

Reaktionen der substituierten metallacyclischen Alkenylketon-Komplexe $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\overline{\text{M}[\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{C}(\text{O})\text{Me}]}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$) mit Stickstoffmonoxid und Nitrosylchlorid *

Helmut G. Alt*, Ulrike Freytag, Max Herberhold und Heidi I. Hayen

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstr. 30,
 D-8580 Bayreuth (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 25. Mai 1987)

Abstract

Depending on the metal and the substituents R^1 and R^2 , each of the metallacyclic alkenylketone complexes $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\overline{\text{M}[\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{C}(\text{O})\text{Me}]}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$) reacts in a different way to that of its analogues with nitric oxide, (NO) and nitrosyl chloride (ClNO).

The chromacycles $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\overline{\text{Cr}[\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{C}(\text{O})\text{Me}]}$ (Ia: $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Ph}$; IIa: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$) and nitric oxide give rise to the dinitrosyl nitro complex $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{NO}_2)$ (III); in the case of Ia, $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})_2(\eta^1\text{-HC}=\text{CPhCOMe})$ (IVa) is also formed. The tungstenacycle $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\overline{\text{W}[\text{PhC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]}$ (Ic) reacts with NO to give analogous $\text{Cp}^*\text{W}(\text{NO})_2(\eta^1\text{-PhC}=\text{CHCOMe})$ (IVc).

The reaction of the chromacycles Ia and IIa with nitrosyl chloride leads only to chloro complexes such as $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})_2\text{Cl}$ (V), $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})\text{Cl}]_2$ (VI) and $[\text{Cp}^*\text{CrCl}_2]_2$ (VII). However, the chelating alkenylketone ligand is retained in the molybdena- and tungstenacycles during the reaction with ClNO. Complex $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\overline{\text{Mo}[\text{MeC}=\text{CMeC}(\text{O})\text{Me}]}$ (IIb) reacts with nitrosyl chloride to give $\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Cl}_2\overline{\text{Mo}[\text{MeC}=\text{CMeC}(\text{O})\text{Me}]}$ (X) and $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$, whereas the analogous tungsten complex IIc gives $\text{Cp}^*(\text{NO})\text{Cl}\overline{\text{W}[\text{MeC}=\text{CMeC}(\text{O})\text{Me}]}$ (VIII). The phenylsubstituted complex $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\overline{\text{W}[\text{PhC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]}$ (Ic), however, gives $\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Cl}_2\overline{\text{W}[\text{PhC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]}$ (IX).

Zusammenfassung

Die metallacyclischen Alkenylketon-Komplexe $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\overline{\text{M}[\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{C}(\text{O})\text{Me}]}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$) reagieren – je nach Art des

* Abkürzungen: Cp = η^5 -cyclopentadienyl, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; $\text{Cp}^* = \eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl, $\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$.

Metalls und der Substituenten R^1 , R^2 – unterschiedlich mit Stickstoffmonoxid, NO, und Nitrosylchlorid, ClNO.

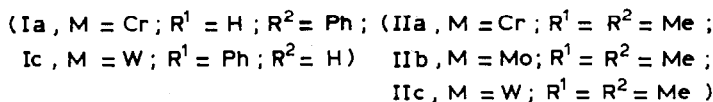
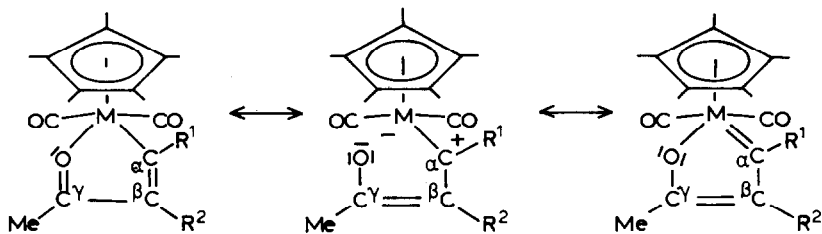
Mit Stickstoffmonoxid bilden die Chromacyclen $Cp^*(CO)_2Cr[\overline{R^1C=CR^2C(O)Me}]$ (Ia: $R^1 = H$, $R^2 = Ph$; IIa: $R^1 = R^2 = Me$) den Dinitrosyl-nitro-Komplex $Cp^*Cr(NO)_2(NO_2)$ (III); im Falle von Ia entsteht auch $Cp^*Cr(NO)_2(\eta^1-HC=CPhCOMe)$ (IVa). Der Wolframacyclus $Cp^*(CO)_2W[\overline{PhC=CHC(O)Me}]$ (Ic) reagiert mit NO zum analogen $Cp^*W(NO)_2(\eta^1-PhC=CHCOMe)$ (IVc).

Mit Nitrosylchlorid ergeben die Chromacyclen Ia and IIa nur Chlorokomplexe wie $Cp^*Cr(NO)_2Cl$ (V), $[Cp^*Cr(NO)Cl]_2$ (VI) und $[Cp^*CrCl_2]_2$ (VII). Dagegen bleibt bei den Molybdäna- und Wolframacyclen der Alkenylketon-Chelatligand bei der Umsetzung mit ClNO erhalten. Aus $Cp^*(CO)_2Mo[\overline{MeC=CMeC(O)Me}]$ (IIb) entsteht $Cp^*(CO)Cl_2Mo[\overline{MeC=CMeC(O)Me}]$ (X) neben $[Cp^*Mo(CO)_3]_2$, während der entsprechende Wolframkomplexe IIc zu $Cp^*(NO)ClW[\overline{MeC=CMeC(O)Me}]$ (VIII) führt. Der phenyl-substituierte Komplex $Cp^*(CO)_2W[\overline{PhC=CHC(O)Me}]$ (Ic) hingegen liefert $Cp^*(CO)Cl_2W[\overline{PhC=CHC(O)Me}]$ (IX).

Einleitung

Als Modellkomplexe für die Umsetzungen mit NO und ClNO wurden metallacyclische Verbindungen des Typs I und II eingesetzt, die bei der photoinduzierten Umsetzung von $Cp^*M(CO)_3Me$ mit Phenylacetylen bzw. Dimethylacetylen in Lösung gebildet werden [1,2]. Sie lassen sich als Resonanzhybride dreier Grenzformen darstellen.

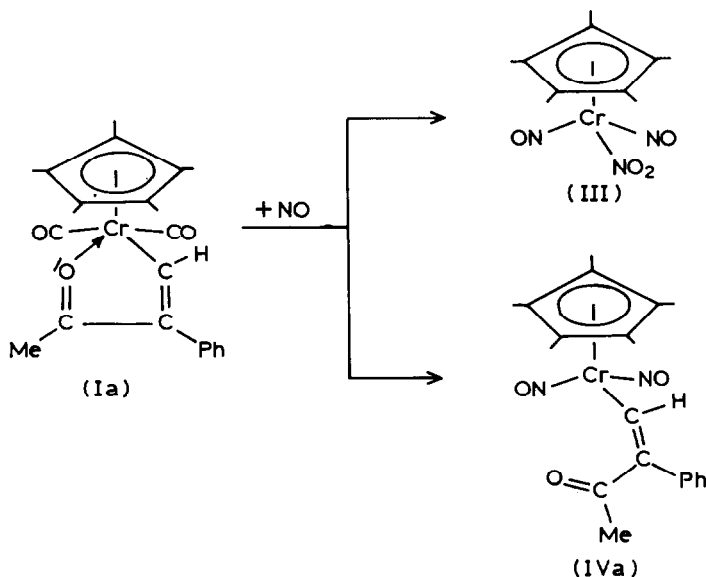
Nach 1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen ist in den Metallacyclen $Cp^*(CO)_2M[\overline{R^1C=CR^2C(O)R}]$ ($Cp^* = C_5H_5$, C_5H_4Me , C_5Me_5 , C_9H_7 ; $M = Cr, Mo, W$; $R = Me, Et, ^nPr, ^nBu$; $R^1, R^2 = H, Me, Ph$) die zum Metall α -ständige Position elektronenärmer als die β -Position [1–5]. Die Röntgenstrukturanalyse von $Cp^*(CO)_2W[\overline{MeC=CMeC(O)Me}]$ [1] zeigt, dass aufgrund des kurzen $W-C_\alpha$ -Abstandes (2.145 Å) die Formulierung einer carbenoiden Struktur gerechtfertigt ist. Die hohe Reaktivität der unsubstituierten Metallacyclen $Cp^*(CO)_2M[\overline{HC=CHC(O)Me}]$ gegenüber verschiedenen Substraten [2,6–8] veranlasste uns zu untersuchen, inwieweit Methyl- und Phenylsubstituenten an C_α bzw. C_β des metallacyclischen Ringsystems die Reaktivität der Alkenylketon-Komplexe $Cp^*(CO)_2M[\overline{R^1C=CR^2C(O)Me}]$ gegenüber NO und ClNO beeinflussen.



Ergebnisse und Diskussion

Umsetzungen der Metallacyclen $Cp^*(CO)_2\overline{M[R^1C=CR^2C(O)Me]}$ mit Stickstoffmonoxid

Bei der Behandlung einer Lösung von Ia mit NO-Gas erhält man den Dinitrosyl-Komplex $Cp^*Cr(NO)_2(\eta^1-HC=CPhCOMe)$ (IVa); als Nebenprodukt entsteht $Cp^*Cr(NO)_2(NO_2)$ (III). Es wird angenommen, dass die Koordination zweier NO-Liganden durch die Eliminierung beider CO-Liganden und die Öffnung der Chrom-Sauerstoffbindung des metallacyclischen Rings in Ia ermöglicht wird; das Produkt IVa ist – im Gegensatz zu Ia – eine stabile η^1 -Alkenylketon-Verbindung. Diese könnte über eine homolytische Spaltung der Cr–C-Bindung den Alkenylketon-Liganden eliminieren und mit überschüssigem NO zu III weiterreagieren.



Im Gegensatz zu Ia wird bei der Umsetzung von IIa mit NO-Gas nur der Dinitrosyl-Komplex III erhalten, der auch bei der analogen Reaktion des unsubstituierten Chromacyclus $Cp^*(CO)_2Cr[\overline{HC=CHC(O)Me}]$ mit Stickstoffmonoxid ausschliesslich gebildet wird [2].

Die Bildung eines Nitroliganden in III scheint auf einer Übergangsmetallkomplex-induzierten Disproportionierung von NO zu beruhen und wurde bereits bei ähnlichen Nitrosylierungsreaktionen beobachtet [9–11]. Die IR-spektroskopische Charakterisierung von III (vgl. Tab. 1) schliesst einen Nitroliganden (ONO) aus, da im Feststoff-IR-Spektrum Absorptionen bei 1360, 1270 und 790 cm^{-1} auftreten, die für Valenz- und Deformationsschwingungen einer NO_2 -Gruppe typisch sind [12].

Bei der Einwirkung von NO auf den Wolframacyclus Ic, der den Phenylsubstituenten im Gegensatz zu Ia an C_α trägt, wird nur der zu IVa analoge Dinitrosyl-Komplex $Cp^*W(NO)_2(\eta^1-PhC=CHCOMe)$ (IVc) isoliert. Bemerkenswert ist diese Reaktion auch deshalb, weil der zu Ia analoge C_5H_5 -Komplex (mit unsubstituiertem Fünfring-Liganden Cp) bei der Umsetzung mit NO zum Nitrosyl-Nitro-Komplex

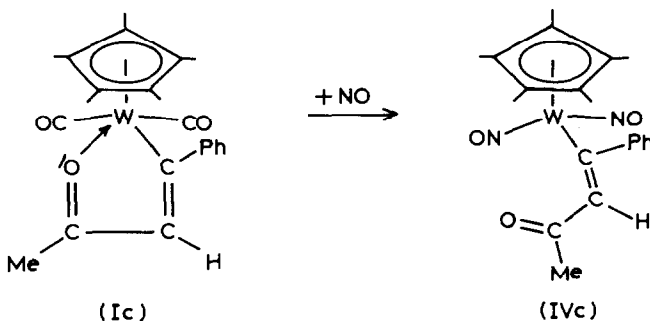
Tabelle 1

IR-, ¹H-NMR- und MS-Daten der Komplexe III–X

Komplex	IR ^a		¹ H-NMR ^b			MS ^c
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{NO})$	$\delta(\text{Cp}^*)$	$\delta(\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2)$	$\delta(\text{Me})$	$m/z (M^+)$
Cp*Cr(NO) ₂ (NO ₂) (III)	–	1775 1675	1.84	–	–	293
Cp*Cr(NO) ₂ (η^1 -HC=CPhCOMe) (IVa)	1645	1754 1655	1.82	Ph: 7.59(m) H: 7.76	2.49	392
Cp*W(NO) ₂ (η^1 -PhC=CHCOMe) (IVc)	1600	1765 1620	2.09	Ph: 7.42(m) H: 4.01	2.29	524
Cp*Cr(NO) ₂ Cl (V)	–	1772 1675	1.81	–	–	282
[Cp*Cr(NO)Cl] ₂ (VI)	–	1640	–	–	–	504
[Cp*CrCl ₂] ₂ (VII)	–	–	–	–	–	514
Cp*(NO)ClW[Me=CMeC(O)Me] (VIII)	n.e.	1609	1.83	Me: 2.93 1.93	1.97	451 (M – 30) ⁺
Cp*(CO)Cl ₂ W[PhC=CHC(O)Me] (IX)	1950 1555	–	1.85	Ph: 7.38(m) H: 5.33	2.52	534 (M – 28) ⁺
Cp*(CO)Cl ₂ Mo[MeC=CMeC(O)Me] (X)	1958 n.e.	–	1.81	Me: 2.18 1.95	2.27	426

^a ν -Werte in cm^{-1} (THF). ^b δ -Werte in ppm (Aceton-*d*₆), bei -20°C . ^c Bez. auf ⁵²Cr, ⁹⁶Mo, ¹⁸⁴W und ³⁵Cl, M⁺ = Molekülion; m = Multiplett; n.e. = nicht eindeutig.

Cp(NO)(NO₂)W[PhC=CHC(O)Me] reagiert, der den η^2 -Alkenylketon-Liganden unverändert enthält [13].



Bei der Umsetzung des dimethyl-substituierten Wolframacyclus IIc mit Stickstoffmonoxid konnten keine definierten Reaktionsprodukte erhalten werden.

In den IR-Spektren der Komplexe IVa und IVc (Tab. 1) werden im Bereich zwischen 1765 und 1620 cm^{-1} jeweils zwei scharfe Banden beobachtet, die für Dinitrosyl-Komplexe charakteristisch sind [14,15]. Die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsfrequenzen (1645 bzw. 1600 cm^{-1}) sind gegenüber denen der Ausgangsverbindungen (um 1500 cm^{-1}) [1] erhöht. Dies lässt erkennen, dass der Ketosauerstoff nicht mehr mit dem Metall in Wechselwirkung steht.

In den ¹H-NMR-Spektren von IVa und IVc (Tab. 1) findet sich das Protonensignal der Alkenyleinheit je nach Stellung im Ring bei 7.76 ppm (C_α -Position in IVa) bzw. 4.01 ppm (C_β -Position in IVc). Dieser bemerkenswerte Unterschied in der chemischen Verschiebung wird der Tatsache zugeschrieben, dass die α -Position (neben dem Metall) elektronenärmer ist als die β -Position.

Tabelle 2

¹³C-NMR-Daten ^a der Komplexe III–V und VIII–X

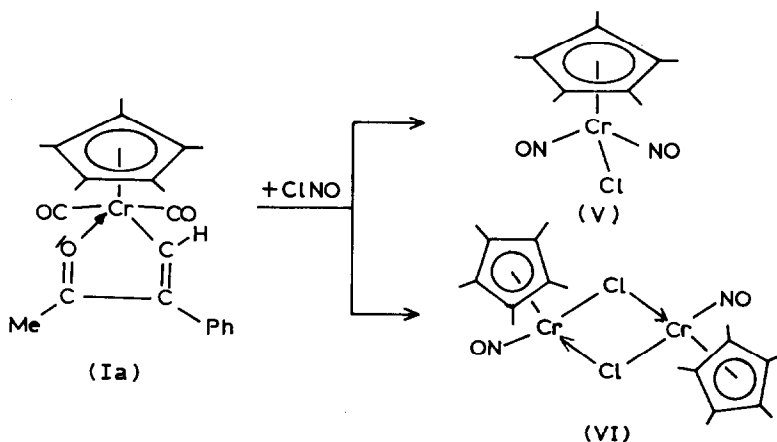
Komplex	$\delta(\text{Cp}^*)$	$\delta(\text{M-CO})$	$\delta(\text{C}_\alpha)$	$\delta(\text{C}_\beta)$	$\delta(\text{C}_\gamma)$	$\delta(\text{Me})$	$\delta(\text{R}^1, \text{R}^2)$
$\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{NO}_2)$ (III)	113.3 9.2	–	–	–	–	–	–
$\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})_2(\eta^1\text{-HC=CPhCOMe})$ (IVa)	113.3 9.1	–	152.3	114.0	200.6	25.8	Ph: 128.4; 129.6; 130.2; 132.8
$\text{Cp}^*\text{W}(\text{NO})_2(\eta^1\text{-PhC=CHCOMe})$ (IVc)	120.1 10.2	–	148.5	104.2	169.9	24.8	Ph: 120.1; 127.8, 128.8; 129.1
$\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})_2\text{Cl}$ (V)	113.7 9.3	–	–	–	–	–	–
$\text{Cp}^*(\text{NO})\text{ClW}[\overline{\text{MeC=CMeC}(\text{O})\text{Me}}]$ (VIII)	112.2 9.5	–	249.2	139.7	209.9	27.7	Me: 26.2; 13.8
$\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Cl}_2\text{W}[\overline{\text{PhC=CHC}(\text{O})\text{Me}}]$ (IX)	105.5 11.1	228.1	244.5	130.7	214.8	27.5	Ph: 128.5; 129.2; 136.6; 146.7
$\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Cl}_2\text{Mo}[\overline{\text{MeC=CMeC}(\text{O})\text{Me}}]$ (X)	106.9 9.8	209.9	n.e.	125.4	197.4	24.8	Me: 18.2; 14.1

^a δ -Werte in ppm (Aceton-*d*₆), bei –20 °C; n.e. = nicht eindeutig.

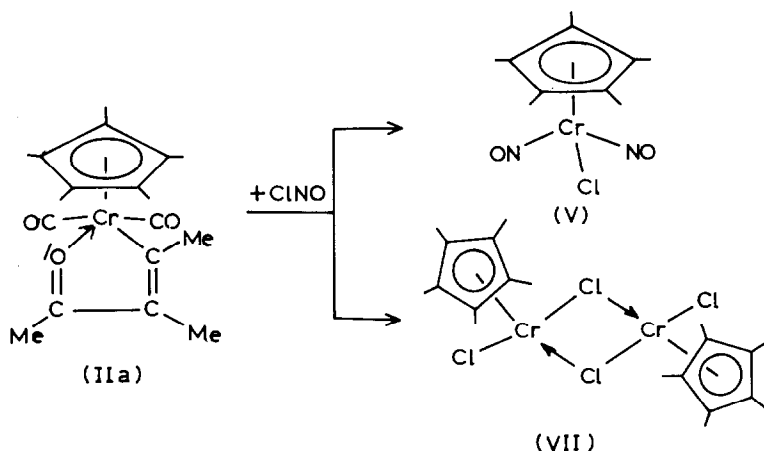
Die ¹³C-NMR-Spektren von IVa und IVc (Tab. 2) zeigen für die beiden olefinischen Kohlenstoffatome jeweils zwei Signale (152.3 und 114.0 ppm bzw. 148.5 und 104.2 ppm), von denen das stärker abgeschirmte dem α -ständigen Kohlenstoffatom zugeordnet wird.

Umsetzungen der Metallacyklen $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\overline{\text{M}[\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{C}(\text{O})\text{Me}]}$ mit Nitrosylchlorid

Die Reaktion von Ia mit ClNO verläuft der entsprechenden Umsetzung des unsubstituierten Chromacyclus $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\overline{\text{Cr}[\text{HC}=\text{HC}(\text{O})\text{Me}]}$ [2] analog; unter Abspaltung des Alkenylketon-Liganden entstehen als Produkte $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})_2\text{Cl}$ (V) und $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})\text{Cl}]_2$ (VI). Es wird angenommen, dass bei der Bildung von V und VI zunächst unter Substitution der beiden CO-Liganden der eigentlich erwartete Komplex " $\text{Cp}^*(\text{NO})(\text{Cl})\overline{\text{Cr}[\text{HC}=\text{CPhC}(\text{O})\text{Me}]}$ " entsteht, der dann mit weiterem ClNO unter Abspaltung des Alkenylketon-Liganden zu den Endprodukten V und VI weiterreagiert. Der Alkenylketon-Rest könnte sich als Chloridverbindung stabilisieren oder über die olefinische Doppelbindung oligomerisieren bzw. polymerisieren.

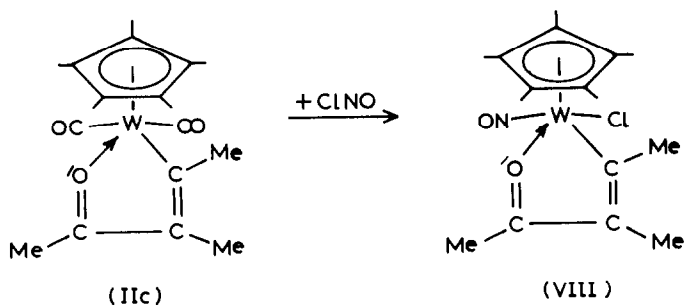


Die Reaktion von IIa mit ClNO führt nicht zu VI; stattdessen wird neben V die zweikernige, aber NO-freie Verbindung $[\text{Cp}^*\text{CrCl}_2]_2$ (VII) isoliert.



Die IR- und NMR-spektroskopischen Daten von V (Tab. 1 und 2) sind denen der Komplexe $\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{Cl}$ [16], $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) [17] und $\text{Cp}^*\text{W}(\text{NO})_2\text{Cl}$ [18] sehr ähnlich. Die zweikernigen Verbindungen VI und VII sind paramagnetisch und liefern deshalb im normalen Messbereich keine $^1\text{H-NMR}$ -Signale. Im IR-Lösungsspektrum von VI findet sich eine $\nu(\text{NO})$ -Absorption bei 1640 cm^{-1} , die im selben Bereich wie die von $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})\text{I}]_2$ (1625 cm^{-1}) [17] auftritt.

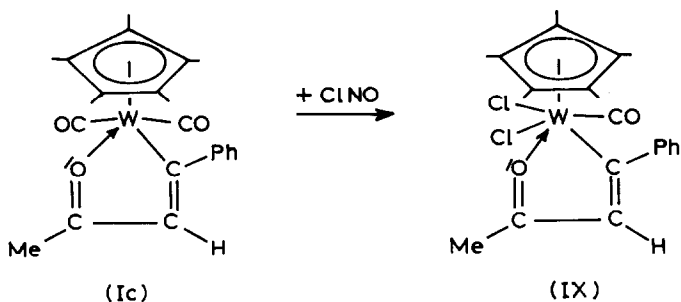
Die Umsetzung des Wolframacyclus IIc mit ClNO zu VIII entspricht der Erwartung: Die beiden Carbonylliganden werden durch einen Nitrosyl- und einen Chloroliganden ersetzt, der metallacyclische Ring bleibt erhalten. Zu VIII analoge Metallacyclen werden auch bei der Reaktion von $\text{CpW}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{COMe})$ mit ClNO gebildet [19].



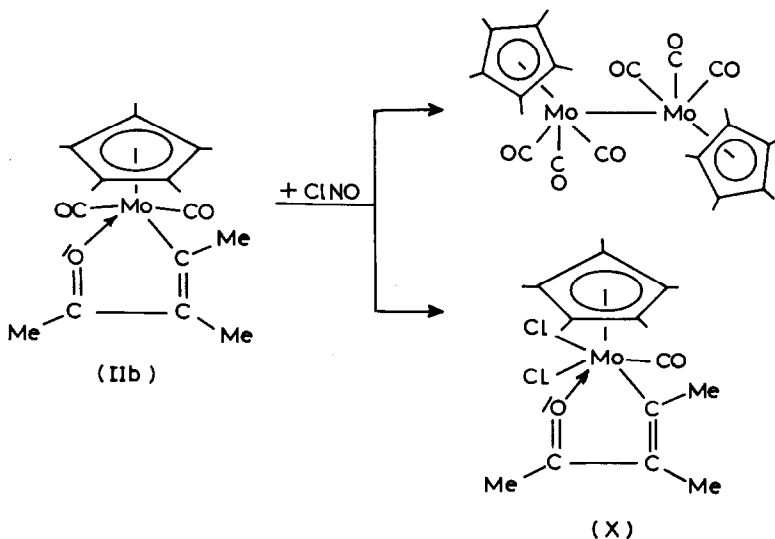
Aufgrund der sehr ähnlichen IR- und NMR-Daten von IIc und VIII (Tab. 1 und 2) kann eine analoge Konstitution angenommen werden.

Einen völlig anderen Reaktionsverlauf beobachtet man bei der Umsetzung des phenyl-substituierten Wolframacyclus Ic mit ClNO. In einer oxidativen Additionsreaktion, bei der ein Carbonylligand durch zwei Chloroliganden substituiert wird, entsteht $\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Cl}_2\text{W}[\text{PhC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$ (IX). Der in Ic vorliegende metal-

lacyclische Ring bleibt dabei erhalten. Stickstoffmonoxid tritt bei dieser Reaktion nicht als Komplexligand auf.



Bei der Umsetzung des dimethyl-substituierten Molybdänkomplexes IIb mit ClNO erhält man ausser der bekannten dimeren Verbindung $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ das zu IX analoge Additionsprodukt $\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Cl}_2\text{Mo}[\text{MeC}=\text{CMeC}(\text{O})\text{Me}]$ (X).



Die Bildung der Chloro-Komplexe IX und X lässt sich erklären, wenn man das im Gleichgewicht $[\text{2 ClNO} \rightleftharpoons 2 \text{NO} + \text{Cl}_2]$ vorliegende Chlor als Reaktionspartner berücksichtigt.

In den IR-Spektren der Komplexe IX und X (Tab. 1) tritt die $\nu(\text{CO})$ -Absorption des terminalen CO-Liganden bei 1950 bzw. 1958 cm^{-1} auf. Die Acetylgruppe des Wolframkomplexes IX macht sich durch eine schwache $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei 1555 cm^{-1} bemerkbar. Diese für Ketogruppen relativ niedrige Frequenz deutet auf eine Metall-Sauerstoff-Wechselwirkung hin und stützt – in Analogie zu anderen Alkenyl-Komplexen [1,21,22] – die Annahme einer metallacyclischen Struktur.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von IX (Tab. 1) wird das Signal des olefinischen Protons bei 5.33 ppm gefunden, was mit einer β -Position in der Alkenyleinheit in Einklang steht.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von IX (Tab. 2) wird die starke Polarisierung der beiden Alkenylketon-Kohlenstoffatome im grossen Unterschied der chemischen Verschie-

bungen von C_α und C_β ($\Delta\delta \sim 114$ ppm) deutlich. Das C_α -Resonanzsignal bei δ 244.5 ppm liegt in einem Bereich, der für ein C_α mit carbenoidem Charakter zu erwarten ist [vgl. 23].

Aus den beschriebenen Versuchen ergibt sich, dass Alkenylketon-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs bei Umsetzungen mit NO und ClNO unterschiedliche Produkte bilden. Dafür können zwei Gründe ausschlaggebend sein: Zum einen ist die Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung bei den Wolframacyclen stärker als bei den Chromacyclen. Zum anderen können sterische Effekte, die durch die Grösse und die Stellung der verschiedenen Substituenten im Ringsystem bedingt sind, den Ablauf der Reaktion unterschiedlich beeinflussen.

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgasatmosphäre und mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt [1,2]. Stickstoffmonoxid wurde zur Reinigung über festes KOH und Molekularsieb geleitet. Zur Aufnahme der IR-Spektren wurden die Spektrometer Perkin-Elmer 297 und 983 G, für die NMR-Spektren ein FT-Multikern-NMR-Spektrometer JEOL FX 90Q, für die Massenspektren ein Gerät Finnigan MAT 312 verwendet.

Umsetzung der Chromacyclen Ia und IIa mit NO

Eine Lösung von 1 mmol der Ausgangsverbindung $Cp^*(CO)_2Cr[\overline{R^1C=CR^2C(O)Me}]$ in 50 ml Toluol wird bei $-30^\circ C$ mit NO-Gas behandelt. Man lässt über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Bei der anschliessenden Säulenchromatographie über Kieselgel/Pentan wird mit Ether eine orange gefärbte Fraktion eluiert. Bei der Umsetzung von IIa mit NO enthält diese das Hauptprodukt $Cp^*Cr(NO)_2(NO_2)$ (III), während sie bei der Reaktion von Ia mit NO aus einem Gemisch von $Cp^*Cr(NO)_2(\eta^1-HC=CPhCOMe)$ (IVa) und wenig III besteht. Der Komplex IVa ist unbeständig und zersetzt sich innerhalb weniger Tage. Die Verbindung III kann aus Ether umkristallisiert werden.

III: Ausbeute: 210 mg (74%); Fp. $114^\circ C$. Gef.: C, 41.74; H, 5.14; N, 14.18. $C_{10}H_{15}CrN_3O_4$ ber.: C, 40.96; H, 5.16; N, 14.33%.

IVa: Ausbeute: 190 mg (50%); Fp: bei Raumtemperatur ölig.

Umsetzung des Wolframacyclus Ic mit NO

0.22 g (0.42 mmol) $Cp^*(CO)_2W[\overline{PhC=CHC(O)Me}]$ (Ic) werden in 20 ml Toluol gelöst und bei $-30^\circ C$ mit NO-Gas behandelt. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, anschliessend über Filterflocken filtriert und im Hochvakuum zur Trockne gebracht. Der Komplex $Cp^*W(NO)_2(\eta^1-PhC=CHCOMe)$ (IVc) konnte nicht kristallin erhalten werden.

IVc: Ausbeute: 170 mg (77%).

Umsetzung von Ia mit ClNO

1.7 g (4.38 mmol) $Cp^*(CO)_2Cr[\overline{HC=CPhC(O)Me}]$ (Ia) werden in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst. Die rote Lösung wird in einem Methanol-Trockeneis-Gemisch auf $-78^\circ C$ abgekühlt. Anschliessend erfolgt unter Rühren die tropfenweise Zugabe von 2.3 ml ClNO in CH_2Cl_2 -Lösung (0.7 mmol/ml). Die Reaktionslösung färbt sich sofort

dunkelgrün. Bei der anschliessenden Säulenchromatographie über Kieselgel/Pentan kann mit Ether eine orangebraune Fraktion eluiert werden. Sie enthält $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})_2\text{Cl}$ (V). Mit Methanol kann nur ein Teil des gebildeten $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})\text{Cl}]_2$ (VI) von der Säule gewaschen werden.

V: Ausbeute: 210 mg (17%); Fp. 136–142°C.

VI: Fp. > 250°C.

Umsetzung von IIa mit ClNO

Zu einer Lösung von 0.44 g (1.3 mmol) $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Cr}[\overline{\text{MeC}=\text{CMeC}(\text{O})\text{Me}}$] (IIa) in 30 ml CH_2Cl_2 werden bei -78°C tropfenweise unter Rühren 2 ml ClNO in CH_2Cl_2 -Lösung (0.7 mmol/ml) zugegeben. Die Trennung der Produkte erfolgt anschliessend durch Säulenchromatographie an Kieselgel/Pentan. Mit Ether wird der orangebraune Komplex $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{NO})_2\text{Cl}$ (V) und mit THF der blaue Zweikernkomplex $[\text{Cp}^*\text{CrCl}_2]_2$ (VII) eluiert.

V: Ausbeute: 90 mg (25%); Fp. 136–142°C.

VII: Ausbeute: 73 mg (22%); Fp. > 250°C.

Umsetzung von IIb mit ClNO

Eine Lösung von 0.18 g (0.47 mmol) $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}[\overline{\text{MeC}=\text{CMeC}(\text{O})\text{Me}}$] (IIb) in 30 ml CH_2Cl_2 wird bei -78°C mit 0.4 ml ClNO in CH_2Cl_2 (0.7 mmol/ml) versetzt. Bei der Säulenchromatographie über Kieselgel/Pentan wird mit Pentan zunächst der dimere Komplex $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ (Ausbeute 43%) eluiert. Mit Ether folgt der Metallacyclus $\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{Cl})_2\text{Mo}[\overline{\text{MeC}=\text{CMe}(\text{O})\text{Me}}$] (X). Beide Eluate werden im Hochvakuum zur Trockne gebracht. Komplex X konnte nicht kristallin erhalten werden.

X: Ausbeute: 30 mg (16%).

Umsetzung von Ic mit ClNO

Zu einer Lösung von 0.66 g (1.3 mmol) $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}[\overline{\text{PhC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}}$] (Ic) in 30 ml CH_2Cl_2 werden bei -78°C 1.2 ml ClNO in CH_2Cl_2 -Lösung (0.7 mmol/ml) zugetropft. Die Reaktionslösung wird anschliessend über Kieselgel/Pentan chromatographiert, wobei mit THF der violett gefärbte Komplex $\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{Cl})_2\text{W}[\overline{\text{PhC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}}$] (IX) eluiert wird. Er wird im Hochvakuum zur Trockne gebracht.

IX: Ausbeute: 320 mg (44%); Fp. 143°C.

Umsetzung von IIc mit ClNO

0.18 g (0.38 mmol) $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}[\overline{\text{MeC}=\text{CMeC}(\text{O})\text{Me}}$] (IIc) in 30 ml CH_2Cl_2 werden bei -78°C tropfenweise mit 0.5 ml ClNO in CH_2Cl_2 (0.7 mmol/ml) versetzt. Bei der Säulenchromatographie über Kieselgel/Pentan wird mit Ether der orange gefärbte Komplex $\text{Cp}^*(\text{NO})(\text{Cl})\text{W}[\overline{\text{MeC}=\text{CMeC}(\text{O})\text{Me}}$] (VIII) eluiert, der im Hochvakuum zur Trockne gebracht wird.

VIII: Ausbeute: 130 mg (71%); Fp. 183°C. Gef.: C, 39.28; H, 5.87. $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{ClNO}_2\text{W}$ ber.: C, 39.52; H, 5.68%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H.G. Alt, H.E. Engelhardt, U. Thewalt und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 165.
- 2 H.G. Alt und H.I. Hayen, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 337.
- 3 H.G. Alt, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 759.
- 4 H.G. Alt, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2862.
- 5 H.G. Alt, M.E. Eichner und B.M. Jansen, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 861; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 1826.
- 6 H.G. Alt und H.I. Hayen, *J. Organomet. Chem.*, 316 (1986) 105.
- 7 H.G. Alt und H.I. Hayen, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 497.
- 8 H.G. Alt und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) 235.
- 9 M. Herberhold und H.G. Alt, *Liebigs Ann. Chem.*, (1976) 292.
- 10 M. Rossi und A. Sacco, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 694.
- 11 B.W. Hames, P. Legzdins und D.T. Martin, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 3644.
- 12 O.A. Ieperuma und R.D. Feltham, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6039.
- 13 H.G. Alt, *Habilitationsschrift, Universität Bayreuth* (1979).
- 14 N.G. Connelly, *Inorg. Chim. Acta*, 6 (1972) 47.
- 15 W.P. Griffith, *Adv. Organomet. Chem.*, 7 (1968) 211.
- 16 M. Herberhold, R. Klein und H.G. Alt, *Isr. J. Chem.*, 15 (1976/77) 206.
- 17 P. Legzdins und C.R. Nurse, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 327.
- 18 P. Legzdins und D.T. Martin, *Organometallics*, 2 (1983) 1785.
- 19 H.G. Alt, H.I. Hayen, H.-P. Klein und U. Thewalt, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 811; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 809.
- 20 K.G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.*, 14 (1975) 317.
- 21 J.L. Davidson, M. Green, J.Z. Nyathi, C. Scott, F.G.A. Stone, A.J. Welch und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 714.
- 22 B.L. Booth und R.G. Hargreaves, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 308.
- 23 K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.