente sichtbar geworden [7], was die Bildung beständiger Konstitutionsisomere und/oder Folgeprodukte mit Metall–Metall-Einfachbindungen zur Folge hatte; offensichtliche Ursache für dieses Verhalten ist die hohe Bereitschaft der intermediär wohl auftretenden Alkyliden-verbrückten Metall–Metall-Doppelbindungen zur konsekutiven Fixierung weiterer brückenbildender

Liganden (z.B.  $C_6H_5$  [7a]) unter gleichzeitiger Erniedrigung der Metall–Metall-Bindungsordnung. Noch grössere Probleme aber wirft die in letzter Zeit immer deutlicher werdende Beständigkeit der Primäraddukte auf, die bei der Umsetzung von Diazoalkanen mit Metall–Metall-Dreifachbindungen in meist quantitativen Ausbeuten entstehen [8–11]. Ausgehend vom Zweikernkomplex Bis[dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)molybdän](*Mo–Mo*) und seinem Pentamethylcyclopentadienyl-Derivat  $[(\eta^5-C_5Me_5)Mo(CO)_2]_2$  konnten bisher die Konstitutionsisomere C und D zugänglich gemacht und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen auch strukturell detailliert erfasst werden. Da die hydrazonartige Geometrie D ( $R, R' = C_6H_5$ ) bei thermischer Belastung unter  $N_2$ -Eliminierung überraschend der Struktur eines  $\mu, \eta^3$ -Alkylden-Komplexes gewichen war [7a], galt unser Interesse den Folgereaktionen des Verbindungstyps C [9], wobei insbesondere geprüft werden musste, ob solche Verbindungen grundsätzlich den Charakter isolierbarer Zwischenstufen bei der Synthese entsprechender Dimetallacyclopropane (A) und -propene (B) besitzen. Mit der vorliegenden Arbeit zeigen wir, dass diese Vorstellung nicht zutrifft. Andererseits wird deutlich, dass  $\mu(\eta^1 : \eta^2)$ -Diazoalkan-Komplexe C über eine bisher unbekannte intramolekulare Isomerisierungsreaktion die Möglichkeit zur Synthese von anderweitig nicht zugänglichen Alkyldenamido(isocyanato)-Komplexen eröffnen.



### Spaltung und Umlagerung des komplexierten Diazoalkans

Um die Konstitution der in Aussicht stehenden Folgeprodukte auf möglichst einfache Weise ermitteln und gleichzeitig das Schicksal einer komplexgebundenen Diazoalkan-Einheit verfolgen zu können, haben wir den röntgenstrukturanalytisch bereits charakterisierten  $\mu(\eta^1 : \eta^2)$ -Diazopropan(2)-Komplex **1** gewählt [9] und diesen thermisch belastet. Gemäss Gleichung 1 liefert diese Testverbindung in siedendem Toluol neben dem zu erwartenden Spaltprodukt  $[(\eta^5-C_5Me_5)Mo(CO)_2]_2$  (vgl. Experimenteller Teil) den luftempfindlichen, tiefblau gefärbten, bis ca.  $190^\circ C$  beständigen Zweikernkomplex **2** in 49% Ausbeute. Die Totalanalyse des durch Säulenchromatographie gereinigten Produkts zeigte überraschend, dass trotz der drastischen Reaktionsbedingungen eine  $N_2$ -Eliminierung nicht erfolgt ist. Erste Hinweise auf die Spaltung der ursprünglichen Diazostickstoff-Funktion erbrachten die Infrarot-Spektren: Die bei  $2212\text{ cm}^{-1}$  (KBr) auftretende intensive scharfe Bande war nur als Valenzschwingung einer Isocyanato- oder einer Cyano-Funktion [12] zu interpretieren, liess aber die Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten offen [13]. Erst die Felddesorptions-Massenspektren (Toluol) ergaben zuverlässig die Bruttoformel  $C_{27}H_{36}Mo_2N_2O_4$ , wiesen damit die Verbindung **2** als Konstitutionsisomer des Edukts **1** aus und favorisierten im Einklang mit den IR-Spektren gleichzeitig das



Vorliegen eines terminalen Isocyanat-Liganden. Unklar blieben aber sowohl die Konstitution als auch der Komplexierungsmodus des verbleibenden, aus dem Diazopropan(2)-Liganden stammenden  $(CH_3)_2CN$ -Bruchstücks, so dass die Durchführung einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse notwendig erschien (Fig. 1, Tab. 1–3, 7).

Die Figure 1a und 1b vermitteln einen Eindruck von der Geometrie des Umlagerungsprodukts 2. Ein hervortretendes Strukturmerkmal ist die symmetrische Propyliden(2)-amido-Brücke, die mit den beiden Metallatomen ein praktisch gleichseitiges Dreieck bildet ( $Mo(1)-N(1)$  204.6(12),  $Mo(2)-N(1)$  203.1(13) pm; Tab. 2). Wie bei entsprechenden  $\mu$ -Vinyliden-Komplexen [2b,14] sind die Ebenen des zentralen  $Mo(1)-Mo(2)-N(1)$ -Dreiecks und des Propyliden-Substituenten [C(5)-C(6)-C(7)] gegeneinander nur geringfügig verdrillt (Ebenenpaar A/K; Interplanarwinkel  $13.8^\circ$ ; Tab. 3). Der  $N(1)-C(7)$ -Abstand liegt mit 131.1(18) pm im Erwartungsbereich von Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungen und stimmt mit dem für die Vorstufe 1 gefundenen Wert (130.3(22) pm; [9]) innerhalb der Signifikanzgrenze überein [15]. Sowohl das Kohlenstoffatom C(7) als auch das metallverbrückende Stickstoffatom N(1) sind, bedingt durch die sie verknüpfende Doppelbindung, streng trigonal planar konfiguriert ( $sp^2$ -Hybridisierung; Winkelsummen  $359.9$  bzw.  $360.0^\circ$ ). Nach Ausweis der Kernresonanzspektren (Fig. 2) findet in Lösung bei Raumtemperatur eine Rotation des Propyliden(2)-Bausteins um seine Bindungsachse zum Brückenkopf-Stickstoffatom N(1) erwartungsgemäss nicht statt.

Bezogen auf die  $Mo(1)-Mo(2)-N(1)$ -Ebene sind die beiden zentrisch gebundenen, einen Interplanarwinkel von  $17.1^\circ$  einschliessenden Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden (Ebenenpaar L/M; Tab. 3) in *trans*-Stellung zueinander angeordnet. Gleiches gilt für die verbleibenden Ligandsätze (CO/CO vs. CO/NCO). Die Atomfolge des Isocyanat-Liganden bildet mit dem Metallatom  $Mo(1)$  eine nahezu lineare Anordnung ( $Mo(1)-N(2)-C(2)$   $170.1^\circ$ ,  $N(2)-C(2)-O(2)$   $177.3^\circ$ ; Tab. 2). Die für diesen Strukturbaustein zu 116.0(22) (N-C) bzw. 118.3(23) pm (C-O) gefundenen Bindungsabstände sind für Heterokumulen-Liganden dieser Art typisch [16]. Das gemeinsame Vorliegen einer Alkylidenamido-Brücke (3-Elektronen-Ligand) und einer

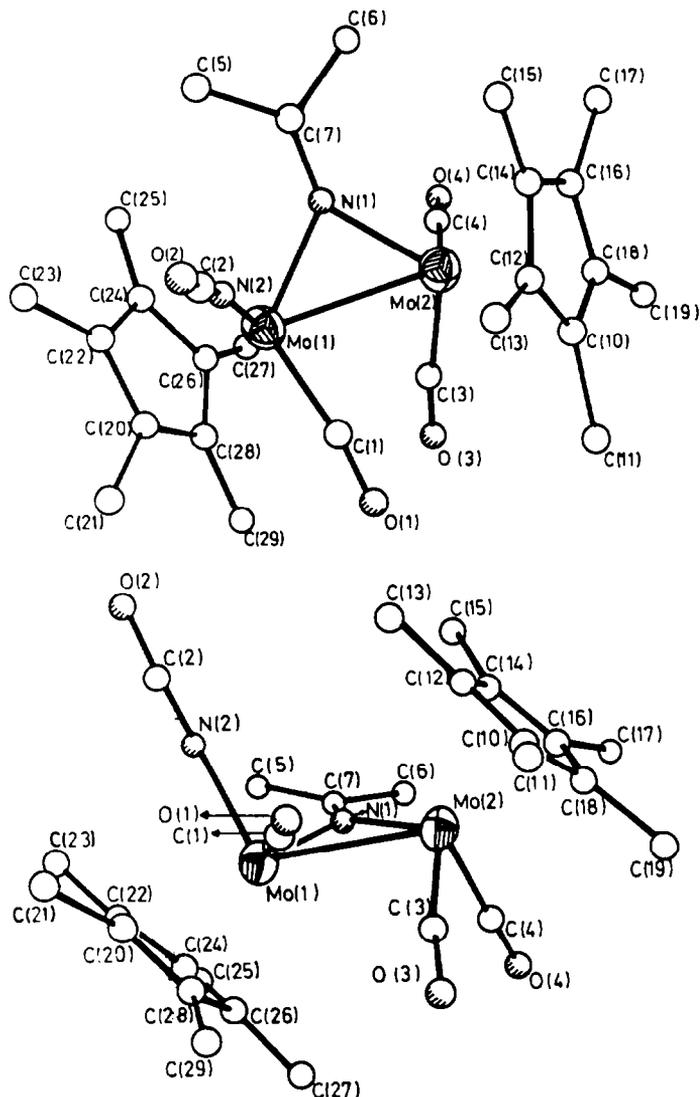


Fig. 1a. ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur von Verbindung 2. Die mithilfe des Programms H-FIX strukturchemisch festgelegten Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Vollständige Listen der thermischen Parameter sowie der Strukturparameter sind bei den Autoren (W.A. Herrmann und M.L. Ziegler) hinterlegt.

Fig. 1b. Projektion der Molekülstruktur von 2 in Richtung des Brückenliganden. Diese Darstellung verdeutlicht die gegenseitige Verdrehung der durch die Atome C(5)–C(6)–C(7) sowie Mo(1)–N(1)–Mo(2) definierten Ebenen (vgl. Tab. 3). Es wird ferner die annähernd lineare Atomsequenz der Isocyanato–Molybdän-Einheit [O(2)–C(2)–N(2)–Mo(1)] sichtbar.

terminalen Isocyanato-Funktion (1-Elektronen-Ligand) erlaubt einen internen Vergleich der Metall–Stickstoff-Abstände: Die gefundenen Werte sind so uniform [Mo(1)–N(1) 204.6(12), Mo(2)–N(1) 203.1(13), Mo(1)–N(2) 205.7(14) pm], dass auch für die Bindungen des verbrückenden Stickstoffatoms N(1) zu den beiden

(Fortsetzung s.S. 46)

TABELLE I  
 ATOMKOORDINATEN (IN BRUCHTEILEN DER ZELLKONSTANTEN) DER ZWEIKERNIGEN MOLYBDÄN-VERBINDUNG 2<sup>a</sup>

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
Mo(1)	0.3082(1)	0.4579(1)	0.2011(1)	Mo(2)	-0.1682(1)	0.0242(1)	0.2025(1)
N(1)	-0.3391(10)	0.0438(8)	0.1966(7)	C(1)	-0.1535(16)	-0.0475(12)	0.3777(11)
O(1)	-0.0686(11)	-0.0592(11)	0.4284(9)	N(2)	-0.3493(11)	0.0636(10)	0.3679(8)
C(2)	-0.3580(15)	0.1198(11)	0.4157(10)	O(2)	-0.3635(14)	0.1789(10)	0.4634(9)
C(3)	-0.1067(15)	-0.0932(12)	0.2345(13)	O(3)	-0.0598(12)	-0.1633(10)	0.2488(11)
C(4)	-0.2182(14)	-0.0309(13)	0.0873(12)	O(4)	-0.2432(13)	-0.0617(14)	0.0222(9)
C(5)	-0.5377(13)	0.1022(13)	0.1785(12)	C(6)	-0.4303(16)	0.1298(15)	0.0681(12)
C(7)	-0.4305(12)	0.0867(10)	0.1510(10)	C(10)	0.0187(13)	0.0801(11)	0.2643(11)
C(11)	0.1149(15)	0.0305(19)	0.3321(13)	C(12)	-0.0589(14)	0.1424(11)	0.2835(9)
C(13)	-0.0640(17)	0.1736(15)	0.3707(11)	C(14)	-0.1279(14)	0.1798(11)	0.2040(10)
C(15)	-0.2073(17)	0.2558(14)	0.1996(15)	C(16)	-0.0880(14)	0.1404(12)	0.1409(11)
C(17)	-0.1179(17)	0.1708(15)	0.0472(12)	C(18)	0.0021(14)	0.0762(11)	0.1753(10)
C(19)	0.0718(15)	0.0227(14)	0.1272(14)	C(20)	-0.3673(14)	-0.1405(12)	0.3863(10)
C(21)	-0.3388(20)	-0.1305(18)	0.4836(10)	C(22)	-0.4765(14)	-0.1094(11)	0.3335(10)
C(23)	-0.5673(14)	-0.0561(13)	0.3623(12)	C(24)	-0.4813(13)	-0.1353(10)	0.2485(10)
C(25)	-0.5786(15)	-0.1252(16)	0.1703(11)	C(26)	-0.3724(15)	-0.1841(11)	0.2519(10)
C(27)	-0.3518(18)	-0.2326(13)	0.1772(13)	C(28)	-0.3096(13)	-0.1893(12)	0.3380(11)
C(29)	-0.2077(15)	-0.2488(13)	0.3735(14)				

<sup>a</sup> Die Positionen der H-Atome wurden mit dem Programm H-FIX ermittelt und sind in diese Tabelle nicht aufgenommen.

TABELLE 2

BINDUNGSLÄNGEN UND BINDUNGSWINKEL DES ( $\mu$ -ISOPROPYLIDENAMIDO)ISOCYANATO-KOMPLEXES 2

## Bindungslängen (pm)

Mo(1)–Mo(2)	274.5(2)	Mo(1)–C(20)	226.8(18)
Mo(1)–N(1)	204.6(12)	Mo(1)–C(22)	242.8(18)
Mo(1)–N(2)	205.7(14)	Mo(1)–C(24)	243.9(15)
Mo(1)–C(1)	195.0(16)	Mo(1)–C(26)	230.2(16)
Mo(2)–N(1)	203.1(13)	Mo(1)–C(28)	227.5(17)
Mo(2)–C(3)	190.9(18)	Mo(2)–C(10)	234.0(15)
Mo(2)–C(4)	198.0(18)	Mo(2)–C(12)	236.7(15)
N(1)–C(7)	131.1(18)	Mo(2)–C(14)	235.8(17)
C(7)–C(5)	147.5(24)	Mo(2)–C(16)	231.9(19)
C(7)–C(6)	148.7(27)	Mo(2)–C(18)	231.4(18)
N(2)–C(2)	116.0(22)		
C(2)–O(2)	118.3(23)	C(10)–C(12)	139.8(24)
C(1)–O(1)	113.7(20)	C(12)–C(14)	144.6(21)
C(3)–O(3)	117.4(23)	C(14)–C(16)	136.5(26)
C(4)–O(4)	111.7(24)	C(16)–C(18)	143.3(23)
C(18)–C(10)	140.4(25)	C(20)–C(22)	143.3(21)
C(22)–C(24)	141.6(23)	C(24)–C(26)	147.2(23)
C(26)–C(28)	140.1(21)	C(28)–C(20)	137.4(26)
C(10)–C(11)	155.1(25)	C(12)–C(13)	150.2(25)
C(14)–C(15)	146.2(26)	C(16)–C(17)	153.3(26)
C(18)–C(19)	150.4(29)	C(20)–C(21)	153.0(23)
C(22)–C(23)	150.8(26)	C(24)–C(25)	148.5(21)
C(26)–C(27)	148.2(28)	C(28)–C(29)	149.0(23)

## Nichtbindende Abstände (pm)

Mo(1)–C(3)	295.1	Mo(1)–C(4)	385.0
------------	-------	------------	-------

## Bindungswinkel (grad)

N(1)–Mo(1)–Mo(2)	47.4(4)	N(1)–Mo(1)–C(1)	119.7(7)
N(1)–Mo(1)–N(2)	86.9(5)	Mo(2)–Mo(1)–C(1)	77.1(6)
Mo(2)–Mo(1)–N(2)	107.5(4)	C(1)–Mo(1)–N(2)	89.6(6)
N(1)–Mo(2)–Mo(1)	47.9(3)	N(1)–Mo(2)–C(3)	116.8(7)
N(1)–Mo(2)–C(4)	87.9(6)	Mo(1)–N(1)–Mo(2)	84.7(4)
Mo(1)–Mo(2)–C(3)	76.4(7)	Mo(1)–N(1)–C(7)	135.0(1.2)
Mo(1)–Mo(2)–C(4)	108.0(6)	Mo(2)–N(1)–C(7)	140.3(1.1)
C(3)–Mo(2)–C(4)	83.1(8)	N(1)–C(7)–C(5)	124.2(1.5)
N(1)–C(7)–C(6)	121.5(1.5)	C(5)–C(7)–C(6)	114.2(1.4)
Mo(1)–N(2)–C(2)	170.1(1.2)	N(2)–C(2)–O(2)	177.3(2.1)
Mo(1)–C(1)–O(1)	171.4(1.7)	Mo(2)–C(3)–O(3)	172.2(1.9)
Mo(2)–C(4)–O(4)	178.0(1.7)		
C(10)–C(12)–C(14)	108.1(1.5)	C(12)–C(14)–C(16)	105.9(1.4)
C(14)–C(16)–C(18)	111.3(1.5)	C(16)–C(18)–C(10)	105.3(1.5)
C(18)–C(10)–C(12)	109.3(1.4)	C(20)–C(22)–C(24)	107.1(1.5)
C(22)–C(24)–C(26)	106.5(1.2)	C(24)–C(26)–C(28)	107.5(1.5)
C(26)–C(28)–C(20)	108.8(1.4)	C(28)–C(20)–C(22)	109.8(1.4)
C(11)–C(10)–C(12)	124.4(1.6)	C(10)–C(12)–C(13)	127.1(1.4)
C(13)–C(12)–C(14)	124.5(1.5)	C(12)–C(14)–C(15)	123.4(1.6)
C(15)–C(14)–C(16)	129.8(1.6)	C(14)–C(16)–C(17)	125.3(1.6)
C(17)–C(16)–C(18)	122.6(1.7)	C(16)–C(18)–C(19)	127.3(1.6)
C(19)–C(18)–C(10)	127.2(1.4)	C(18)–C(10)–C(11)	126.1(1.6)

TABELLE 2 (fortgesetzt)

Bindungswinkel (grad)			
C(21)–C(20)–C(22)	120.5(1.7)	C(20)–C(22)–C(23)	126.5(1.5)
C(23)–C(22)–C(24)	126.3(1.3)	C(22)–C(24)–C(25)	128.9(1.5)
C(25)–C(24)–C(26)	124.4(1.5)	C(24)–C(26)–C(27)	122.6(1.3)
C(27)–C(26)–C(28)	128.8(1.6)	C(26)–C(28)–C(29)	125.9(1.7)
C(29)–C(28)–C(20)	124.7(1.6)	C(28)–C(20)–C(21)	128.9(1.5)

Metallatomen ein erheblicher Mehrfachbindungsanteil postuliert werden muss. Wie der Isocyanato-Ligand besetzen auch die drei Carbonyl-Gruppen terminale Koordinationspositionen und weisen keine bindenden Wechselwirkungen mit dem jeweils benachbarten Metallzentrum auf. Selbst der kürzeste gefundene Kontaktabstand (Mo(1)–C(3) 295.1 pm; Tab. 2 und Fig. 1) ist für eine bindende, dem Typ der semi-bridging Carbonyl-Liganden entsprechenden Koordinationsart ausser Reichweite [17]. Diesbezüglich unterscheidet sich die Struktur der Verbindung **2** grundsätzlich von jener ihrer Vorstufe **1**: Dort hatte die unsymmetrische Überbrückung der Metall–Metall-Bindung durch den konstitutionell noch intakten  $\eta^1 : \eta^2$ -Diazopropan(2)-Liganden den Ausgleich unterschiedlicher Elektronendichten an den beiden Metallatomen erforderlich gemacht und für diesen Zweck eine quasi-verbrückende Carbonyl-Gruppe eingesetzt. Da im Umlagerungsprodukt **2** eine symmetrische Brückenstruktur vorliegt, besteht trotz der unterschiedlichen Elektronenbilanz von Isocyanato- und Carbonyl-Liganden offenbar keine Notwendigkeit zum Aufbau von elektronisch wirksamen semi-bridging CO-Funktionen. Mit den Strukturdaten im Einklang findet sich die energieärmste CO-Valenzschwingung sowohl in Lösung als auch in festem Zustand bei ca.  $1830 \text{ cm}^{-1}$  (vgl. Experimenteller Teil), während der semi-bridging Carbonyl-Ligand der Vorstufe **1** lösungsmittelabhängig im Bereich  $1803 \text{ cm}^{-1}$  (KBr) bis ca.  $1800 \text{ cm}^{-1}$  (Diethylether) erscheint [9].

Einen besonderen Kommentar verdient die Metall–Metall-Bindung: Mit einer Länge von 274.5(2) pm ist sie erheblich kürzer als der in **1** gefundene, für Molybdän–Molybdän-Einfachbindungen vergleichbarer Zweikernkomplexe als Richtwert akzeptierte Abstand (305.0(2) pm). Obwohl bei der Korrelation von Bindungsabständen mit Bindungsordnungen insbesondere im Falle mehrfach verbrückter Systeme grosse Vorsicht geboten ist [18,19], folgt die starke Annäherung der Metallatome im vorliegenden Beispiel der vom Edelgasformalismus erhobenen Forderung nach einer MoMo-Doppelbindung. Als chemisches Indiz hierfür darf die hohe Bereitwilligkeit dieser Verbindung zur Addition von Kohlenmonoxid gewertet werden. Für einfach verbrückte, ähnliche Ligandsätze aufweisende Komplexe des Typs  $(\mu\text{-X})(\eta^2\text{-C}_5\text{R}_5)\text{MoL}_n$  ( $X = \text{Brückenligand}$ ;  $R = \text{H, CH}_3$ ;  $L = \text{CO, NCO}$ ;  $n = 3,4$ ) sind bei Berücksichtigung des bisher vorliegenden Datenmaterials in der Regel folgende Intermetallabstände zu erwarten [7,8,20,21].

Mo–Mo-Einfachbindungen: 295 ··· 315 pm

Mo–Mo-Doppelbindungen: 260 ··· 280 pm

Mo–Mo-Dreifachbindungen:  $\approx 245$  pm [22].

Erst nach Fertigstellung der Röntgenstrukturanalyse waren auch die Kernresonanzspektren schlüssig interpretierbar: Zwei jeweils gleichintensive Singulett-Signale für die Methyl-Substituenten der beiden zentrisch gebundenen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden ( $\delta$  1.92, 1.80) sowie der Isopropylidenamido-Brücke ( $\delta$  2.80, 2.76) in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Fig. 2) weisen die chemische Nichtäquivalenz der beiden Organometallfragmente  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2$  und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{-Mo}(\text{CO})(\text{NCO})$  nach. Das  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatom der Alkylidenamido-Gruppe erscheint im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Fig. 2) mit einem Signal bei  $\delta$  172.75, während dem Isocyanato-Liganden nach Ausweis der  $^{13}\text{CO}$ -Markierung die bei  $\delta$  142.9 erscheinende Resonanzlinie zuzuordnen ist. Die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren lassen ferner die chemische Nichtäquivalenz aller Carbonyl-Gruppen sowie der beiden cyclischen Liganden erkennen; letztere treten mit verdoppelten Signalsätzen auf.

### Reversible CO-Addition an die Metall-Metall-Bindung

Die für das Umlagerungsprodukt **2** nach dem Edelgasformalismus zu erwartende und durch den vergleichsweise kurzen Molybdän-Molybdän-Abstand (274.5(2) pm) auch strukturchemisch gestützte Metall-Metall-Doppelbindung liess eine konsekutive Addition kleiner Moleküle erwarten. So erfolgt bereits unter milden Reaktionsbedingungen die rasche Addition von Kohlenmonoxid (0°C, 1 atm) unter ausschliesslicher Bildung des elementaranalytisch und spektroskopisch widerspruchsfrei charakterisierten Folgeprodukts **3**, das mit seiner Vorstufe **2** die wichtigsten Strukturcharakteristika der Alkylidenamido-Brücke und der terminalen Isocyanato-Funktion gemeinsam hat und im Einklang mit der Formulierung einer Molybdän-Molybdän-Einfachbindung eine weitere CO-Addition nicht mehr erlaubt (Gl. 1). Umgekehrt erleidet diese Verbindung eine thermische Decarbonylierung, die in siedendem Toluol nach 30 min vollständig ist und ohne Nebenreaktion zurück zur Vorstufe **2** führt.

### Endständige und brückengebundene Methylenamido-Liganden aus Diazomethan

Die metallzentrierte Umlagerungsreaktion des komplexgebundenen 2-Diazopropan nach dem Schema  $\text{N}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{CO} \rightarrow \text{NC}(\text{CH}_3)_2 + \text{NCO}$  legt nicht nur die Frage nach dem Reaktionsmechanismus sondern auch nach der möglichen Verallgemeinerungsfähigkeit dieser Reaktion nahe. Bei der Umsetzung der Molybdän-Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$  ( $\text{Me} = \text{CH}_3$ ) mit Diazomethan war der lösliche, spektroskopisch als Diazomethan/Methylen-Additionsprodukt charakterisierte Komplex der Zusammensetzung  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-N}_2\text{CH}_2)$  entstanden, für den die Strukturen E oder F in Frage kommen [11]. Daneben bildet sich nach Gl. 2 ein hellbraunes, in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwerlösliches Nebenprodukt **4** mit gleicher Bruttozusammensetzung. Da die verfügbaren spärlichen spektroskopischen Daten eine Konstitutionszuordnung äusserst riskant erscheinen liessen, erhofften wir von einer thermischen Folgereaktion weitere Hinweise auf die Anordnung des durch die Summenformel  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2$  repräsentierten Ligandsatzes [31].

Erhitzt man eine Suspension der Verbindung **4** in Toluol unter Rückfluss, so bildet sich im Verlaufe von  $\approx 1$  h eine klare, dunkelbraune Lösung (Gl. 2), aus der sich durch Kristallisation in 91% Ausbeute ein gut kristallisierendes Produkt **5** der

TABELLE 3. BESTE EBENEN UND INTERPLANARWINKEL DER VERBINDUNG 2<sup>a</sup>

## Definition bester Ebenen

<i>Ebene A (0.0)</i>						
Atom	Mo(1)*	Mo(2)*	N(1)*	N(2)		
Abstand v.d. Ebene	0.0	0.0	0.0	182.86		
<i>Ebene B (1.28)</i>						
	Mo(1)*	N(2)*	C(2)*	O(2)*	Mo(2)	
	1.13	0.93	-2.09	0.03	261.21	
<i>Ebene C (7.26)</i>						
	Mo(1)*	Mo(2)*	N(2)*	C(2)*	O(2)*	
	7.35	-0.19	-12.20	-2.37	7.41	
<i>Ebene D (35.89)</i>						
	Mo(1)*	C(1)*	O(1)*	Mo(2)		
	46.99	-6.91	-40.09	-12.71		
<i>Ebene E (0.19)</i>						
	Mo(2)*	C(3)*	O(3)*	Mo(1)		
	0.05	-0.26	0.21	-1.61		
<i>Ebene F (85.2)</i>						
	Mo(2)*	C(4)*	O(4)*	Mo(1)		
	-112.23	18.13	94.10	-351.42		
<i>Ebene G (1.01)</i>						
	Mo(1)*	N(2)*	C(2)*	Mo(2)		
	1.38	-0.37	-1.01	264.07		
<i>Ebene H (35.48)</i>						
	N(2)*	C(2)*	O(2)*	Mo(1)	Mo(2)	
	43.7	-0.48	-43.21	150.72	311.49	
<i>Ebene I (1.42)</i>						
	N(1)*	C(5)*	C(6)*	C(7)*	Mo(1)	Mo(2)
	0.95	0.76	0.73	-2.45	-31.42	32.84
<i>Ebene K (0.0)</i>						
	C(5)*	C(6)*	C(7)*	N(1)	Mo(1)	Mo(2)
	0.0	0.0	0.0	8.41	-18.24	46.19
<i>Ebene L (0.59)</i>						
	C(10)*	C(12)*	C(14)*	C(16)*	C(18)*	Mo(2)
	0.11	0.38	-0.76	0.84	-0.57	-200.96
<i>Ebene M (2.50)</i>						
	C(20)*	C(22)*	C(24)*	C(26)*	C(28)*	Mo(1)
	3.18	-1.55	-0.55	2.46	-3.53	200.09

Interplanarwinkel (grad)<sup>b</sup>

	B	C	D	E	F	G	H	I	K	L	M
A	76.9	74.5	41.3	32.3	118.5	73.7	93.8	13.5	13.8	48.8	52.0
B		100.6	83.9	85.6	46.3	9.0	69.1	63.8	64.3	33.8	24.9
C			113.2	42.3	92.2	91.6	41.9	75.3	73.1	75.1	92.2
D				72.5	128.4	87.0	132.9	47.2	49.1	74.4	65.5
E					109.6	78.5	67.8	34.5	32.5	51.8	64.9
F						46.3	50.5	105.1	104.7	69.7	69.5
G							61.5	60.3	60.5	27.3	23.2
H								85.8	84.0	61.6	75.3
I									2.2	35.4	39.0
K										35.0	39.7
L											17.1

<sup>a</sup> Eine Ebene definierende Atome sind mit \* gekennzeichnet. Die Abstände der Atome von der Ebene sind in pm, die Standardabweichungen der Ebene in ( )-Klammern angegeben. <sup>b</sup> Bei Ebenen sind die Winkel zwischen den Ebenennormalen angegeben.

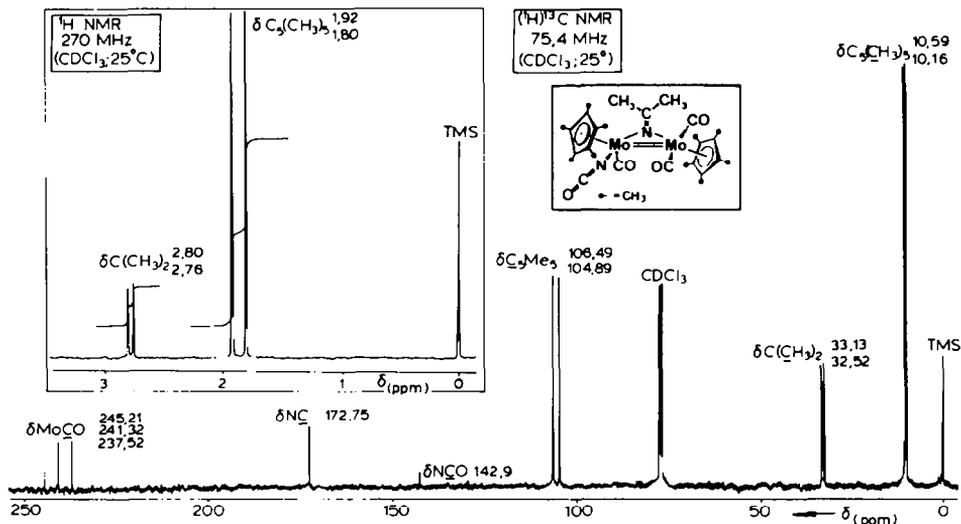
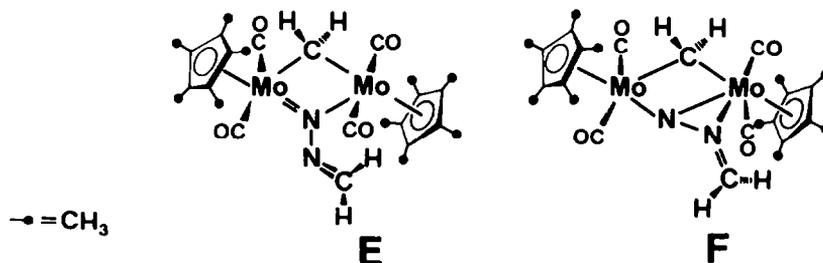


Fig. 2. Kernresonanzspektren des Molybdän-Komplexes 2 (vgl. Text). Der Spektrenhabitus verändert sich bei Erniedrigung der Messtemperatur bis  $-100^{\circ}\text{C}$  nicht.



Bruttozusammensetzung  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2)$  gewinnen lässt (vgl. Experimenteller Teil). Da die spektroskopische Charakterisierung abermals ohne schlüssige Beweiskraft blieb, sollte eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse Aufschluss über Konstitution und Stereochemie geben. Das Ergebnis ist in Fig. 3

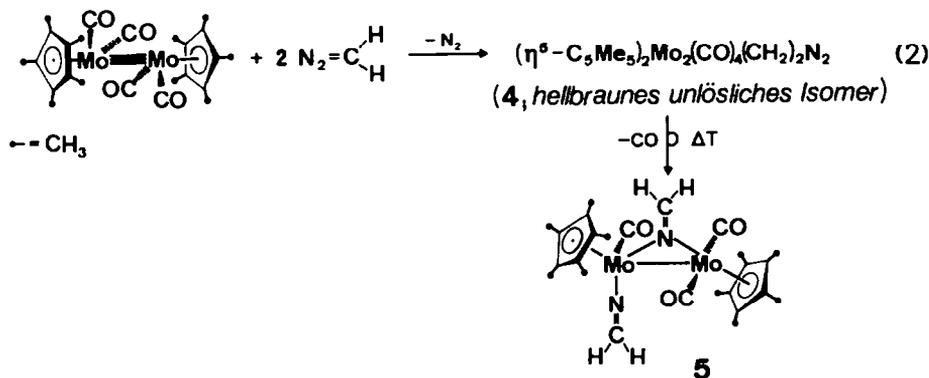


TABELLE 4  
ATOMKOORDINATEN (IN BRUCHTEILEN DER ZELLKONSTANTEN) DER VERBINDUNG 5<sup>a</sup>

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
Mo(1)	0.2934(1)	0.2337(1)	0.1506(0)	C(20)	0.5094(8)	0.2332(13)	0.1594(3)
Mo(2)	0.0360(1)	0.2524(1)	0.1024(0)	C(21)	0.5851(8)	0.2724(17)	0.2050(3)
C(1)	0.2625(9)	0.4294(13)	0.1817(3)	C(22)	0.4739(9)	0.3400(10)	0.1226(4)
C(2)	0.2857(9)	0.1729(11)	0.2154(3)	C(23)	0.5043(11)	0.5107(12)	0.1217(4)
C(3)	0.1418(8)	0.4280(10)	0.0934(3)	C(24)	0.4174(7)	0.2522(15)	0.0834(3)
N(2)	0.0382(6)	0.2088(9)	0.0373(2)	C(25)	0.3786(10)	0.3134(15)	0.0340(3)
N(1)	0.1478(7)	0.0807(9)	0.1350(2)	C(26)	0.4141(8)	0.0962(12)	0.0972(3)
C(4)	0.1365(9)	-0.0676(11)	0.1364(4)	C(27)	0.3697(10)	-0.0406(13)	0.0660(4)
C(5)	0.0102(11)	0.2025(16)	-0.0074(3)	C(28)	0.4691(8)	0.0827(10)	0.1443(3)
C(10)	-0.0860(8)	0.2950(11)	0.1681(3)	C(29)	0.4996(9)	-0.0683(11)	0.1708(3)
C(11)	-0.0337(10)	0.3070(16)	0.2200(3)	O(1)	0.2479(7)	0.5489(9)	0.2019(3)
C(12)	-0.1071(10)	0.4164(13)	0.1354(4)	O(2)	0.2814(7)	0.1365(10)	0.2557(2)
C(13)	0.0846(13)	0.5854(12)	0.1479(6)	O(3)	0.1808(6)	0.5531(7)	0.0854(2)
C(14)	-0.1642(11)	0.3508(12)	0.0930(4)	H(4A)	0.071(7)	-0.109(9)	0.122(3)
C(15)	-0.2122(11)	0.4417(10)	0.0502(4)	H(4B)	0.193(8)	-0.140(97)	0.155(3)
C(16)	-0.1818(7)	0.1927(13)	0.1022(3)	H(5A)	-0.046(6)	0.254(11)	-0.023(2)
C(17)	-0.2496(10)	0.0781(20)	0.0677(5)	H(5B)	0.062(8)	0.112(10)	-0.024(3)
C(18)	-0.1307(9)	0.1594(11)	0.1472(4)				
C(19)	-0.1407(13)	0.0043(13)	0.1727(5)				

<sup>a</sup> Die Atomkoordinaten der H-Atome der C<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>-Liganden wurden in diese Tabelle nicht aufgenommen. Vollständige Listen der Atomkoordinaten, der thermischen Parameter sowie der Strukturparameter sind auf Wunsch von den Autoren erhältlich.

TABELLE 5

## BINDUNGSLÄNGEN UND -WINKEL DES BIS(METHYLENAMIDO)-KOMPLEXES 5

Bindungslängen (pm)			
Mo(1)–Mo(2)	297.4(1)	N(1)–C(4)	127.9(12)
Mo(1)–N(1)	205.6(7)	C(1)–O(1)	118.9(13)
Mo(2)–N(1)	206.6(7)	C(2)–O(2)	118.4(11)
Mo(1)–C(1)	193.7(10)	C(3)–O(3)	117.9(11)
Mo(1)–C(2)	191.4(9)	N(2)–C(5)	127.3(11)
Mo(2)–N(2)	187.9(6)	C(4)–H(4A)	85.8(77)
Mo(2)–C(3)	191.3(9)	C(4)–H(4B)	98.8(81)
		C(5)–H(5A)	83.5(74)
		C(5)–H(5B)	107.9(89)
C(10)–C(12)	139.7(15)	C(20)–C(22)	141.3(14)
C(12)–C(14)	141.5(18)	C(22)–C(24)	143.2(14)
C(14)–C(16)	139.7(19)	C(24)–C(26)	139.5(16)
C(16)–C(18)	137.2(13)	C(26)–C(28)	141.6(11)
C(18)–C(10)	137.3(13)	C(28)–C(20)	141.6(14)
C(10)–C(11)	153.1(9)	C(20)–C(21)	150.4(12)
C(12)–C(13)	150.6(15)	C(22)–C(23)	150.2(13)
C(14)–C(15)	149.1(19)	C(24)–C(25)	151.8(13)
C(16)–C(17)	152.6(18)	C(26)–C(27)	152.2(14)
C(18)–C(19)	152.1(15)	C(28)–C(29)	151.7(13)
Mo(2)–C(10,12,14,16,18)		Mo(1)–C(20,22,24,26,28)	
(Mittelwert)	233.5	(Mittelwert)	233.8
<i>Nichtbindende Abstände (pm)</i>			
Mo(1)–C(3)	275.5	Mo(2)–C(2)	405.1
Mo(1)–O(3)	346.2	Mo(1)–C(4)	309.0
Mo(2)–C(1)	350.9	Mo(2)–C(5)	312.0
Mo(2)–O(1)	> 350	Mo(1)–N(2)	404.0
Bindungswinkel (grad)			
Mo(1)–N(1)–Mo(2)	92.3(3)	C(2)–Mo(1)–C(1)	77.2(4)
Mo(1)–N(1)–C(4)	134.4(6)	C(3)–Mo(2)–N(2)	88.4(3)
Mo(2)–N(1)–C(4)	132.1(6)	C(2)–Mo(1)–Mo(2)	110.1(3)
Mo(1)–C(1)–O(1)	177.4(8)	C(1)–Mo(1)–Mo(2)	88.6(3)
Mo(1)–C(2)–O(2)	179.4(9)	C(3)–Mo(2)–Mo(1)	64.4(2)
Mo(2)–C(3)–O(3)	164.5(7)	N(2)–Mo(2)–Mo(1)	110.7(2)
Mo(2)–N(2)–C(5)	163.2(8)	H(4A)–C(4)–H(4B)	115.1(70)
		H(5A)–C(5)–H(5B)	122.2(67)
C(20)–C(22)–C(24)	107.4(8)		
C(22)–C(24)–C(26)	107.9(8)	C(10)–C(12)–C(14)	107.3(10)
C(24)–C(26)–C(28)	108.8(8)	C(12)–C(14)–C(16)	106.6(10)
C(26)–C(28)–C(20)	107.5(8)	C(14)–C(16)–C(18)	108.9(9)
C(26)–C(20)–C(22)	108.2(7)	C(16)–C(18)–C(10)	108.7(9)
		C(18)–C(10)–C(12)	108.4(9)

illustriert und in Tab. 4–6 quantitativ erfasst. Die kristallographischen Daten finden sich in Tab. 8.

Hatte bereits die Umlagerungsreaktion **1** → **2** zum Bruch der Stickstoff–Stickstoff-Bindung des komplexierten 2-Diazopropans geführt, so findet sich auch im thermischen Folgeprodukt des Diazomethan-Derivats **4** keine intakte Diazostick-



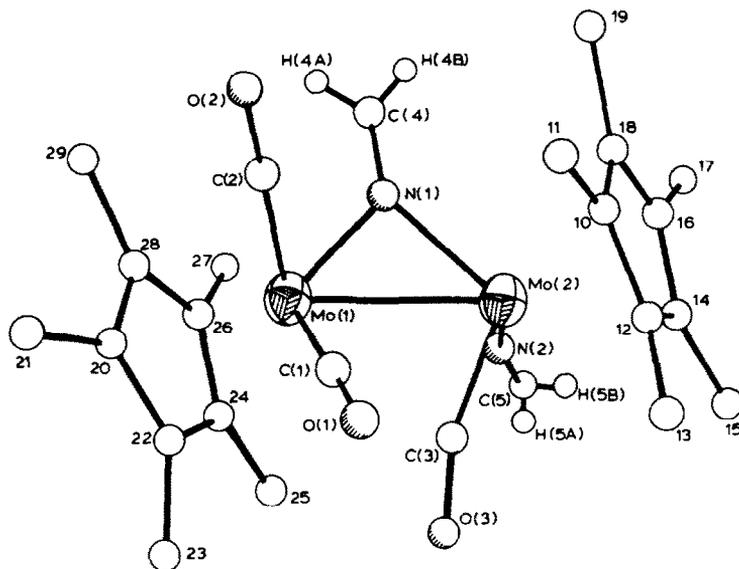


Fig. 3. Molekülstruktur des zweikernigen Bis(methylenamido)-Komplexes 5. Die H-Atome der Penta-methylcyclopentadienyl-Liganden wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen, und für die C-Atome wird nur das Nummerierungsschema angegeben.

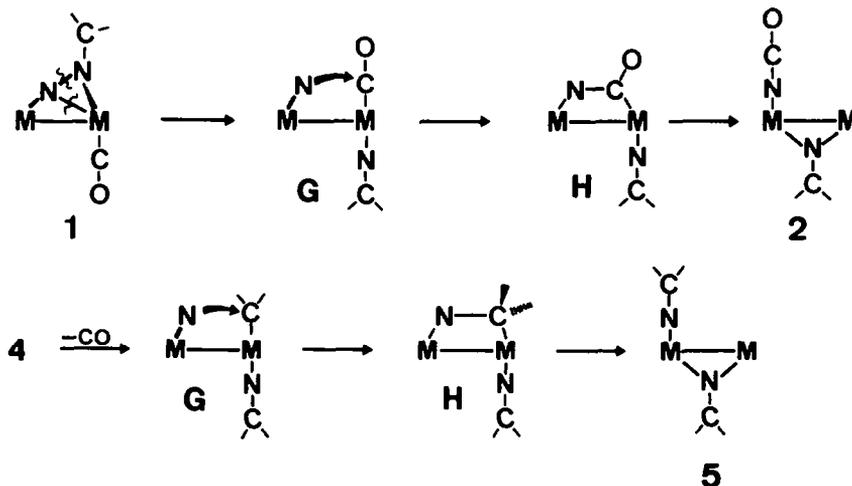
stoff-Funktion mehr. Als Ergebnis einer komplexinduzierten Fragmentierung von Diazomethan überbrückt ein Methylenamido-Ligand eine Metall-Metall-Bindung, wobei sich die Molybdän-Stickstoff-Abstände ( $\text{Mo}(1)\text{-N}(1)$  205.6(7),  $\text{Mo}(2)\text{-N}(1)$  206.6(7) pm) von jenen der strukturell eng verwandten Spezies 2 innerhalb der Signifikanzgrenze ( $3\sigma$ ) nicht unterscheiden; gleiches gilt für die einen erheblichen Doppelbindungscharakter aufweisende C-N-Bindung des Brückenliganden (127.9(12) pm; Tab. 5). Der im Vergleich zu 2 (Tab. 2) aufgeweitete Mo-N-Mo-Winkel ( $92.3(3)^\circ$ ) ist auf den grösseren Abstand der beiden Metallatome zurückzuführen, welcher mit 297.4(1) pm in den Erwartungsbereich von Einfachbindungen [20] fällt. Wegen der vergleichbaren strukturellen Randbedingungen (zentrale Dreiring-Geometrie, analoger Brückenligand, gleiche Zahl terminaler Liganden) lässt sich die Vergrößerung des Metall-Metall-Abstandes um immerhin 23 pm nur auf die unterschiedlichen elektronischen Bedürfnisse der endständigen Liganden zurückführen und repräsentiert gleichzeitig ein aussagekräftiges Beispiel für die Korrelierbarkeit bindender MM-Abstände mit der aus der Edelgasregel resultierenden Bindungsordnung ("EAN-Bindungsordnung"; [18,19]). Hatte bei identischer Ligandenzahl und weitgehender Übereinstimmung der Stereochemie (Tab. 2, 3, 5, 6) die Isocyanato-Gruppe in Verbindung 2 als 1-Elektronenligand fungiert und der Edelgasregel gemäss eine Metall-Metall-Doppelbindung erforderlich gemacht (274.5(2) pm), so ist im Komplex 5 die endständige Methylenamido-Funktion aufgrund ihres von der Linearität um nur  $17^\circ$  abweichenden Komplexierungsmodus ( $\text{Mo}(2)\text{-N}(2)\text{-C}(5)$   $163.2(8)^\circ$ ; Tab. 5) als 3-Elektronenligand zu klassifizieren [15b-15d,23]. Mit dieser Betrachtungsweise völlig übereinstimmend ist die MoMo-Bindung von 5 nicht mehr zur Addition eines

weiteren CO-Liganden befähigt, während **2** problemlos carbonyliert werden kann. Die Abwinkelung der Metall-Ligand-Ensembles Mo(2)-C(3)-O(3) ( $164.5^\circ$ ) und Mo(2)-N(2)-C(5) ( $163.2^\circ$ ) lässt elektronische Ursachen nicht erkennen und dürfte Packungseffekten zuzuschreiben sein. Darüber hinaus erfüllt die Carbonylgruppe C(3)-O(3) weder die geometrischen Bedingungen für eine semi-bridging Donatorfunktion (Mo(1)-C(3) 275.5 pm; vgl. Ref. [9,17,20]) noch trifft auf sie das Klassifizierungsmerkmal der semi-bridging Akzeptorgruppen hinreichend zu (Asymmetriefaktor  $\alpha = 0.44$ ;  $\theta = 131.1^\circ$ ; Ref. [20]).

Der mit Verbindung **5** mögliche interne Vergleich der Strukturdaten endständiger und brückengebundener Methylenamido-Liganden weist die Übereinstimmung der C-N-Bindungslängen überzeugend nach (127.3(11) bzw. 127.9(12) pm). Die nur wenig voneinander abweichende gegenseitige Orientierung der übrigen terminalen Ligandsätze wird aus einem Vergleich der Figuren 1a und 3 sowie der Tab. 2, 3, 5 und 6 ersichtlich.

### Zum Mechanismus der Umlagerungsreaktionen

Den thermischen Folgereaktionen der Zweikernkomplexe **1** und **4** ist die Bildung von Alkyldenamido-Liganden gemeinsam, die sich von den komplexierten Diazoalkanen durch irreversiblen Bruch der N-N-Bindung ableiten. Während sich die Umwandlung **1**  $\rightarrow$  **2** auf eine Konstitutionsisomerisierung beschränkt, zieht die unter gleichen Bedingungen ablaufende Reaktion **4**  $\rightarrow$  **5** eine CO-Eliminierung nach sich, weil der hier auftretende endständige Methylenamido-Ligand im Gegensatz zur Isocyanato-Gruppe von **2** als 3-Elektronensystem fungiert und diese Carbonyl-Gruppe nicht zum Aufbau eines neuen Ligandensystems verwendet wird. Plausible Vorstellungen über den mechanistischen Ablauf dieser neuartigen Reaktionen sind in Schema 1 zusammengefasst. Angesichts der auffallenden Analogie der beiden Prozesse steht ausser Zweifel, dass die Reaktionsfolgen durch den Bruch der N-N-Bindungen eingeleitet werden und dabei zu Nitrido-Spezies vom Typ G führen. Diesem Schritt schliesst sich offensichtlich ein Angriff der Nitrido-Funktion auf eine der noch im Molekül verbliebenen Carbonyl-Gruppen an. Dieser für den Aufbau der Isocyanato- bzw. Methylenamido-Funktion in den Endprodukten **2** bzw. **5** verantwortliche Schritt ist nicht nur mit der in isolierbaren Nitrido-Komplexen häufig anzutreffenden ausgeprägten Nucleophilie der metallgebundenen Stickstoff-Liganden im Einklang [24–26], sondern erinnert für die Sequenz **1**  $\rightarrow$  **2** auch an die metallzentrierte Nitren-Umlagerung wie sie Beck et al. bei der Einwirkung des Azid-Ions auf Metallcarbonyle beobachtet haben [27]; auch hier war es nämlich zur Bildung isolierbarer Isocyanato-Komplexe gekommen. Hiermit vergleichbar ist der von Fischer et al. beschriebene Azid-Angriff auf einen kationischen Carbin-Komplex, der vermutlich ebenfalls über eine Nitren-Zwischenstufe in ein Nitril-Derivat umgewandelt wird [28]. Die in Schema 1 skizzierten Zwischenstufen H dürften der raschen Isomerisierung zu den beobachteten Produkten **2** bzw. **5** unterliegen; in Substanz fassbare Modell-Verbindungen dieses Typs sind unseres Wissens nicht bekannt. Die für den Prozess **1**  $\rightarrow$  **2** grundsätzlich in Betracht zu ziehende intermolekulare Variante (CO-Dissoziation mit nachgeschalteter Addition von freiem Kohlenmonoxid an eine Nitridometall-Funktion) ist durch  $^{13}\text{CO}$ -Markierungsexperimente leider nicht überprüfbar (Durchführung der Thermolyse von **1** in  $^{13}\text{CO}$ -Atmosphäre), da bereits auf der Vorstufe **1** rascher CO-Austausch erfolgt.



SCHEMA 1. Mechanistische Vorstellungen über den Ablauf der unter N-N-Bindungsspaltung verlaufenden Isomerisierung von metallorganischen Diazoalkan-Brücken. Der Übersichtlichkeit halber sind die an der Reaktion nicht unmittelbar beteiligten Liganden weggelassen. Die Konstitution des schwerlöslichen Edukts 4 ist nicht gesichert; für die Komplexe 1, 2 und 5 liegen Röntgenstrukturanalysen vor (vgl. Text). Die Konstitutionsformeln geben nur die Konnektivität der Atome an und lassen die teils vorliegenden Mehrfachbindungen (z.B.  $M \equiv N$ ,  $N = C$ ) unberücksichtigt.

Diese mechanistische Alternative ist aber im Lichte der mit 4 beobachteten Folgereaktion (Schema 1, unten) sehr unwahrscheinlich: Gerade hier hätte das abgespaltene, sich in der Gasphase anreichernde Kohlenmonoxid die Möglichkeit zur Addition an einen  $M \equiv N$ -Baustein ( $\rightarrow M-N=C=O$ ). Demgegenüber ist indessen der intramolekulare Additionsschritt dieser Funktion an die (endständige oder verbrückende) Methylene-Gruppe, die im Edukt 4 bereits vorhanden war, stark bevorzugt. Alle Indizien sprechen somit dafür, dass beide Reaktionen als neue Varianten der Hieberschen Basenreaktion der Metallcarbonyle zu beschreiben sind, wobei eine intermediär gebildete Nitrido-Gruppe als nucleophiles Bauelement fungiert [31].

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten müssen wegen der Empfindlichkeit der Verbindungen 2–5 unter strengem Ausschluss von Luft- und Feuchtigkeit durchgeführt werden (absoluierte, stickstoffgesättigte Lösungsmittel; trockene  $N_2$ -Atmosphäre; Schlenkrohr-Technik). Der Diazopropan(2)-Komplex 1 wurde nach Lit. [9] dargestellt. Die Elementaranalysen wurden im Mikrolabor der Universität Frankfurt (Prof. Ried) sowie in den Mikroanalytischen Laboratorien, vorm. A. Bernhardt, Gummersbach, durchgeführt.

#### *Umlagerung des $\mu(\eta^1 : \eta^2)$ -Diazopropan(2)-Komplexes 1 zum Isocyanato-Komplex 2*

Eine Lösung von 644 mg (1.0 mmol) 1 in 50 ml Toluol wird 4.5 h unter Rückfluss gekocht. Dabei erfolgt ein allmählicher Farbumschlag von grün nach blauviolett. Anschließend dampft man das Lösungsmittel bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck ab (Ölpumpenvakuum) und chromatographiert den Rückstand an

Kieselgel 60 (Merck 7734, Akt. II-III; Säule  $40 \times 1.8$  cm; Säulentemp.  $-2^\circ\text{C}$ ). Dabei wird zunächst mit n-Hexan/Toluol (1/1) die Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$  als leuchtend rote Zone eluiert (Ausb. 35%). Das nachfolgend verwendete, aus Diethylether und Toluol (25/75 Vol.-%) bestehende Laufmittelgemisch entwickelt die tiefblaue Zone der Verbindung **2**\*, deren Eluat unter vermindertem Druck eingengt wird. Kristallisation des Rückstands aus Diethylether/Methylenchlorid (50/50 Vol.-%;  $-35$ – $-78^\circ\text{C}$ ) ergibt 316 mg (49%) der Verbindung **2** analysenrein als blauviolette, metallglänzende Kristalle, die sich in der abgeschmolzenen Kapillare oberhalb ca.  $190^\circ\text{C}$  zersetzen. **2** ist sowohl kristallin als auch in Lösung sehr luftempfindlich; KBr-Presslinge zeigen bei Luftzutritt bereits nach ca. 5 min einen beträchtlichen Intensitätsverlust der CO-Valenzschwingungsbanden.

Elementaranalysen: Gef. C, 50.20; H, 5.76; N, 4.09; Mo, 30.30; O, 10.11.  $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_4$  (644.48) ber.: C, 50.32; H, 5.63; N, 4.34; Mo, 29.77; O, 9.94%. Molmasse 648 (FD-Massenspektrum, aus Toluol-Lösung; Bezugsisotop  $^{98}\text{Mo}$ ).

Spektroskopische Daten: IR ( $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CO})$ ): 1940st, 1870s,br, 1830s; 2212st ( $\nu(\text{NCO})$ ) (KBr); 1953st, 1878st, 1830s; 2220st ( $\nu(\text{NCO})$ ) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); 1952st, 1882st, 1835s; 2217st ( $\nu(\text{NCO})$ ) (Diethylether); 1945st, 1876st, 1832s; 2217st ( $\nu(\text{NCO})$ ) (Toluol).  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ) 1.92 (s, 15H), 1.80 (s, 15H);  $\delta$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ) 2.80 (s, 3H), 2.76 (s, 3H); das Spektrum ändert sich bei Temperaturenniedrigung bis  $-100^\circ\text{C}$  nicht.  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$  (75.4 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ) 104.89, 106.49;  $\delta$  ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ) 10.16, 10.59;  $\delta$  (NCO) 142.9;  $\delta$  ( $\text{CMe}_2$ ) 172.75;  $\delta$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ) 32.52, 33.13;  $\delta$  (CO) 237.52, 241.32, 245.21 (vgl. Fig. 2).

#### Normaldruck-Carbonylierung des Zweikern-Komplexes **2**

322 mg (0.5 mmol) kristallines **2** werden in einem Diethylether/Tetrahydrofuran-Gemisch (10 ml + 10 ml) gelöst. Die tiefblaue Lösung wird bei  $0^\circ\text{C}$  mit Kohlenmonoxid (1 atm) behandelt (schwacher Gasstrom). Nach ca. 60 min unterbricht man die Reaktion und engt die zwischenzeitlich rötlich gewordene Lösung bei  $0^\circ\text{C}$  im Ölpumpenvakuum ein. Der zurückbleibende Feststoff wird mit wenig n-Hexan (ca. 5 ml) gewaschen und dann bei  $+25$ – $-35^\circ\text{C}$  aus einer möglichst konzentrierten Methylenchlorid/Diethylether-Lösung umkristallisiert. Das in ca. 95% Ausbeute isolierte Carbonylierungsprodukt **3** ist dann analysenrein. Die Verbindung ist in Diethylether mässig, in Methylenchlorid, Chloroform und Tetrahydrofuran sehr gut löslich. In siedendem Toluol wandelt sie sich binnen 30 min unter CO-Abspaltung quantitativ in das tiefblaue Edukt **2** um (Nachweis durch IR-Spektroskopie).

Elementaranalysen: Gef. C, 50.11; H, 5.31; Mo, 29.33; N, 4.27.  $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_5$  (672.59) ber.: C, 50.00; H, 5.39; Mo, 28.52; N, 4.16%. Molmasse 676 (FD-Massenspektrum, aus Toluol-Lösung; Bezugsisotop  $^{98}\text{Mo}$ ).

Spektroskopische Daten: IR ( $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CO})$ ): 1982st, 1912st, 1848st, 1816m, 2230st ( $\nu(\text{NCO})$ ) (KBr); 1979st, 1916m, 1855st, 2233st ( $\nu(\text{NCO})$ ) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); 1978st, 1918m, 1861st, 1820s, 2228st ( $\nu(\text{NCO})$ ) (THF).  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $2^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ) 1.91 (s, 15H), 1.89 (s, 15H);  $\delta$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ) 2.50 (s, 3H), 2.26 (s, 3H).  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$  (67.88 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ) 106.59, 111.58;  $\delta$  ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ )

\* Wenig unverbrauchtes Edukt **1** wandert der Zone von **2** in kurzem Abstand voraus und wird verworfen.

10.65, 11.44;  $\delta$  (CMe<sub>2</sub>) 176.66;  $\delta$  (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 31.70, 35.37;  $\delta$  (NCO) 128.38;  $\delta$  (CO) 253.96, 246.76, 246.15, 220.45.

### Synthese des Bis(methylenamido)-Komplexes 5

315 mg (0.5 mmol) des nach Ref. [11] dargestellten hellbraunen Isomers der Verbindung ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) (4) [31] werden in 40 ml Toluol suspendiert. Beim Erhitzen dieser Suspension unter Rückfluss bildet sich nach und nach eine klare rotbraune Lösung. Das Lösungsmittel wird nach ca. 1 h unter vermindertem Druck entfernt. Umkristallisation des Rohprodukts aus einer filtrierten Toluol/Diethylether-Lösung (-35°C) ergibt die Verbindung 5 als braune, metallglänzende Nadeln, die ausser in n-Pentan in den meisten gebräuchlichen organischen Solventien gut löslich sind; die Lösungen sind oxidationsempfindlich. Kein definierter Schmelzpunkt bis 200°C. Ausb. 274 mg (91%).

Elementaranalysen: Gef. C, 49.56; H, 5.71; N, 4.27. C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>Mo<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (602.44) ber.: C, 49.84; H, 5.69; N, 4.65%. Molmasse 606 (FD-Massenspektrum, aus Toluol; Bezugsisotop <sup>98</sup>Mo).

Spektroskopische Daten: IR ( $\nu$ (CO) cm<sup>-1</sup>): 1917sst, 1837sst, 1773m-st; 1576s und 1555s ( $\nu$ (C=N) (?)) (KBr); 1922st, 1843st (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); 1925st, 1850st, 1794ss (Toluol). <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz; CDCl<sub>3</sub>; -60°C):  $\delta$  (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>) 1.75, 1.70 (s, 30H);  $\delta$  (N=CH<sub>2</sub>) 8.34 (H<sub>A</sub>), 8.48 (H<sub>B</sub>) [AB-System; 2H; <sup>2</sup>J(H,H) 13.3 Hz];  $\delta$  (N=CH<sub>2</sub>) 5.83, 6.25 (AX-System; 2H; <sup>2</sup>J(H,H) 1.6 Hz). Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur führt offensichtlich zur Bildung eines Isomeren mit folgenden <sup>1</sup>H-NMR-Daten;  $\delta$  (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>) 1.82, 1.64 (s);  $\delta$  (N=CH<sub>2</sub>) 8.70 (H<sub>A</sub>), 8.48 (H<sub>B</sub>) (AB-System; <sup>2</sup>J(H,H) 10.4 Hz);  $\delta$  (N=CH<sub>2</sub>) 5.89,  $\approx$  2.5 (?) (AX-System). (<sup>1</sup>H)<sup>13</sup>C-NMR (67.88 MHz; CDCl<sub>3</sub>; -60°C):  $\delta$  (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>) 10.26, 10.94;  $\delta$  (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>) 107.40, 105.87;  $\delta$  (CH<sub>2</sub>N<) 164.4;  $\delta$  (CH<sub>2</sub>N=) 132.8;  $\delta$  (CO) 240.95, 241.52, 250.00.

## TABELLE 7

### KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN DER VERBINDUNG 2

Formel: C<sub>27</sub>H<sub>36</sub>Mo<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Molmasse: 644.48 a.m.u.

Kristallgrösse: 0.5 × 0.4 × 0.4 mm

Farbe: dunkelblau

Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: C<sub>2h</sub><sup>2</sup>-P2<sub>1</sub>/c

Dichte:  $\rho$ (röntg.) 1.655 Mg m<sup>-3</sup>

Gitterkonstanten: *a* 1189.4(3) pm

*b* 1484.3(5) pm  $\beta$  105.09(4)°

*c* 1619.9(6) pm

Zellvolumen: *V* = 2761.63 × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; *Z* = 4

Messbereich: 0° ≤ 2  $\theta$  ≤ 55.0°; AED Siemens; Mo-K <sub>$\alpha$</sub> -Strahlung ( $\lambda$  71.069 pm)

Lin. Absorptionskoeffizient:  $\mu$  9.16 cm<sup>-1</sup>; opt. Dicke: 0.218 cm.

Systemat. Auslöschungen: 0*k*0, *h*0*l*; *F*(000) = 1284

Reflexdaten: 3852 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe<sup>a</sup>

*R*-Werte: *R*<sub>iso</sub> = 0.11; *R*<sub>aniso</sub> = 0.093<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Die Atomlagen von Mo(1) und Mo(2) wurden aus der Patterson-Analyse, jene von C, N und O aus Fourier- und Differenzfourier-Analysen ermittelt. Die Positionen der H-Atome wurden mithilfe des Programms H-FIX festgelegt. <sup>b</sup> Alle Atome ausser N(1) und N(2) wurden anisotrop verfeinert.

TABELLE 8

KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN DER VERBINDUNG 5<sup>a</sup>


---

Formel:  $C_{25}H_{34}Mo_2N_2O_3$   
 Molmasse: 602.44 a.m.u.  
 Kristallgröße:  $1.0 \times 1.0 \times 1.0$  mm  
 Farbe: grün  
 Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe:  $C_{2h}^5-P2_1/c$   
 Dichte:  $\rho$  (röntg.)  $1.55 \text{ Mg m}^{-3}$   
 Gitterkonstanten:  $a$  1068.9(3) pm  
                    $b$  857.9(2) pm     $\beta$  94.62(2)°  
                    $c$  2824.3(5) pm  
 Zellvolumen:  $V$   $2581 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ;  $Z = 4$   
 Messbereich:  $2^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ ; AED Syntex; Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  71.069 pm)  
 Lin. Absorptionskoeffizient:  $\mu$   $9.34 \text{ cm}^{-1}$   
 Systemat. Auslöschungen:  $0k0, h0l$ ;  $F(000) = 630$   
 Reflexdaten: 2106 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe  
 R-Werte:  $R_{iso} = 0.071$ ;  $R_{anis} = 0.044$ ;  $R_w = 0.034$

---

<sup>a</sup> Bestimmung der Atomlagen vgl. Tab. 7, Fussnote a.

### Röntgenstrukturanalysen der Komplexe 2 und 5

Einkristalle mit den in Tab. 7 und 8 angegebenen Dimensionen wurden durch Kristallisation analysenreiner Proben aus Diethylether/Methylenchlorid- bzw. Toluol/Diethylether-Lösungen (+25– – 35°C) gewonnen. Die wichtigsten kristallographischen Daten finden sich in Tab. 7 und 8. Die Aufnahme der Datensätze sowie die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgten nach den üblichen Verfahren [29,30].

### Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG danken wir für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit. Der Royal Society London sind wir für ein Forschungsstipendium (L.K.B.) zu Dank verpflichtet.

### Literatur

- 1 W.A. Herrmann, Ch. Bauer und J. Weichmann, *J. Organometal. Chem.*, 243 (1983) C21.
- 2 Übersichtsartikel: (a) W.A. Herrmann, *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 65; (b) W.A. Herrmann, *Adv. Organometal. Chem.*, 20 (1982) 159; (c) W.A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, 250 (1983) im Druck.
- 3 Monographie: M. Regitz, *Diazoalkane – Eigenschaften und Synthesen*, Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- 4 W.A. Herrmann, Ch. Bauer und K.K. Mayer, *J. Organometal. Chem.*, 236 (1982) C18.
- 5 W.A. Herrmann und C. Weber, unveröffentlichte Ergebnisse, 1982.
- 6 (a) Ch. Bauer und W.A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, 209 (1981) C13; (b) W.A. Herrmann, J.M. Huggins, Ch. Bauer, M. Smischek, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *J. Organometal. Chem.*, 226 (1982) C59.
- 7 (a) L. Messerle und M.D. Curtis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7789; (b) W.A. Herrmann, G.W. Kriechbaum, Ch. Bauer, E. Guggolz und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 838; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 815.
- 8 W.A. Herrmann, G.W. Kriechbaum, M.L. Ziegler und H. Pfisterer, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 713;

- Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21 (1982) 707; Angew. Chem. Suppl., (1982) 1575.
- 9 L.K. Bell, W.A. Herrmann, G.W. Kriechbaum, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *J. Organometal. Chem.*, 240 (1982) 381.
  - 10 W.A. Herrmann, L.K. Bell, M.L. Ziegler und H. Pfisterer, *Organometallics*, 1 (1982) 1673.
  - 11 W.A. Herrmann und L.K. Bell, *J. Organometal. Chem.*, 239 (1982) C4.
  - 12 (a) Cyano-Komplexe: A.G. Sharpe, *The Chemistry of Cyano Complexes of Transition Metals*, Academic Press, New York 1976; W.P. Griffith, *Coord. Chem. Rev.*, 17 (1975) 177; L.H. Jones und B.I. Swanson, *Acc. Chem. Res.*, 9 (1976) 128; (b) Cyanato-Komplexe: R.J. Balahura und N.A. Lewis, *Coord. Chem. Rev.*, 20 (1976) 109; A.H. Norbury, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, 17 (1975) 231.
  - 13 Sowohl terminale als auch brückegebundene Cyanato-Liganden weisen in neutralen Komplexen in der Regel CN-Streckschwingungen im Bereich 2150–2250  $\text{cm}^{-1}$  auf; vgl. die in Ref. [12b] zitierten Beispiele sowie: E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, R. Cai, K. Ackermann und D. Neugebauer, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3152.
  - 14 Neuere Beispiele: (a) K. Foltling, J.C. Huffman, L.N. Lewis und K.G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3483; (b) A.N. Nesmeyanov, G.G. Aleksandrov, A.B. Antonova, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und Y.Z. Struchkov, *J. Organometal. Chem.*, 110 (1976) C36.
  - 15 Für linear-terminale und für brückegebundene Alkylidenamido-Liganden findet man C–N-Abstände im Bereich 124–130 pm: (a) D. Bright und O.S. Mills, *Chem. Commun.*, (1967) 245; (b) M. Kilner und C. Midcalf, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 1620; (c) H.M.M. Shearer und J.D. Sowerby, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 2629; (d) G.P. Khare und R.J. Doedens, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 86. Auch die Mo–N-Bindung im einkernigen Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{N}=\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]$  weist Mehrfachbindungscharakter auf [15c], was die strukturchemische Analogie zwischen Nitrosyl- und Alkylidenamido-Liganden verdeutlicht.
  - 16 Neuere Originalarbeiten vgl. Ref. [13] (N–C 120.5(21) pm bzw. C–O 117.9(21) pm) sowie die in Lit. [12b] bei Norbury zitierten Daten.
  - 17 Abgesehen davon, dass der zu  $\alpha = 0.55$  ermittelte "Asymmetriefaktor" für die Klassifizierung der C(3)–O(3)-Gruppe ( $\theta$  172.2°) als semi-bridging  $\pi$ -Akzeptor-Ligand nicht hinreicht [20], lässt die Geometrie von **2** auch sterische Voraussetzungen für diesen Koordinationsmodus nicht erkennen. Im übrigen sind die Mo...CO-Abstände bei nachweislich vorliegenden semi-bridging Carbonyl-Liganden in vergleichbaren Verbindungen stets deutlich kürzer, vgl. (a)  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\mu_3\text{-N})(\text{O})(\text{CO})_4\text{Mo}_3$  (265.8(5) bzw. 280.2(5) pm): N.D. Feasey, S.A.R. Knox und A.G. Orpen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982) 75; (b)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$  (256 pm): R.J. Klingler, W.M. Butler und M.D. Curtis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5034;  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\mu\text{-N}_2\text{CMe}_2)(\text{CO})_3\text{Mo}_2$  (268.3 pm): Ref. [9].
  - 18 (a) I. Bernal, J.D. Korp, M.G. Reisner und W.A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, 139 (1977) 321; (b) I. Bernal, M. Creswick und W.A. Herrmann, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 1345; (c) H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3867.
  - 19 Erneut sei auf den in zahllosen Beispielen gefundenen bindungsaufweitenden oder -verkürzenden Effekt von Brückenliganden hingewiesen, vgl. (a)  $(\mu\text{-NCO}_2\text{Et})_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MoO}]_2$  (Mo–Mo 272.4(1) pm) und  $(\mu\text{-NCO}_2\text{Et})(\mu\text{-O})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MoO}]_2$  (Mo–Mo 267.3(1) pm): R. Korswagen, K. Weidenhammer und M.L. Ziegler, *Acta Cryst. B*, 35 (1979) 2554; (b)  $[\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2[\mu\text{-CH}=\text{C}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})(\text{O})\text{Mo}_2]$  (Mo–Mo 288.5(1) pm; EAN-Doppelbindung): K. Endrich, R. Korswagen, Z. Zahn und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 923; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 919; *Angew. Chem. Suppl.* (1982) 1906.
  - 20 Zusammenfassung: M.D. Curtis, L. Messerle, N.A. Fotinos und R.F. Gerlach, *Advan. Chem. Soc.*, (New York) 155 (1981) 221.
  - 21 Vgl. die in Ref. [8] (*Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 1575) zitierte Literatur.
  - 22 Da einfach verbrückte MoMo-Dreifachbindungen dieser Serie bisher nicht bekannt sind, wird der für die Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$  ermittelte MoMo-Abstand als Richtwert angenommen: R.J. Klingler, W.M. Butler und M.D. Curtis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5034.
  - 23 F.A. Cotton und G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text*, 4. Aufl., S. 127, Wiley, New York 1980. Als 1-Elektronenliganden fungierende  $\text{R}_2\text{C}=\text{N}$ -Liganden weisen C–N–M-Winkel  $< 140^\circ$  auf.
  - 24 Übersichtsartikel: (a) W.P. Griffith, *Coord. Chem. Rev.*, 8 (1972) 369; (b) K. Dehnicke und J. Strähle, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 413.
  - 25 Nitrido-Cluster mit sterisch exponierten N-Liganden: (a) M. Tachikawa, J. Stein, E.L. Muetterties, R.G. Teller, M.A. Beno, E. Gebert und J.M. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6648; (b) D.E.

- Fjare und W.L. Gladfelter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1572.
- 26 Neueres Beispiel für Nitrido-Komplexe: R.R. Schrock, M.L. Listemann und L.G. Sturgeoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 4291.
- 27 W. Beck, H. Werner, H. Engelmann und H.S. Smedal, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 2143.
- 28 E.O. Fischer, W. Kleine, U. Schubert und D. Neugebauer, *J. Organometal. Chem.*, 149 (1978) C40.
- 29 Vgl. die Ausführungen in Ref. [10] sowie in Ref. [30].
- 30 (a) G.M. Sheldrick, SHELXTL Version 1980, Anorganisch-chemisches Institut, Universität Göttingen; (b) H. Hanson, F. Herman, J.D. Lea und S. Skillman, *Acta Cryst.*, 17 (1964) 1040.
- 31 Die IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren machen für **4** die symmetrische Struktur eines  $\mu$ -Bis(methylenamido)-Komplexes  $(\mu\text{-N=CH}_2)_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo(CO)}_2]_2$  ohne MoMo-Bindung möglich, in dem die Umlagerungsreaktion über die Zwischenstufen G und H (Schema 1, unten) bereits abgeschlossen ist. Falls dies zutrifft, dürfte F [11] die umlagerungsfähige Vorstufe von **4** sein. Die Reaktion **4**  $\rightarrow$  **5** würde dann neben der CO-Abspaltung nur mehr die Öffnung einer Amido-Brücke und die Knüpfung der MoMo-Bindung umfassen. In diesem Fall wäre die CO-Eliminierung der Umlagerung nachgeschaltet.