

CYCLISIERUNG UND FRAGMENTIERUNG ALIPHATISCHER AZIDE AN METALL–METALL-DREIFACHBINDUNGEN: NEUARTIGE REAKTIONSWEGE GEGENÜBER IHRER THERMISCHEN ZERSETZUNG IN DER GASPHERE [1,2]

WOLFGANG A. HERRMANN*, GANGOLF W. KRIECHBAUM, RALPH DAMMEL,
 HANS BOCK,

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

MANFRED L. ZIEGLER und HEIKE PFISTERER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1 (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 24. März 1983)

Summary

The organoazides **4a–4c** react with the dinuclear molybdenum and tungsten compounds of composition $[(\eta^5-C_5R_5)M(CO)_2]_2$ (R = H, M = Mo: **1**; CH₃, Mo: **2**; CH₃, W: **3**) at temperatures between 200 and 300 K to yield the novel organoimido derivatives **5–7** in quantitative yields. The dominating structural characteristics of the products are fused 3/5-membered metallacycles that originate from addition of the aliphatic azides to the metal–metal multiple bonds of the precursor organometallics **1–3** with consecutive ring closure via nucleophilic attack of the coordinated azide upon one of the metalcarbonyl ligands. Another azide molecule undergoes metal-induced nitrogen elimination, with the remaining organoimido fragment being coordinated as a linear terminal ligand through a molybdenum–nitrogen triple bond (172.6(9) pm). The thermal decomposition of allyl azides monitored in the gas phase by the changes in photo-electron spectroscopic ionization patterns, underlines the dominating effect of the multiply bonded metal–metal coordination sphere: N₂ is eliminated only at temperatures above 650 K. As exemplified for allyl azide, the red-hot tube pyrolysis is dominated by a 1,2-hydrogen shift accompanying the N₂ elimination and yields the corresponding imine, H₂C=CH–C(H)=NH.

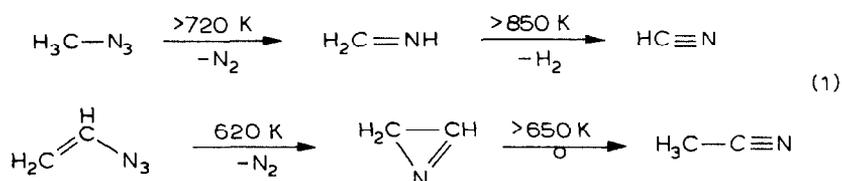
Zusammenfassung

Die Organoazide **4a–4c** reagieren zwischen Temperaturen von 200 und 300 K mit den zweikernigen Molybdän- und Wolfram-Komplexen $[(\eta^5-C_5R_5)M(CO)_2]_2$ (R = H, M = Mo: **1**; CH₃, Mo: **2**; CH₃, W: **3**) unter quantitativer Bildung der neuartigen

Organoimido-Derivate 5–7. Die hervortretenden Strukturcharakteristika der Produkte sind anellierte drei- und fünfgliedrige Metallacyclen. Diese entstammen einer Addition der aliphatischen Azide an die Metall–Metall-Dreifachbindungen der metallorganischen Vorstufen 1–3 mit nachgeschaltetem Ringschluss durch nucleophilen Angriff des koordinierten Azids auf einen Carbonyl-Liganden. Das andere Azid-Molekül erleidet eine metallinduzierte N_2 -Eliminierung, wobei das so gebildete Organoimido-Fragment über eine Molybdän–Stickstoff-Dreifachbindung (172.6(9) pm) als linearer, endständiger Ligand koordiniert wird. Die thermische Zersetzung der Allylazide, die in der Gasphase durch die Änderungen in den photoelektronenspektroskopischen Ionisierungsmustern verfolgt werden kann, unterstreicht den dominierenden Einfluss der Metall–Metall-Mehrfachbindung: N_2 wird erst ab Temperaturen oberhalb 650 K abgespalten. Wie am Beispiel Allylazid gezeigt wird, herrscht bei der Pyrolyse im rotglühenden Rohr eine 1,2-Wasserstoff-Verschiebung vor, die die N_2 -Abspaltung begleitet und zum entsprechenden Imin, $H_2C=CH-C(H)=NH$, führt.

Einleitung

Die Azide der Aliphatenreihe sind aufgrund guter Zugänglichkeit und grosser Reaktionsbereitschaft bedeutsame Synthesebausteine in der präparativen organischen Chemie. Ähnlich wie bei den aliphatischen Diazoalkanen beruhen die wichtigsten Reaktionen der Azide in Lösung auf der Leichtigkeit der photochemischen oder metallkatalysierten Stickstoffabspaltung; Die formal als Zwischenprodukte anzusehenden Nitrene, $R-N$, stabilisieren sich durch Isomerisierung oder – präparativ besonders attraktiv – durch Addition an ungesättigte Systeme; daneben ist aber auch die 1,3-Cycloaddition der intakten Azide an Olefine und Acetylene bekannt [3]. Die thermische Zersetzung in der Gasphase erfolgt demgegenüber erst bei unerwartet hohen Wandtemperaturen [4]:



Die Stickstoff-Abspaltung ist von einer 1,2-Verschiebung des α -Wasserstoffatoms begleitet und führt zu Alkyliminen; für das Auftreten freier Nitrene finden sich innerhalb der Messdauer von $> 10^{-4}$ s keine Hinweise. Bei weiterer Temperatursteigerung bilden sich als thermodynamisch stabilere Produkte Cyanwasserstoff oder Acetonitril [4].



In der metallorganischen Chemie setzt man Alkylazide vorzugsweise zur Synthese

von Organoimido-Komplexen ein, die in der einkernigen Strukturvariante entweder die lineare oder die gewinkelte Atomsequenz **A** bzw. **B** aufweisen können [5]. Der Komplexotyp **A** verfügt über ein elektrophiles Stickstoffzentrum und ist strukturell formal den Übergangsmetall-Carbin-Komplexen [6] an die Seite zu stellen. Ein weitergehendes Interesse an der Organometall-Chemie der Azide ergibt sich aus der wohletablierten Reaktionsweise von Diazoalkanen [7]:

(1) Diazoalkane sind die bisher leistungsfähigsten Substrate für die Übertragung von Alkyliiden-Gruppen auf Metall-Metall-Mehrfachbindungen [7]. In analoger Weise sollten auch Organoazide unter ähnlich milden Bedingungen eine metallinduzierte N_2 -Eliminierung erleiden und dabei ihre Nitren-Bausteine auf Metall-Metall-Bindungen übertragen.

(2) Diazoalkane lassen sich als intakte $\eta^1: \eta^2$ -Brücken an Metall-Metall-Dreifachbindungen fixieren und in nachgeschalteten Umlagerungsreaktionen für die sonst häufig schwierige Synthese von Alkyliidenamido-Derivaten nutzen [8].

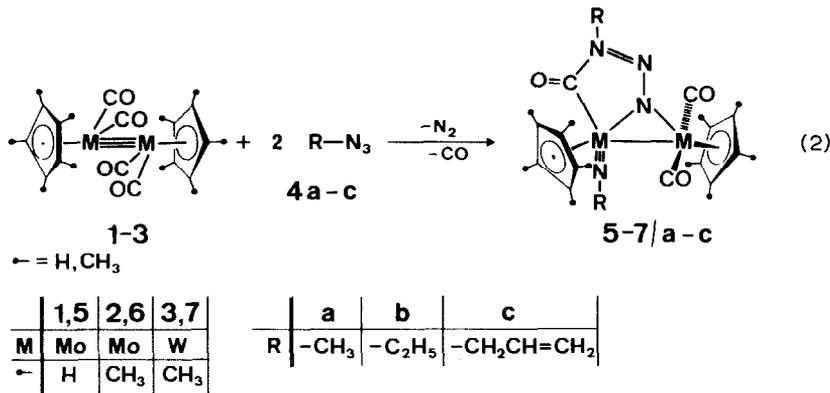
(3) Bei Umsetzungen mit Metall-Metall-Doppelbindungssystemen fragmentieren Diazoalkane häufig so rasch, dass sich die stickstoffhaltigen Primäraddukte ihrer Charakterisierung entziehen, so wichtig sie für die Frage nach dem Mechanismus der Dimetallacyclopropan-Synthese auch wären [7]. Von organischen Aziden war die Ausbildung stabiler fünfgliedriger Ringsysteme mit dem zweikernigen Metallgerüst zu erwarten.

Wie im folgenden erstmals gezeigt wird, lassen sich Komplexierung und intramolekulare Cyclisierung intakter Azide sowie die Komplexstabilisierung der davon abgeleiteten Nitrene an ein- und demselben Organometall-System realisieren, wenn man als hochreaktive Startverbindungen die über Metall-Metall-Dreifachbindungen verfügbaren Molybdän- und Wolfram-Komplexe 1–3 einsetzt*. Die erst bei beträchtlich höheren Temperaturen ablaufende und unter 1,2-H-Verschiebung zu Alkyliminen führende thermische Zersetzung von Alkylaziden, die hier am Beispiel des Allylazids erläutert wird, unterstreicht nachdrücklich den dominierenden Einfluss der Metall-Koordinationsphäre.

Die Umsetzung der Metall-Komplexe mit Alkylaziden

PE-spektroskopisch reines Methylazid (**4a**), Ethylazid (**4b**) und Allylazid (**4c**) reagieren mit den zweikernigen Molybdän- und Wolfram-Komplexen 1–3 praktisch quantitativ unter N_2 - und CO-Eliminierung, wobei nach Gl. 2 die Derivate 5–7 mit der Bruttozusammensetzung $(\eta^5-C_5R_5)_2M_2(CO)_3(N_3R)(NR)$ ($M = Mo, W$; $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_5$) entstehen. Die Zusammensetzung der neuartigen Komplexverbindungen ist durch Elementaranalyse und FD-Massenspektren gesichert (vgl. Experimenteller Teil). Die Interpretation der IR-, 1H -NMR- sowie ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 1,2) war erst im Anschluss an eine an Derivat **6b** durchgeführte Röntgenstrukturanalyse möglich. Alle Produkte stellen metallisch glänzende, vorzüglich kristallisierende Substanzen dar, die weder kristallin noch in Lösung sonderlich luftempfindlich sind. Im Massenspektrometer lassen sie sich nicht unzersetzt verflüchtigen, so dass die Signale der Molekül-Ionen nicht erhalten werden

* Anmerkung bei der Korrektur (21.6.1983): Curtis et al. haben unlängst über die Reaktionen von **1** mit anderen Aziden berichtet und dabei die Strukturdaten einer Verbindung vom Typ **5** mitgeteilt (J.J.D'Errico, L. Messerle und M.D. Curtis, Inorg. Chem., 22 (1983)849).



konnten; die Summenformeln sind allerdings durch die FD-Massenspektren sämtlicher Produkte einwandfrei belegt.

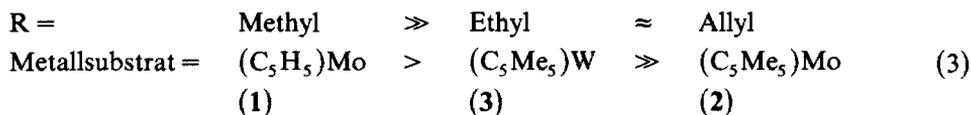
Die Edukte zeigen bei den hier beschriebenen Umsetzungen eine stark ausgeprägte Reaktivitätsabstufung mit folgender Rangordnung:

TABELLE 1

AUSZUG AUS DEN IR-SPEKTREN DER METALLACYCLEN 5-7^a

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	Medium
5a	1883 sst (1885 Sch), 1828 sst (1821 Sch); 1612 st	KBr
	1920 sst, 1854 sst; 1630 sst	Diethylether
	1914 sst, 1845 sst; 1612 sst	Methylenchlorid
5b	1890 sst, 1825 sst; 1611 st-sst	KBr
	1919 sst, 1849 sst; 1626 sst	Diethylether
	1911 sst, 1842 sst; 1615 sst	Methylenchlorid
6a	1860 sst, 1805 sst; 1608 sst	KBr
	1868 sst, 1811 sst; 1610 sst	Methylenchlorid
	1870 sst, 1810 sst; 1612 st-sst	Tetrahydrofuran
6b	1860 sst, 1816 sst (1802 Sch); 1604 st-sst	KBr
	1868 sst, 1812 sst; 1611 sst	Tetrahydrofuran
6c	1875 sst, 1811 sst; 1615 st	KBr
	1876, 1818 sst; 1618 st-sst	Diethylether
	1874, 1807 sst; 1620 st	Tetrahydrofuran
7a	1850 sst, 1795 sst; 1595 sst	KBr
	1862 sst, 1800 sst; 1600 st	Methylenchlorid
	1866 sst, 1803 sst; 1603 st	Tetrahydrofuran
7b	1851 sst, 1791 sst; 1590 sst	KBr
	1866 sst, 1808 sst; 1602 st	Diethylether
	1860 sst, 1798 sst; 1595 st	Methylenchlorid

^a Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 283-B. Alle Spektren wurden bei normaler Spektrometertemperatur aufgenommen.



Während Methylazid mit dem Molybdän-Komplex **1** bereits bei Trockeneis-temperatur in Sekundenfrist quantitativ reagiert (schlagartige Gasentwicklung sowie Umschlag der Lösungsfarbe von rot nach dunkelblau), bedarf dieselbe Umsetzung mit dem methylsubstituierten Derivat **2** weit höherer Temperaturen und längerer Reaktionszeiten (25°C; 30–60 min). Die Reaktionen von Ethyl- sowie Allylazid mit **1** gehen im Temperaturbereich –10... 0°C langsam vonstatten, während mit dem Komplex **2** abermals erst bei Raumtemperatur eine sichtliche Reaktion eintritt (Reaktionsdauer 24–30 h). Die Wolfram-Verbindung **3** schliesst sich mehr dem Molybdän-Komplex **1** an. Diese Reaktivitätsabstufung kann nicht allein auf sterische Faktoren zurückgeführt werden, welche insbesondere dann plausibel sind, wenn man fünfgliedrige [2 + 3]-Cycloaddukte als Zwischenstufen der Reaktion annimmt. In Betracht zu ziehen ist jedenfalls die durch fünffache Methyl-Substitution erhöhte Donatorwirkung des Cyclopentadienyl-Liganden, die sich über eine aus PE-

TABELLE 2

KERNRESONANZSPEKTREN DER METALLACYCLEN 5–7

Verbindung	¹ H-NMR ^a	(¹ H) ¹³ C-NMR ^b		
5a	δ(CH ₃)	3.40 (s, 3H), 3.42 (s, 3H)	δ(CO)	236.17, 233.54, 211.13
	δ(C ₅ H ₅)	5.44 (s, 5H), 5.82 (s, 3H)	δ(C ₅ H ₅)	102.62, 93.58
5b	δ(CH ₃)	1.10, 1.33 (2t, Gesamtintensität 6H; ³ J(H,H) 7 Hz)	δ(CH ₃)	30.35, 55.43
	δ(CH ₂)	3.51 (q, 2H; ³ J(H,H) 7 Hz); 3.89 (mc, 2H; ³ J(H,H) 7 Hz)	δ(CO)	236.45, 233.92, 210.10
	δ(C ₅ H ₅)	5.41 (s, 5H), 5.84 (s, 5H)	δ(C ₅ H ₅)	102.57, 93.93
			δ(CH ₃)	15.20, 15.47
6a	δ(C ₅ (CH ₃) ₅)	1.89 (s, 15H), 1.99 (s, 15H)	δ(CH ₂)	38.90, 62.45
	δ(NCH ₃)	3.15 (s, 6H), 3.44 (s, 6H)	δ(CO)	242.14, 235.32
			δ(C ₅ (CH ₃) ₅)	10.00, 11.01
6b	δ(CH ₃)	1.12 (t, 3H), 1.40 (t, 3H; ³ J(H,H) 7 Hz)	δ(C ₅ (CH ₃) ₅)	104.03, 115.59
	δ(CH ₂)	3.39 (q, 2H), 3.92 (2q, 2H)	δ(CH ₃)	30.29, 51.03
	δ(C ₅ (CH ₃) ₅)	1.92 (s, 15H), 2.02 (s, 15H)		
6c	δ(C ₅ (CH ₃) ₅)	1.85 (s, 15H), 1.94 (s, 15H)		
	δ(CH ₂ N)	3.76 (mc, 2H), 4.53 (mc, 2H)		
	δ(CH ₂ =)	5.10 (mc, 4H)		
	δ(C=CH–)	5.69 (mc, 1H), 6.06 (mc, 1H)		
7a	δ(C ₅ (CH ₃) ₅)	2.00 (s, 15H), 2.11 (s, 15H)		
	δ(NCH ₃)	2.90 (s, 3H), 3.41 (s, 3H)		
7b	δ(C ₅ (CH ₃) ₅)	2.01 (s, 15H), 2.13 (s, 15H)		
	δ(CH ₃)	1.06 (t, 3H), 1.37 (t, 3H; ³ J(H,H) 7 Hz)		
	δ(CH ₂)	3.17 (mc, 2H), 3.85 (mc, 2H)		

^a Bruker WH 270 (270 MHz); 20°C, CDCl₃ int. TMS. ^b Breitbandentkoppelte Spektren, Nicolet 300 WB und Bruker WH 270. Die Spektren wurden bei 25–28°C in CDCl₃-Lösung aufgenommen und sind gegen int. TMS standardisiert.

spektroskopischen Ionisierungsenergien abgeleitete [9a] und für Benzol-Derivate bewährte [9b] Störungsformel wie folgt abschätzen lässt:

$$\Delta IE^v \approx \underbrace{\sum (C_{J\mu}^{HMO})^2}_{\approx 1} \delta\alpha_{CH_3} + \sum_x \Delta\sigma_{CH_3} \quad (4)$$

$$\approx 1 \quad \times 0.86 \text{ eV} + 5 \times 0.09 \text{ eV} \approx 1.3 \text{ eV}$$

Demnach sollte die erste Ionisierungsenergie eines planaren η^5 -Cyclopentadienyl-Liganden durch 5 Methylgruppen um etwa 1.3 eV gesenkt und seine Donor-Funktion beträchtlich verstärkt werden. In gleicher Weise könnte die erniedrigte effektive Kernladung von Wolfram- relativ zu Molybdänzentren wirken, da die Komplexe **2** und **3** strukturchemisch praktisch identisch sind [10–13]. Insgesamt sollten die hier beschriebenen mehrstufigen Azid-Reaktionen durch elektronenreiche Metallzentren begünstigt, durch sterisch anspruchsvolle Komplex-Liganden und Alkylazide jedoch erheblich behindert werden.

Kristall- und Molekülstruktur des metallorganischen Azid/Nitren-Derivates **6b**

Die nicht vorhersehbare Molekülstruktur des Verbindungstyps **5–7** wurde für das Ethylazid-Derivat **6b** röntgenstrukturanalytisch ermittelt und ist in Fig. 1 und 2 wiedergegeben. Die Atomkoordinaten und thermischen Parameter sind in Tab. 3 aufgelistet, während Tab. 4 und 5 die wichtigsten Strukturdaten sowie die Definitionen bester Ebenen nebst der Interplanarwinkel enthalten *. Röntgenographische Informationen sind in Tab. 6 aufgenommen.

Die Verbindung zeichnet sich strukturchemisch durch zwei voneinander weitgehend unabhängige Baugruppen aus: Ein intaktes Azid verbrückt die Metall–Metall-Bindung unsymmetrisch über das endständige Stickstoffatom (196.4(7) bzw. 208.8(7) pm; Tab. 4) und erzeugt somit die zentrale Dreiring-Geometrie Mo(1)–N(2)–Mo(2); intramolekularer nucleophiler Angriff des Stickstoffatoms N(4) auf eine Metall-carbonyl-Funktion führt zum Ringschluss und ergibt dabei einen fünfgliedrigen Metallacyclus. Das zweite an der Reaktion beteiligte Azid-Molekül erleidet eine metallinduzierte N_2 -Eliminierung; der Nitren-Rumpf findet sich im Endprodukt als endständiger Ligand, der sich dem Metallatom Mo(1) über eine Dreifachbindung annähert ($d\text{Mo}(1)\text{--N}(1)$ 172.6(9) pm) und mit diesem eine lineare Atomsequenz Mo–N–C bildet.

Der Nitren-Ligand

In der strukturchemisch hervortretenden Baugruppe Mo–N–CH₂–CH₃ fungiert der Ethylnitren-Ligand gegenüber dem Metallzentrum Mo(1) als einzähniger Vier-elektronen-Ligand, der strukturchemisch mit Carbin-Liganden vergleichbar ist [14]. Erwartungsgemäss ist der Metall–Stickstoff-Abstand sehr kurz und mit 172.6(9) pm in den Bereich von Metall–Stickstoff-Dreifachbindungen einzuordnen [5a]. Geringere Bindungslängen weisen nur noch die substituentenfreien Nitrido-Komplexe vom Typ $L_x\text{Mo}\equiv\text{N}$ auf (< 163 pm; [5b,15]). In Nitren-Komplexen des vorliegenden Typs scheinen die Metall–Stickstoff-Abstände nur wenig zu variieren; so wurde auch für

(Fortsetzung s.S. 228)

* Die vollständigen Listen der Strukturdaten sowie der thermischen Parameter sind bei den Autoren (W.A.H., M.L.Z.) verfügbar.

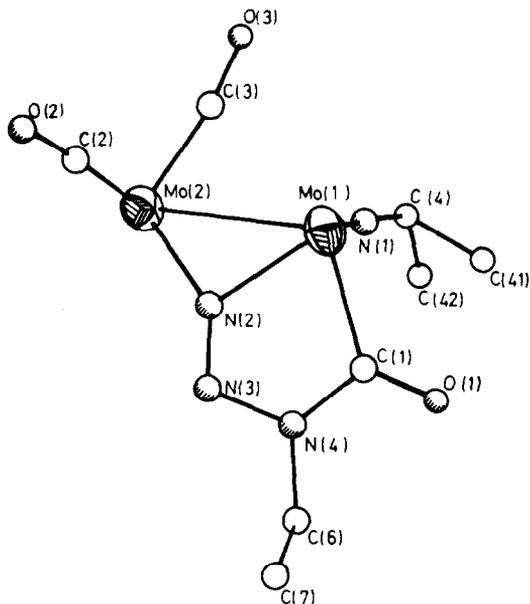


Fig. 1. Molekülstruktur der zweikernigen Molybdän-Verbindung **6b**. Die Wasserstoffatome sowie die Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Atome C(41) bzw. C(42) zusammen repräsentieren das C-Atom der fehlgeordneten Methyl-Gruppe des Ethylnitren-Liganden.

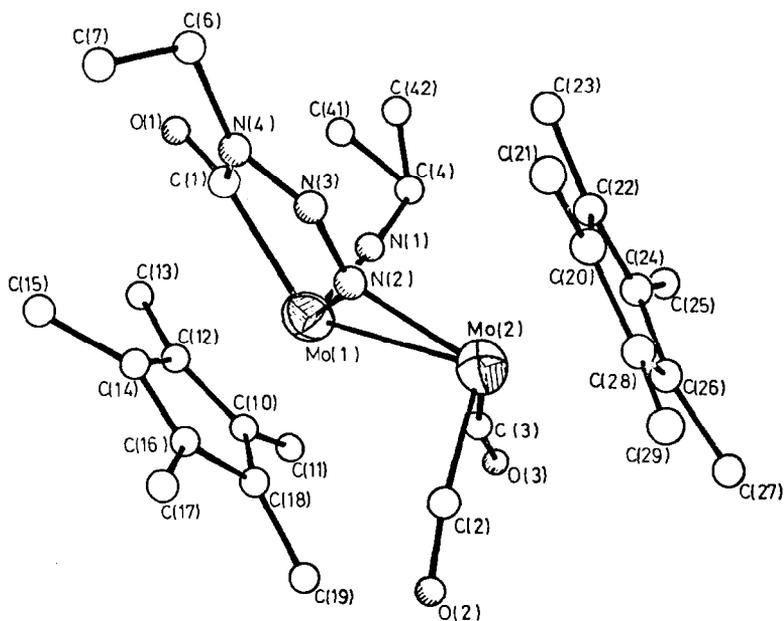


Fig. 2. Molekülstruktur von **6b**. Diese Darstellung verdeutlicht die bicyclische Metallacyclen-Geometrie der Verbindung und lässt die gegenseitige Faltung der Drei- und Fünfringstrukturen entlang der Mo(1)-N(2)-Bindung erkennen.

TABELLE 3
 ATOMPARAMETER ($\times 10^4$) UND TEMPERATURFAKTOREN DES ZWEIKERNIGEN METALLACYCLUS 6b^a

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{equiv}	Atom	x/a	y/b	z/c	U _{equiv}
Mo(1)	2930(1)	1230(1)	2726(1)	48(1)	H(6a)	3863	-2692	1080	95(24)
Mo(2)	3983(1)	1952(1)	3261(1)	45(1)	H(6b)	4566	-2887	1641	95(24)
N(1)	2192(5)	185(10)	2488(5)	68(4)	H(7a)	5072	-2858	673	125(24)
N(2)	3958(4)	812(8)	2353(4)	40(3)	H(7b)	5308	-1326	974	125(24)
N(3)	4366(5)	-165(9)	2792(4)	51(4)	H(7c)	4707	-1470	307	125(24)
N(4)	3937(6)	-998(9)	1565(5)	60(4)	H(11a)	1279	3624	2329	133(9)
C(1)	3168(1)	-684(12)	1430(6)	57(5)	H(11b)	991	2442	1762	133(9)
O(1)	2774(4)	-1505(8)	1047(4)	82(4)	H(11c)	965	4077	1538	133(9)
C(2)	4358(6)	3738(15)	2968(7)	65(5)	H(13a)	1048	783	894	133(9)
O(2)	4678(5)	4831(10)	2867(5)	115(5)	H(13b)	1666	-68	473	133(9)
C(3)	2910(7)	2857(14)	3278(6)	64(6)	H(13c)	1399	1464	196	133(9)
O(3)	2339(5)	3466(11)	3440(4)	99(4)	H(15a)	2941	198	14	133(9)
C(4)	1565(7)	-687(16)	2849(8)	127(8)	H(15b)	3722	1028	105	133(9)
C(41)	1287	8283	2274	129(8)	H(15c)	3018	1751	-319	133(9)
C(42)	1738	8027	2757	51(1)	H(17a)	4198	4093	1472	133(9)
C(6)	4329(18)	-2260(15)	1276(9)	79(8)	H(17b)	4026	4071	616	133(9)
C(7)	4894(8)	-1897(15)	763(8)	137(9)	H(17c)	4423	2742	1010	133(9)
C(18)	1992(6)	2979(13)	1482(6)	66(5)					

C(11)	1247(6)	3355(17)	1818(7)	100(7)	H(19a)	3308	5212	2197	133(9)
C(12)	2092(6)	1881(14)	967(6)	72(5)	H(19b)	2435	5129	2349	133(9)
C(13)	1503(7)	872(16)	624(7)	122(8)	H(19c)	2701	5902	1637	133(9)
C(14)	2872(7)	1925(13)	735(5)	61(5)	H(21a)	5333	-1026	3168	133(9)
C(15)	3175(8)	1130(16)	85(6)	84(7)	H(21b)	5594	-1025	4007	133(9)
C(16)	3229(6)	3038(13)	1135(5)	57(5)	H(21c)	5801	281	3505	133(9)
C(17)	4051(7)	3495(14)	1056(7)	76(7)	H(23a)	3239	-1761	3872	133(9)
C(18)	2696(6)	3693(12)	1596(6)	57(5)	H(23b)	4093	-2208	4048	133(9)
C(19)	2802(8)	5115(12)	1973(7)	92(7)	H(23c)	3814	-1815	3238	133(9)
C(20)	4778(9)	392(18)	3920(6)	72(6)	H(25a)	2608	37	4375	133(9)
C(21)	5420(9)	-433(18)	3598(8)	127(9)	H(25b)	2602	1674	4596	133(9)
C(22)	4028(9)	-160(14)	4005(7)	66(6)	H(25c)	2823	497	5191	133(9)
C(23)	3759(10)	-1597(14)	3750(7)	140(8)	H(27a)	3441	3428	4960	133(9)
C(24)	3627(7)	914(19)	4375(7)	70(6)	H(27b)	4154	4272	4698	133(9)
C(25)	2853(7)	763(21)	4682(8)	146(9)	H(27c)	4193	3498	5467	133(9)
C(26)	4111(8)	2096(15)	4519(6)	66(6)	H(29a)	5302	3381	4581	133(9)
C(27)	3990(8)	3445(14)	4966(6)	115(8)	H(29b)	5804	3118	3903	133(9)
C(28)	4816(8)	1771(16)	4230(6)	62(6)	H(29c)	5925	2163	4613	133(9)
C(29)	5553(7)	2661(15)	4299(7)	111(7)					

^a $U_{\text{equiv}} = 1/3$ der Spur von \tilde{U} : diagonalisierte U -Matrix.

TABELLE 4

STRUKTURDATEN DES ZWEIKERNIGEN METALLACYCLUS **6b**

Bindungslängen (pm)			
Mo(1)–Mo(2)	292.4(1)	Mo(1)–N(1)	172.6(9)
Mo(1)–N(2)	206.8(7)	Mo(1)–C(1)	217.4(11)
Mo(1)–C(10)	236.6(12)	Mo(1)–C(12)	233.8(11)
Mo(1)–C(14)	243.4(10)	Mo(1)–C(16)	245.4(11)
Mo(1)–C(18)	241.8(11)	Mo(2)–N(2)	196.4(7)
Mo(2)–C(2)	192.4(13)	Mo(2)–C(3)	192.7(13)
Mo(2)–C(20)	238.4(15)	Mo(2)–C(22)	238.0(13)
Mo(2)–C(24)	231.1(13)	Mo(2)–C(26)	229.7(10)
Mo(2)–C(28)	232.2(12)	N(1)–C(4)	153.6(17)
N(2)–N(3)	126.0(11)	N(3)–N(4)	141.4(12)
N(4)–C(1)	138.5(16)	N(4)–C(6)	146.6(18)
C(1)–O(1)	121.9(14)	C(2)–O(2)	117.6(16)
C(3)–O(3)	119.6(15)	C(4)–C(41)	147.8(14)
C(4)–C(42)	124.2(15)		
C(6)–C(7)	143.1(22)	C(10)–C(11)	150.8(17)
C(10)–C(12)	139.8(17)	C(10)–C(18)	140.4(16)
C(12)–C(13)	150.2(17)	C(12)–C(14)	144.9(16)
C(14)–C(15)	151.0(17)	C(14)–C(16)	138.9(16)
C(16)–C(17)	151.4(16)	C(16)–C(18)	142.1(16)
C(18)–C(19)	149.1(16)	C(20)–C(21)	150.1(22)
C(20)–C(22)	142.5(22)	C(20)–C(28)	139.6(21)
C(22)–C(23)	147.8(18)	C(22)–C(24)	140.7(21)
C(24)–C(25)	149.6(17)	C(24)–C(26)	140.1(21)
C(26)–C(27)	151.0(19)	C(26)–C(28)	139.8(20)
C(28)–C(29)	153.0(19)		
Bindungswinkel (°)			
Mo(2)–Mo(1)–N(1)	99.2(3)	Mo(2)–Mo(1)–N(2)	42.1(2)
N(1)–Mo(1)–N(2)	112.7(4)	Mo(2)–Mo(1)–C(1)	112.8(3)
N(1)–Mo(1)–C(1)	89.1(4)	N(2)–Mo(1)–C(1)	73.1(4)
Mo(1)–Mo(2)–N(2)	44.9(2)	Mo(1)–Mo(2)–C(2)	104.1(3)
N(2)–Mo(2)–C(2)	101.0(4)	Mo(1)–Mo(2)–C(3)	64.6(3)
N(2)–Mo(2)–C(3)	109.4(4)	C(2)–Mo(2)–C(3)	91.0(5)
Mo(1)–N(1)–C(4)	174.6(8)	Mo(1)–N(2)–Mo(2)	93.0(3)
Mo(1)–N(2)–N(3)	125.3(6)	Mo(2)–N(2)–N(3)	139.1(6)
N(2)–N(3)–N(4)	110.8(8)	N(3)–N(4)–C(1)	118.8(9)
N(3)–N(4)–C(6)	115.8(10)	C(1)–N(4)–C(6)	124.9(10)
Mo(1)–C(1)–N(4)	111.7(7)	Mo(1)–C(1)–O(1)	129.1(9)
N(4)–C(1)–O(1)	119.0(10)	Mo(2)–C(2)–O(2)	172.4(10)
Mo(2)–C(3)–O(3)	166.3(9)	N(1)–C(4)–C(41)	104.7(9)
N(1)–C(4)–C(42)	105.2(10)		
N(4)–C(6)–C(7)	113.4(12)		

das Derivat $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{N}^1\text{C}_4\text{H}_9)(\mu\text{-S})]_2$ ein vergleichbarer Abstand gefunden (173 pm; [16]). Chisholm et al. teilen für den *p*-Tolylnitren-Komplex $[\text{Mo}(\text{O}^1\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{NR})(\mu\text{-NR})]_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CH}_3$) einen Mo–N-Abstand von 174(1) pm mit [17]. Diese Molybdän–Stickstoff-Abstände sind noch erheblich kürzer als in Isocyanato-Derivaten (205.7 pm; [8b]) und in Methylenamido-Komplexen (187.9 pm; [8b]); für die letztgenannten Systeme sind auch aufgrund der gefundenen

TABELLE 5

BESTE EBENEN UND INTERPLANARWINKEL DES METALLACYCLUS **6b**^a

<i>Ebene A</i>						
Atom	Mo(1)*	Mo(2)*	N(2)*			
Abstand v.d. Ebene	0.0	0.0	0.0			
<i>Ebene B</i>						
	Mo(1)*	Mo(2)*	N(2)*	N(3)*	N(4)*	C(1)*
	14.73	-19.78	17.77	10.73	-6.44	-17.02
<i>Ebene C</i>						
	Mo(1)*	N(2)*	N(3)*	N(4)*	C(1)*	
	2.70	-2.98	0.89	2.95	-3.6	
<i>Ebene D</i>						
	Mo(1)*	C(4)*	C(41)*	C(42)*	N(1)*	
	9.16	-34.07	-27.57	59.57	-7.08	
<i>Ebene E</i>						
	Mo(1)*	C(1)*	O(1)*	Mo(2)		
	0.0	0.0	0.0	-107.01		
<i>Ebene F</i>						
	Mo(2)*	C(2)*	O(2)*	Mo(1)*		
	26.60	-4.92	-21.69	-28.90		
<i>Ebene G</i>						
	Mo(2)*	C(3)*	O(3)*	Mo(1)*		
	0.03	0.0	0.03	-79.31		
<i>Ebene H</i>						
	N(2)*	N(3)*	N(4)*	C(1)*	Mo(1)	
	0.50	-0.89	0.87	-0.48	13.43	
<i>Ebene I</i>						
	N(1)*	C(4)*	C(41)*	C(42)*	Mo(1)	
	21.18	-53.51	-2.73	35.06	97.16	
<i>Ebene K</i>						
	C(10)*	C(12)*	C(14)*	C(16)*	C(18)*	
	-0.74	0.85	-0.65	0.21	0.32	
<i>Ebene L</i>						
	C(20)*	C(22)*	C(24)*	C(26)*	C(28)*	
	0.38	-0.08	-0.25	0.49	-0.54	

Interplanarwinkel (°)

	B	C	D	E	F	G	H	I	K	L
A	11.1	18.9	109.9	24.2	101.0	16.1	17.7	88.1	143.8	132.4
B		8.2	105.2	14.9	93.6	25.6	7.7	79.9	145.8	138.0
C			104.4	7.9	90.7	33.8	2.5	76.6	148.3	143.5
D				109.1	19.5	104.5	106.8	32.5	46.0	53.2
E					93.8	40.0	7.3	79.4	154.5	151.4
F						100.9	93.3	14.5	63.0	72.2
G							33.1	90.3	129.6	116.7
H								79.1	150.4	144.8
I									77.3	85.7
K										16.1

^a Die Ebene definierende Atome sind mit * gekennzeichnet. Die Abstände der Atome von der Ebene sind in pm angegeben.

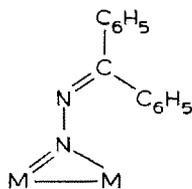
Bindungslängen eher Metall–Stickstoff-Doppelbindungen zu formulieren. Die Atomsequenz der Metall–Nitren-Einheit weicht von der Linearität nur wenig ab (174.6(8)°; Tab. 4).

Da terminale Nitren- ebenso wie Nitrido-Liganden einen ausserordentlich starken *trans*-Effekt nach sich ziehen [5], ist es nicht verwunderlich, dass das Metallatom Mo(1) keinen Carbonyl-Liganden mehr trägt. Das vorliegende System gehört somit zu den sehr seltenen Beispielen, bei denen es im Zuge von Ligand-Additionen an die Metall–Metall-Dreifachbindungen der Komplexe 1–3 zur Carbonyl-Substitution kommt [18].

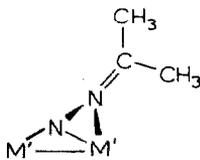
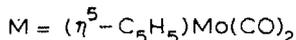
Die Frage, ob auch die im Vergleich zur Mo(2)–N(2)-Bindung stark aufgeweitete Mo(1)–N(2)-Bindung vom geminalen Nitren-Liganden zu verantworten ist, muss insbesondere deswegen offen bleiben, weil beide Struktureinheiten miteinander einen Winkel von 112.7(4) pm einschliessen und somit der *trans*-Effekt nicht mehr in voller Ausprägung zur Geltung kommt (Tab. 4).

Die metallacyclischen Strukturkomponenten

Das Stickstoffatom N(2) überbrückt die Metall–Metall-Bindung, die aufgrund ihres Bindungsabstandes (Mo(1)–Mo(2) 292.4(1) pm; Tab. 4) den Charakter einer Einfachbindung trägt; Vergleichsdaten hierzu sind an anderer Stelle einander gegenübergestellt [8a,8b,19,20]. Hinsichtlich der Brückengeometrie erinnert der hier beschriebene Komplex **6b** an die Strukturdetails der von Curtis et al. untersuchten Diphenyldiazomethan-Brücke, die sich in Verbindung C ebenfalls unsymmetrisch an die Metall–Metall-Bindung anlagert (191.4(8) bzw. 208.3(8) pm; [21]). Im Gegensatz zum Diazoalkan-Komplex schliesst sich das Brückenkopf-Stickstoffatom N(2) dem nächstfolgenden Stickstoffatom N(3) über eine Doppelbindung an (**6b**: 126.0(11) pm; Tab. 4; C: 135.2(10) pm [21]). Die entsprechenden Abstände in Diimin,



C



D



HN=NH, und seinem Dimethyl-Derivat, CH₃N=NCH₃, sind nicht viel kleiner als im vorliegenden System (123.0 bzw. 124 pm; [22]). Dennoch darf nicht übersehen werden, dass diese Bindung bei der Komplexbildung des Azids um immerhin ca. 14 pm aufgeweitet wird (freies Methylazid: *d*(N–N) 112 pm [23]). Eine viel drastischere Aufweitung trifft die Bindung N(3)–N(4), die mit einer Länge von 141.4(12) pm den Daten von Hydrazin und seinen Derivaten nahekommt (Richtwert 145.3 pm; [24]) und somit als Einfachbindung zu klassifizieren ist (Fig. 2).

Durch den Cyclisierungsprozess neu geschaffen wurde die Bindung zwischen N(4) und dem Carbonyl-Kohlenstoffatom C(1), die mit 138.5(16) pm Mehrfachbindungscharakter aufweist (vgl. [24]). Erwartungsgemäss ist die davon betroffene C(1)–O(1)-Bindung im Vergleich mit den terminalen Metall-Carbonyl-Liganden signifikant aufgeweitet und besitzt eine Bindungslänge von 121.9(14) pm (Tab. 4). Die hier gefundene Bindungsalternanz des fünfgliedrigen Metallacyclus wurde unlängst bei einem verwandten Osmium-Komplex beobachtet [25]. Wie bei letzterem ist das Ringsystem nahezu planar (Ebene B; Tab. 5) und schliesst mit der Dreiring-Struktur Mo(1)–N(2)–Mo(2) einen Winkel von 168.9° ein (Ebenenpaar A/B; Tab. 5). Dies entspricht einer geringfügigen gegenseitigen Faltung der Fünfring- und Dreiring-Ebenen um die Bindung Mo(1)–N(2). Dennoch bleibt das Brückenkopf-Stickstoffatom N(2) praktisch planar konfiguriert (Winkelsumme 357.4°); es ist damit weit weniger sterisch exponiert als die Stickstoffbrücke im η^1 : η^2 -Diazoalkan-

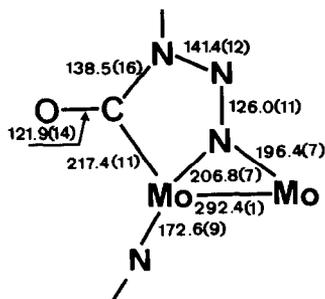


Fig. 3. Herzstück der Molekülstruktur der Molybdän-Verbindung **6b**. Die Ebenen der beiden Metallacyklen Mo–N–Mo und Mo–C–N–N–N–Mo schliessen einen Winkel von 168.9° ein.

Komplex **D** (Winkelsumme 276.5°; [8a]). Fig. 2 bringt die dachartige Faltung der beiden cyclischen Strukturelemente besonders gut zum Ausdruck. Die übrigen Strukturdaten weichen von jenen in anderen zweikernigen Komplexen des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_x\text{L}_y$ nicht ab und erübrigen deshalb eine eingehende Diskussion an dieser Stelle. Erwähnung soll noch die bezüglich der Mo(1)–N(1)–Mo(2)-Ebene transoide Anordnung der beiden zentrisch gebundenen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden finden (Ebenenpaar K/L; Interplanarwinkel 163.9°; Tab. 5).

Nach Ausweis der Kristallstrukturanalyse des Derivats **6b** lassen die Metall–Metall-Dreifachbindungen der Zweikernkomplexe **1–3** grundsätzlich die Addition von Organoaziden zu, wobei sich wie im Falle einiger Diazoalkane [19] infolge der verbrückenden Koordination des endständigen Stickstoffatoms Dreiring-Strukturen (M–N–M) ausbilden (Fig. 3). Im Gegensatz zu Diazoalkanen weisen jedoch die Azide ein weiteres nucleophiles Skelettatom auf (hier: N(4)), das Sekundärreaktionen zulässt und im vorliegenden Beispiel eine Cyclisierung bewerkstelligt.

Die Gasphasen-Pyrolyse von Allylazid

Als Beispiel für den andersartigen Verlauf der thermischen Alkylazid-Zersetzung in der Gasphase, bei der unter den Messbedingungen weder Fünfring-Cycloaddition noch intermediäre Alkylnitren-Bildung beobachtet werden, sei hier diejenige von Allylazid beschrieben [26]. Die Pyrolyse wird in einem von aussen beheizten Quarzrohr durchgeführt (vgl. Exp. Teil); als Messsonde dienen die Ionisationsmuster, die in einem angeschlossenen Photoelektronen-Spektrometer in Echtzeit und über den vorgegebenen Temperaturbereich kontinuierlich registriert werden können [4d]. In der Gasphase liegt Allylazid monomer vor [27]; dies lässt sich durch Vergleich seines Photoelektronen-(PE)-Spektrums (Fig. 4: 300 K) mit den berechneten MNDO-Eigenwerten beweisen, der zu einer Koopmans' Korrelation

$$IE_n^o = 0.8 + 0.91(-\epsilon_j^{\text{MNDO}}) \quad (5)$$

mit der geringen Standardabweichung $SE = 0.27$ führt. Als Struktur ist eine ebene *trans*-Anordnung (C_s) der Vinyl- und Azid-Gruppen angenommen worden, welche eine beidseitige maximale "Hyperkonjugations"-Wechselwirkung der zwischengeschalteten Methylen-Brücke zulässt. Die MNDO-Orbitaldiagramme (Fig. 4)

erlauben folgende Zuordnung der prominenten PES-Banden zu den Radikalkation-Zuständen des Allylazids, die bei den verschiedenartigen Ionisierungsvorgängen resultieren: Sowohl im Grundzustand $\tilde{X}(^2A'')$ bei 9.51 eV wie im ersten angeregten Zustand $\tilde{A}(^2A'')$ ist die positive Ladung im $\pi(a'')$ -System senkrecht zur Molekülebene verteilt, mit überwiegender Anteil einer antibindenden $N \cdots N$ -Kombination der Azid-Gruppe oder des Vinyl-Substituenten. Bei 11.20 eV schliesst sich ein σ -Zustand $\tilde{B}(^2A')$ an, der im Azid- π -System in der Molekülebene und dem am α -Stickstoff präformierten N-Elektronenpaar lokalisiert ist. Bei 12.8 und 14 eV folgen weitere $M^+ - \sigma$ -Zustände. Der energetisch nächsthöhere π -Zustand $\tilde{E}(^2A'')$ mit dominierendem (Hyperkonjugations-)Anteil der H_2C -Gruppe wird nach den MNDO-Rechnungen bei etwa 15 eV erwartet. Insgesamt sollte Allylazid nach einer nützlichen Faustregel, welche von der nach dem Pauli-Prinzip halbierten Anzahl der $2p_C$ -, $2p_N$ und $1s_H$ -Valenzelektronen ausgeht [28], $(6 + 9 + 5)/2 = 10$ Ionisierungen im He(I)-

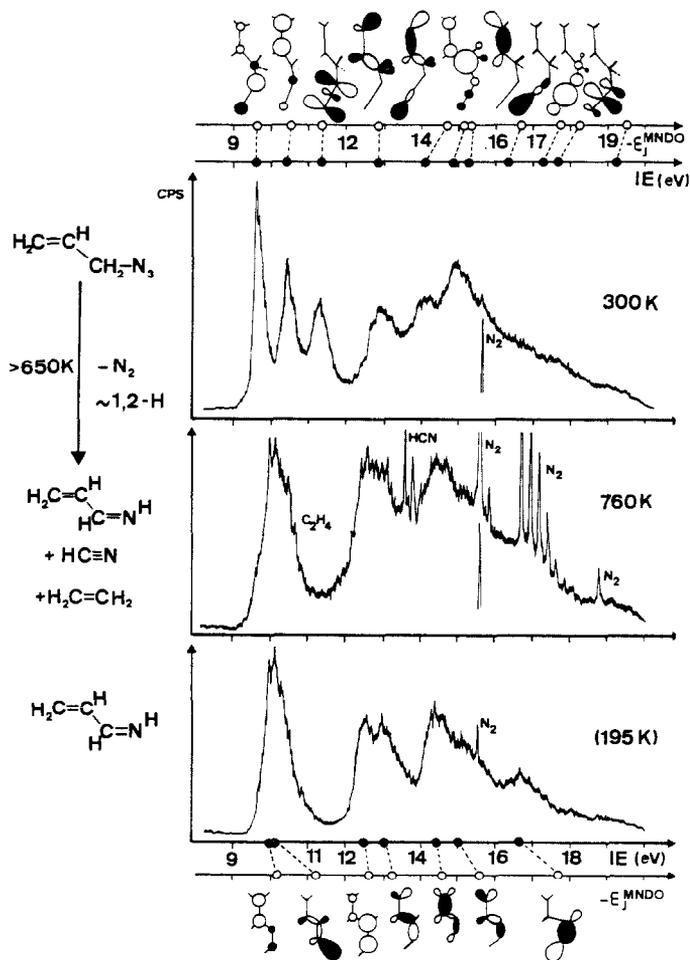


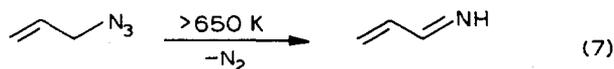
Fig. 4. He(I)-PE-Spektrum von Allylazid bei 300 und 760 K sowie von Acroleinimin [30] mit MNDO-Zuordnung.

Messbereich aufweisen. Die danach noch fehlenden PES-Ionisierungen verbergen sich im Abstieg des aus mehreren überlappenden Banden bestehenden Ionisationshügels zwischen 16 und 21 eV.

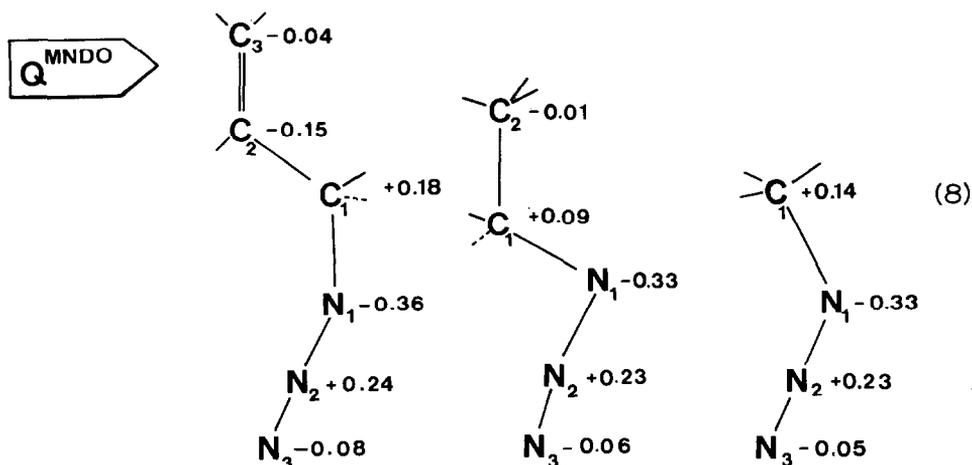
Erhitzt man das im Quarzrohr strömende Allylazid-Gas, so beginnt sich oberhalb 650 K der charakteristische Ionisations-“Fingerabdruck” des abgespaltenen N_2 -Moleküls zu zeigen (vgl. Fig. 4: 760 K; Nadeln bei 15.60/15.86/16.69/16.91/17.13/17.35/17.57 und 18.75 eV [29]). Mit steigender Aussentemperatur verschwinden zugleich die Banden des vorstehend erläuterten Ionisationsmusters von Allylazid, besonders deutlich erkennbar an den Banden bei 9.51 und 11.20 eV (Fig. 4: 760 K). Dafür tritt das Produkt-PE-Spektrum hervor, das in vorliegendem Fall glücklicherweise aus der kürzlich untersuchten thermischen Zersetzung von Diallylamin bekannt ist, bei der sich als thermodynamisch günstiges Abgangsmolekül Propen abspaltet [30,31]:



In den eigenen Untersuchungen konnte das Reaktionsproduktgemisch in einer zwischengeschalteten Kühlfalle ausgefroren und nach fraktioniertem Verdampfen des Propens das PE-Spektrum des schwerer flüchtigen Acroleinimins direkt registriert werden [30]. Spektrenvergleich (Fig. 4: 760 K und Acroleinimin) beweist unzweideutig, dass die thermische Zersetzung von Allylazid unter 1,2-H-Verschiebung zu Acroleinimin führt:

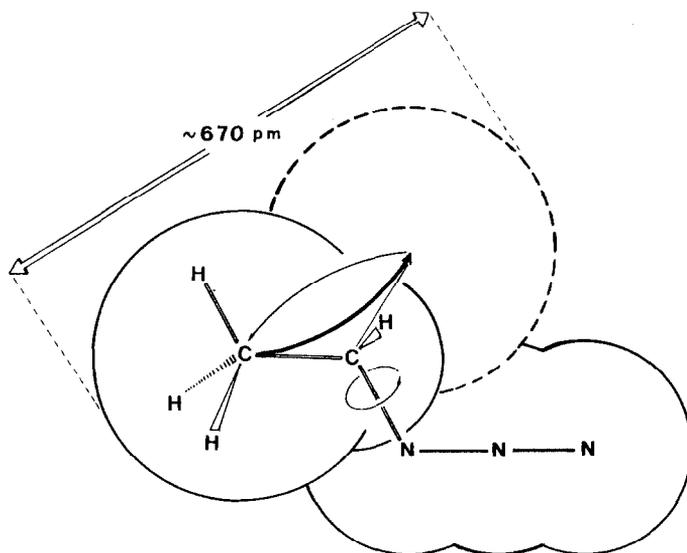


Angemerkt sei, dass sich bei 760 K bereits ein konsekutiver zweiter Reaktionskanal öffnet: An den spitzen Nadeln bei 13.60, 13.82 und 13.99 eV [29] zeigt sich das Auftreten von Cyanwasserstoff, der auch bei der Pyrolyse von Methylazid bei Temperaturen oberhalb 850 K beobachtet wird (vgl. Gl. 1). Des weiteren erkennt



man bei 10.51 eV die π -Ionisierungsnadel von Ethen [29] als zugehöriges Spaltprodukt. Abschliessend sollen – gestützt auf die Koopmans-Korrelation für Allylazid (Gl. 5) mit der geringen Standardabweichung $SE = 0.27$, welche eine zufriedenstellende Qualität der MNDO-Rechenergebnisse suggeriert – die MNDO-Ladungsdichten der hier insgesamt untersuchten Alkylazide vorgestellt werden (siehe Gl. 8).

Wie aus dem Vergleich ersichtlich werden keine signifikanten Unterschiede vorausgesagt. Für eine Erklärung der frappierenden Reaktivitätsunterschiede bei Umsetzung der Alkylazide mit den verschiedenen Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-dimetall-tetracarbonylen **1–3** scheiden demnach Ladungsdichten-Unterschiede der terminalen Azid-Stickstoffe in erster Näherung aus. Hinzuweisen ist jedoch – insbesondere für eine eventuelle Fünfring-Cycloaddition der nach den MNDO-Ladungsdichten, $R-\overset{\delta^-}{N}-\overset{\delta^+}{N}-\overset{\delta\delta^-}{N}$, dipolar präformierten Alkylazide – auf den unterschiedlichen Raumbedarf der Alkylgruppen: Wird z.B. in Ethylazid das vermutlich nur durch geringe Energiebarrieren getrennte Konformeren-Gleichge-



wicht eingestellt, so würde nach einer Wirkungsradien-Kontur [32] ein dynamischer Alkylgruppen-Kegel von etwa 670 pm resultieren, der gegenüber dem Methylgruppen-Wirkungsradius von nur 200 pm [32] für das rasch abreagierende Methylazid beträchtlich vergrössert wäre.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in Inertgasatmosphäre durchgeführt (N_2 ; Schlenkrohrtechnik). Die Metallkomplexe **1–3** wurden nach publizierten Methoden dargestellt [33–35], ebenso die Azide **4a–4c** [26,36]. Florisil war ein Produkt der Fa. Merck, Darmstadt (Merck 12999; 100–200 mesh ASTM).

Umsetzung von Methylazid (4a) mit Bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän](Mo–Mo) (1)

Zu einer Lösung von 868 mg (2.0 mmol) **1** in ca. 50 ml Tetrahydrofuran tropft

man innerhalb von 10 min bei -78°C (Trockeneis/Aceton) etwa 10 ml einer 10%-igen Methylazid/Diethylether-Lösung (ca. 20 mmol). Unter starker Gasentwicklung wird die anfangs tiefrote Lösung intensiv blau. Man lässt unter Rühren langsam auf 0°C kommen und entfernt dann das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Nach sorgfältigem Trocknen des dunkelblauen Rückstandes wäscht man mehrmals mit wenig kaltem Ether (0°C) und nimmt anschliessend in Toluol/Methylenchlorid (1/1) auf. Man filtriert rasch über etwa 10 cm Florisil und dampft das dunkelblaue Filtrat im Ölpumpenvakuum ein. Durch Umkristallisation aus wenig Methylenchlorid/Diethylether (3/1) erhält man **5a** analysenrein als dunkelblaue Kristalle, die sich in der abgeschlossenen Kapillare ab 152°C unter Gasentwicklung zersetzen. **5a** ist in kristalliner Form luftstabil, seine Lösungen zersetzen sich auch unter Inertgas allmählich bei Raumtemperatur. **5a** ist gut löslich in allen polaren organischen Solventien, mässig löslich in Diethylether, unlöslich in n-Pentan und n-Hexan. Ausb. 895 mg (91%).

Gef.: C, 36.61; H, 3.21; Mo, 38.10; N, 11.04; O, 10.37. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_3$ (192.17) ber.: C, 36.61; H, 3.25; Mo, 38.99; N, 11.38; O, 9.75%. Molmasse 484 (FD-MS; aus Aceton-Lösung; Bezugsisotop ^{92}Mo).

Umsetzung von Ethylazid (4b) mit Bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)-molybdän](Mo-Mo) (1)

Eine Lösung von 868 mg (2.0 mmol) **1** in 50 ml Tetrahydrofuran wird in einem Kältebad auf -30°C abgekühlt und bei dieser Temperatur tropfenweise mit insgesamt 10 ml einer 10%-igen Ethylazid/THF-Lösung versetzt. Die anfangs tiefrote Lösung verfärbt sich beim langsamen Aufwärmen ab etwa 0°C unter kräftiger Gasentwicklung intensiv blau. Man lässt auf Raumtemperatur kommen, zieht das Solvens im Wasserstrahlvakuum ab und entfernt überschüssiges Ethylazid durch sorgfältiges Trocknen im Hochvakuum. Der so erhaltene blaue feste Rückstand wird zur Reinigung aus Aceton/Methylenchlorid/Diethylether (2/2/1) umkristallisiert. Ausb. 916 mg (88%). Die blaue, mikrokristalline Verbindung **5b** ist in THF, Aceton und Methylenchlorid gut löslich, mässig löslich in Diethylether und nahezu unlöslich in n-Hexan. Kristallin ist sie bis 142°C thermisch stabil. **5b** ist sowohl in Lösung als auch im festen Zustand luftempfindlich. Die Lösungen zersetzen sich bei Raumtemperatur selbst in Abwesenheit von Sauerstoff innerhalb einiger Tage.

Gef.: C, 39.13; H, 3.79; Mo, 36.70; N, 10.31; O, 9.20. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_3$ (520.23) ber.: C, 39.25; H, 3.88; Mo, 36.88; N, 10.76; O, 9.23%. Molmasse 512 (FD-MS; Toluol-Lösung; Bezugsisotop ^{92}Mo).

Umsetzung von Methylazid (4a) mit Bis[dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)molybdän](Mo-Mo) (2)

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 574 mg (1.0 mmol) **2** in 50 ml Tetrahydrofuran gibt man unter magnetischem Rühren 570 mg (10.0 mmol) Methylazid. Dann erwärmt man auf Raumtemperatur. Nach ca. 3 h wird die anfangs rotbraun gefärbte Reaktionsmischung dunkelgrün. Nach 16 h Rühren wird die Reaktionslösung im Wasserstrahlvakuum eingedampft. Anschliessend entfernt man Reste des überschüssigen Methylazids im Hochvakuum. Der dunkelgrüne, feste Rückstand wird in wenig Methylenchlorid aufgenommen und über eine ca. 10 cm lange Florisil-Schicht filtriert. Durch Umkristallisation aus Methylenchlorid/Diethylether (1/3) erhält man die Verbindung **6a** kristallin. Der im festen Zustand

luftstabile Komplex ist gut löslich in Methylenchlorid, Tetrahydrofuran und Toluol, mässig löslich in Diethylether und nahezu unlöslich in n-Hexan. Ausb. 601 mg (95%). Zers. > 164°C (abgeschmolzene Kapillare).

Gef.: C, 47.14; H, 5.57; N, 8.09. $C_{25}H_{36}Mo_2N_4O_3$ (632.16) ber.: C, 47.50; H, 5.69; N, 8.86%. Molmasse 624 (FD-MS; aus Toluol-Lösung; Bezugsisotop ^{92}Mo).

Umsetzung von Ethylazid (4b) mit Bis[dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)molybdän](Mo–Mo) (2)

574 mg (1.0 mmol) **2** in 50 ml THF werden bei Raumtemperatur mit einem grossen Überschuss von **4b** versetzt. Nach 36 h Rühren wird die schliesslich dunkelgrüne Reaktionsmischung im Wasserstrahlvakuum eingedampft. Zur Entfernung von überschüssigem freiem Azid wird der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Anschliessend nimmt man in Methylenchlorid auf und filtriert die Lösung *rasch*(!) über ca. 10 cm Florisil. Das klare, grüne Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingengt. Der Rückstand wird zuletzt aus Methylenchlorid/Diethylether (3/1) umkristallisiert. Das Produkt **6b** ist in allen gebräuchlichen organischen Solventien gut löslich und in festem Zustand stabil gegen Luftsauerstoff. Die Lösungen sind jedoch sauerstoffempfindlich. Ausb. 594 mg (90%).

Gef. C, 49.31; H, 5.94; N, 8.38. $C_{27}H_{40}Mo_2N_4O_3$ (660.50) ber.: C, 49.10; H, 6.10; N, 8.48%. Molmasse 652 (FD-MS; Toluol-Lösung; Bezugsisotop ^{92}Mo).

Umsetzung von Allylazid (4c) mit Bis[dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)molybdän](Mo–Mo) (2)

1.15 g (2.0 mmol) **2** werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und auf 0°C (Eisbad) abgekühlt. Unter magnetischem Rühren versetzt man mit überschüssigem Allylazid. Man lässt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und beobachtet eine allmähliche Farbänderung der anfangs roten Reaktionsmischung. Nach 4–6 h (IR-Kontrolle) ist die Umsetzung vollständig. Die dunkelgrüne Lösung wird im Wasserstrahlvakuum zur Trockne eingedampft. Der feste, dunkle Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet und anschliessend als Suspension in n-Hexan auf eine mit Florisil/Hexan beschickte, wassergekühlte Chromatographiesäule (30 × 3 cm) gegeben. Aus dem dunkelgrünen Diethylether-Eluat erhält man **6c** durch Umkristallisation aus Methylenchlorid/Diethylether (1/1). Ausb. 1.30 g (90%). Die in allen polaren organischen Solventien sehr gut lösliche Verbindung ist in fester Form luftstabil, ihre Lösungen zersetzen sich dagegen unter Einwirkung von Sauerstoff rasch. Fp. 125°C (abgeschlossene Kapillare; heftige Gasentwicklung).

Gef.: C, 50.80; H, 5.89; N, 8.04. $C_{29}H_{40}Mo_2N_4O_3$ (684.52) ber.: C, 50.89; H, 5.89; N, 8.18%. Molmasse 676 (FD-MS; aus Toluol-Lösung; Bezugsisotop ^{92}Mo).

Umsetzung von Methylazid (4a) mit Bis[dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)wolfram](W–W) (3)

1.50 g (2.0 mmol) **3** werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst. Zu der kräftig gerührten Lösung gibt man bei +5°C binnen 5 min tropfenweise insgesamt 10 ml einer 10%-igen etherischen Methylazid-Lösung (20 mmol). Die anfangs kräftig rot gefärbte Lösung wird unter Gasentwicklung rasch blaugrün. Nach 1 h lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur kommen und dampft im Wasserstrahlvakuum zur Trockne ein. Bei einer Ansatzgrösse bis ca. 100 mg **3** erhält man ein hinreichend reines Reaktionsprodukt durch Extraktion des Rohprodukts mit Di-

ethylether und nachfolgende zweimalige Umkristallisation aus Methylenchlorid/Diethylether (1/1). Bei grösseren Ansätzen unterzieht man das dunkle, feste Rohprodukt einer Chromatographie über Florisil bei 0°C (Säule: \varnothing 1.8 cm, l 60 cm). Man trägt die Reaktionsmischung als Suspension in wenig n-Hexan auf die Säule auf. Als erste Zone wird wenig rotes **3** mit Diethylether/Hexan (1/1) eluiert. Aus dem nachfolgenden tiefblauen Diethylether-Eluat erhält man **7a** durch Umkristallisation aus Methylenchlorid/Diethylether (-35°C). Die in kleinen, dunkelblauen Quadern anfallende Verbindung **7a** zersetzt sich bei 204°C unter Gasentwicklung; sie ist in kristalliner Form weitgehend luftstabil. Ihre Lösungen zersetzen sich bei Raumtemperatur auch in Inertgasatmosphäre innerhalb einiger Tage. **7a** ist gut löslich in allen polaren organischen Solventien. Ausb. 1.39 g (86%).

Gef. C, 37.42; H, 4.43; N, 6.84. $C_{25}H_{36}N_4O_3W_2$ (808.26) ber.: C, 37.15; H, 4.49; N, 6.93%. Molmasse 808 (FD-MS; aus Toluol-Lösung; Bezugsisotop ^{184}W).

Umsetzung von Ethylazid (4b) mit Bis[dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)wolfram](W-W) (3)

Eine Lösung von 1.50 g (2.0 mmol) **3** in 50 ml Methylenchlorid wird bei 0°C tropfenweise mit 10 ml einer etwa 10%-igen Ethylazid/Diethylether-Lösung versetzt. Die anfangs rote Reaktionslösung wird beim Aufwärmen auf Raumtemperatur unter kräftiger Gasentwicklung langsam blaugrün. Nach 2 h entfernt man das Lösungsmittel in Wasserstrahlvakuum. Nach sorgfältigem Trocknen im Hochvakuum gibt man das Reaktionsgemisch als Suspension in n-Hexan auf eine mit Florisil/n-Hexan beschickte Chromatographiesäule (60 \times 1.8 cm; 0°C). Mit Diethylether/n-Hexan (1/1) lässt sich das bei der Reaktion entstehende Derivat [$(\eta^5-C_5Me_5)W(CO)_3$]₂ als rote Zone entfernen. Der Komplex **7b** wird anschliessend mit Diethylether als blaue Zone eluiert. Aus dem eingeeengten Eluat erhält man **7b** durch Umkristallisation aus Methylenchlorid/Diethylether (3/1). Blaue, quaderförmige Kristalle. Ausb. 1.33 g (80%). Die in allen polaren organischen Solventien gut lösliche Verbindung zersetzt sich im Bereich 171–180°C.

Gef.: C, 38.78; H, 4.89; N, 6.91; W, 43.72. $C_{27}H_{40}N_4O_3W_2$ (836.32) ber.: C, 38.78; H, 4.82; N, 6.80; W, 43.97%. Molmasse 836 (FD-MS; Toluol-Lösung; Bezugsisotop ^{184}W).

Röntgenstrukturanalyse von 6b

Der Kristall wurde in der üblichen Weise auf einem Goniometerkopf befestigt. Er war deutlich kleiner (0.3 \times 0.3 \times 0.4 mm) als die optimale Kristalldicke (0.231 cm; $\lambda(Mo-K_\alpha)$ 71.069 pm). Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte über eine Gittermatrix, berechnet aus den Einstellwinkeln von 25 diffraktometrisch zentrierten Reflexen (Syntex R3; monochromatische Mo- K_α -Strahlung), die der Reflexintensitäten durch θ -2 θ Abtastung (3-Wertmessung, $2.5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$). Nur die der Intensitätsbedingung $I > 2.5\sigma(I)$ gehorchenden Reflexe wurden für die Rechnungen in Betracht gezogen und mit Gewichtsfaktoren $w = 1/\sigma^2(F)$ versehen. Es wurden LP- und Absorptionskorrekturen (empirisch; Ψ -scans von fünf Reflexen) durchgeführt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C_{2h}^5-P2_1/a$ mit $Z = 4$. Die Lageparameter der beiden Schweratome konnten einer 3d-Pattersonsynthese entnommen werden, die der Stickstoff-, Sauerstoff- und Kohlenstoffatome 3d-Fourier- bzw. Differenzfouriersynthesen. Die Wasserstoffatome wurden mit dem Programmteil H-FIX [37] festgelegt. Die H-Atome wurden isotrop mit einem gemeinsa-

TABELLE 6

KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN DES METALLACYCLUS **6b**

Summenformel: $C_{27}H_{40}Mo_2N_4O_3$	Molekülmasse: 660.5 a.m.u.
Kristallgröße: $0.3 \times 0.3 \times 0.4$ mm	Farbe: dunkelblau
Kristallsystem: monoklin	Raumgruppe: $C_{2h}^5-P2_1/a$; $Z = 4$
Gitterkonstanten:	
a 1749.4(5) pm	
b 925.9(1) pm β 92.96(3)°	
c 1814.7(7) pm	
Dichte: $\rho_{\text{röntg.}}$ 1.487 Mg m ⁻³	Zellvolumen: V 2935.47 $\times 10^6$ pm ³
Linearer Absorptionskoeffizient: μ 8.66 cm ⁻¹	
Drehachse: b	t_{opt} 0.231 cm
System. Auslöschungen: $0k0$ für $k = 2n + 1$; $h0l$ für $h = 2n + 1$	
Gerät: SYNTEX	Messbereich: $2.5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$
Strahlung: Mo- K_α (λ 71.069 pm)	Reflexzahl: 1864 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe
Ermittlung der Atomlagen: Mo aus Patterson; N, C, O aus Fourier ^a ; H aus H-FIX	
R -Werte: $R(\text{isotrop}) = 0.112$; $R(\text{anisotrop}) = 0.054$; $R_w = 0.037$	

^a Die Atomlagen C(41) und C(42) sind statistisch besetzt. An C(4), C(41), C(42) wurden keine Wasserstoffatome festgelegt. Die Atome C(41) und C(42) konnten nicht anisotrop verfeinert werden.

men U -Wert ($U = B/\pi^2$) verfeinert [37,38]. Es konnte eine statistische Verteilung bei der Methylgruppe des Strukturteils Mo-N-CH₂CH₃ festgestellt werden. An der gesamten Ethyl-Gruppierung konnten daher keine Wasserstoffatome festgelegt werden. Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate. Alle Rechnungen basieren auf dem Programm SHELXTL [37]. Die isotrope Verfeinerung in acht Zyklen ergab $R = 0.112$, die anisotrope $R = 0.054$. Mit Gewichtung der Strukturamplituden konnte $R_w = 0.036$ erreicht werden.

$$R_w = \frac{\sum \|F_c\| - |F_o| \sqrt{w}}{\sum F_o \sqrt{w}}; w = 1/\sigma^2(F)$$

Der "Goodness of fit"-Wert $\{[\sum_w (|F_o| - |F_c|)^2]/(n - p)\}^{1/2}$ beträgt 1.398 ($n = 1863$, $p = 357$).

Pyrolyse und PE-Spektren von **4c**

PE-Spektren werden mit einem Perkin-Elmer PS 16-Spektrometer aufgenommen und mit den $^{2}P_{1/2}$ -Ionisierungen von Xe bei 12.13 eV und Ar bei 15.76 eV geeicht. Als weitere Referenz bietet sich insbesondere bei den Pyrolysespektren die $^{2}\Sigma_g^+$ -Ionisierung von N₂ bei 15.60 eV an; zum genaueren Vergleich wird auch das Acroleimin-Spektrum durch eine zusätzliche N₂-Eichung kalibriert. Die Auflösung betrug während der Experimente 45 meV.

Die Pyrolyse von Allylazid wird in einem 40 cm langen, von aussen beheiztem Quarzrohr mit einem Durchmesser von 1.5 cm durchgeführt, das direkt mit dem Hochvakuum-System des PE-Spektrometers verbunden ist. Über ein Nadelventil wird die Allylazid-Strömungsgeschwindigkeit im Rohr auf einem resultierenden,

TABELLE 7

BERECHNETE MOLEKÜLPARAMETER DER VERBINDUNGEN 4a-c

Verbindung	Bindungslängen (pm)	Bindungswinkel (°)
4a	C(1)-H 111	H-C(1)-N(1) 110.7
	C(1)-N(1) 147	C(1)-N(1)-N(2) 117.7
	N(1)-N(2) 125	
	N(2)-N(3) 113	
4b	C(1)-C(2) 154	C(2)-C(1)-N(1) 119.1
	C(1)-N(1) 147	C(1)-N(1)-N(2) 119.7
	N(1)-N(2) 127	N(1)-N(2)-N(3) 163.5
	N(2)-N(3) 113	
4c	C(3)-C(2) 135	C(3)-C(2)-C(1) 122.6
	C(2)-C(1) 150	C(2)-C(1)-N(1) 130.5
	C(1)-N(1) 147	C(1)-N(1)-N(2) 135
	N(1)-N(2) 126	N(1)-N(2)-N(3) 166
	N(2)-N(3) 115	

konstanten Druck von 0.07 mbar eingeregelt. Bei Erhöhung der Rohrtemperatur in Schritten von 20–50° beginnen ab 650 K die charakteristischen Banden des Stickstoffs aufzutreten; bei 750 K ist die Pyrolyse praktisch vollständig. Neben N₂ und dem Hauptprodukt Acroleimin wird bei 13.60 eV die intensive erste Photoionisierungsbande von HCN beobachtet. Das PE-Spektrum des als zweiten Acroleimin-Zersetzungsproduktes zu erwartenden Ethens überlappt teilweise mit dem des Acroleimins. Ethen lässt sich jedoch durch Zwischenschalten einer Kühlfalle und Ausfrieren der schwerer flüchtigen Produkte eindeutig nachweisen. Das Acroleimin-Vergleichsspektrum wurde durch fraktionierendes Verdampfen der Allylamin-Pyrolyseprodukte aus einem 195 K-Bad erhalten [30,31].

MNDO-Rechnungen an 4a–4c

Die MNDO-Rechnungen werden mit dem von M.J.S. Dewar [39] freundlicherweise zur Verfügung gestellten Programm auf der DEC 1091 des Hochschul-Rechenzentrums der Universität Frankfurt durchgeführt. Die Geometrien wurden ausgehend von Standardwerten mit der im Programm enthaltenen Davidson-Fletcher-Powell Subroutine weitgehend optimiert.

Dank

Für Unterstützung unserer Arbeiten durch Sach- und Personalmittel sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und den Ländern Hessen und Baden-Württemberg zu Dank verpflichtet. G.W.K. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie und R.D. der Studienstiftung des Deutschen Volkes für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Literatur

- 1 Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen XLIII; XLII. Mitt.: G. Becker, W.A. Herrmann, W. Kalcher, G.W. Kriechbaum, C. Pahl, C.T. Wagner und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 413; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 501.
- 2 Zugleich 42. Mitt. über Gasphasen-Reaktionen. 41. Mitt.: H. Bock, R. Dammel und B. Roth. ACS Symposium Series: Inorganic Rings and Clusters, im Druck.
- 3 C. Grundmann in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Auflage, Bd. X/3, S. 802 ff., Stuttgart 1965.
- 4 (a) Vgl. die Zusammenfassungen von F.D. Lewis und W.H. Saunders in W. Lwowski (Ed.), *Nitrenes*, Interscience Publ., New York 1980, S. 50 ff, oder W.M. Jones in P. de Mayo (Ed.), *Rearrangements of Ground and Excited States*, Vol. 1., Academic Press 1980, S. 95 ff und Lit. zit.; (b) H. Bock, R. Dammel und L. Horner, *Chem. Ber.*, 114 (1971) 220; (c) H. Bock, S. Aygen und R. Dammel, *J. Amer. Chem. Soc.*, im Druck; vgl. (d) H. Bock und B. Solouki in *Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften: Echtzeit-Gasanalytik in strömenden Systemen*, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 437.
- 5 Zusammenfassende Darstellung über Nitren- und Nitrido-Komplexe: (a) W.A. Nugent und B.L. Haymore, *Coord. Chem. Rev.*, 31 (1980) 123; (b) K. Dehnicke und J. Strähle, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 413.
- 6 Übersichtsartikel: E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 651 (Nobel-Vortrag); *Advan. Organometal. Chem.*, 14 (1976) 1.
- 7 Zusammenfassungen: (a) W.A. Herrmann, *Advan. Organometal. Chem.*, 20 (1982) 159; (b) W.A. Herrmann, *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 65; (c) W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 319.
- 8 (a) L.K. Bell, W.A. Herrmann, G.W. Kriechbaum, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 381; (b) W.A. Herrmann, L.K. Bell, M.L. Ziegler, H. Pfisterer und C. Pahl, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) 39; (c) W.A. Herrmann und L.K. Bell, *J. Organomet. Chem.*, 239 (1982) C4.
- 9 (a) M. Klessinger, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 545; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 525; (b) H. Bock und W. Kaim, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3552.
- 10 Röntgenstrukturanalytisch sind bisher die Derivate $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ (R = H [12a], CH₃ [11]) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ (R = H [12b], CH₃ [13]) etabliert. Die MM-Abstände betragen in der angegebenen Reihenfolge 220–223 pm [12a], 228.0 pm [11], 244.8 pm [12b] und 248.8 pm [13]. Die in der vorliegenden Arbeit festgestellte Reaktivitätsabstufung kann auch wegen der Unsicherheit über die exakte relative Anordnung der Liganden in 3 nicht zuverlässig interpretiert werden; vgl. die Diskussion dieser Molekülstrukturen in Ref. [13].
- 11 (a) J. Potenza, P. Giordano, D. Mastropaolo, A. Efraty und R.B. King, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 1333; (b) J. Potenza, P. Giordano, D. Mastropaolo und E. Efraty, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2540.
- 12 (a) M.D. Curtis und W.M. Butler, *J. Organomet. Chem.*, 155 (1978) 131; (b) R.J. Klingler, W.M. Butler und M.D. Curtis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5034.
- 13 J.-S. Huang und L.F. Dahl, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 57.
- 14 Nitren- und Carbin-Liganden (N–R [5a], bzw. C–R [6]) unterscheiden sich allerdings in ihrer Elektronenbilanz; Carbin-Liganden fungieren ausnahmslos als 3-Elektronen-Systeme [6]. Einen typischen Mo=CR-Abstand von 183.5(25) pm findet man im Komplex $(\text{CO})_5\text{ReMo}(\text{CO})_4$ ($\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$): E.O. Fischer, G. Huttner, T.L. Lindner, A. Frank und F.R. Kreissl, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 157.
- 15 Neuere Beispiele für einkernige Organoimido-Komplexe: (a) D.S. Edwards und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6806; (b) G.V. Goeden und B.L. Haymore, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 157.
- 16 L.F. Dahl, P.D. Frisch und G.R. Gust, *J. Less-Common Metals*, 36 (1974) 255.
- 17 M.H. Chisholm, K. Folting, J.C. Huffman und A.L. Ratermann, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 978.
- 18 J. Wachter, A. Mitschler und J.G. Riess, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2121 und dort zitierte Literatur.
- 19 M.D. Curtis, L. Messerle, N.A. Fotinos und R.F. Gerlach, *Advan. Chem. Ser.*, 155 (1981) 221.
- 20 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.

- 21 L. Messerle und M.D. Curtis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7789.
- 22 A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4.Aufl., S. 647–648, Clarendon Press, Oxford 1975.
- 23 Ref. 22, Tab. 18.4 (S. 650).
- 24 Für N–N-Bindungen erwartet man unter Zugrundelegung der Paulingschen Kovalenzradien die folgenden Abstände: Einfachbindung 148, Doppelbindung 124, Dreifachbindung (N_2) 110 pm. Für C–N-Bindungen gelten als Richtwerte die Abstände 151 (Einfachbindung), 128 (Doppelbindung) und 115 pm (Dreifachbindung); vgl. L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., S. 214 ff; Verlag Chemie, Weinheim 1976, sowie Ref. 22, S. 636 ff.
- 25 K. Burgess, B.F.G. Johnson, J. Lewis und P.R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1982) 2119. Wegen der in diesem Komplex fehlenden Os–Os-Bindung ist der Bindungswinkel der Os–N–Os-Brücke im Vergleich zu **6b** stark aufgeweitet ($121.3(10)^\circ$).
- 26 Dissertation R. Dammel, Universität Frankfurt 1983.
- 27 Zur Struktur des Dimeren vgl. J.C. Pezzullo und J.R. Boyko, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 168 sowie [26].
- 28 Vgl. z.B. H. Bock, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 613 und Lit. zit.
- 29 Vgl. z.B. D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker und C.R. Brundle *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, A Handbook of He(I) Spectra, Wiley-Interscience Ltd., London 1970.
- 30 Diplomarbeit B. Berkner, Universität Frankfurt 1983.
- 31 R. Schulz und A. Schweig (*J. Electron Spectrosc. Rel. Phen.*, 28 (1982) 33) "extrahierten" das PE-Spektrum von Acroleimin durch Computer-Subtraktion des Propen-PE-Spektrums aus demjenigen des Thermolyseproduktgemisches.
- 32 Die verwendeten Wirkungsradien r_{CH_3} , 200, r_H 120 und r_N 150 pm sind L. Pauling *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1962, entnommen.
- 33 R.B. King, M.Z. Iqbal und A.D. King Jr., *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) 53; (b) M.D. Curtis und R.J. Klingler, *J. Organomet. Chem.*, 161 (1978) 23; (c) R.B. King und M.B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.*, 8 (1967) 287.
- 34 G. Ihl, Diplomarbeit, Universität Frankfurt 1983.
- 35 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele, *Metallorganische Komplexverbindungen in G. Brauer (Hrsgb.), Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Auflage, 3. Band, S. 1799 ff., Ferdinand Enke Verlag Stuttgart 1981.
- 36 M.O. Forster und H.E. Fierz, *J. Chem. Soc. [London]*, 93 (1908) 1174.
- 37 G.M. Sheldrick, SHELXTL-Programm, Version 1980, Anorganisch-chemisches Institut, Universität Göttingen.
- 38 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, S. 99, Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- 39 M.J.S. Dewar und W. Thiel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4899 und 4907.