

Übergangsmetall–Heteroallen-Komplexe

XX *. Zweikernige Molybdän-Ketenimin-Komplexe

Thomas Sielisch, Wolfram Ziegler und Ulrich Behrens *

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, 2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 3. Juni 1988)

Abstract

The complexes $[(C_5H_5)(CO)_3Mo-Mo(CO)_3(C_5H_5)]$ (**2**) and $[(C_5H_5)(CO)_2Mo\equiv Mo(CO)_2(C_5H_5)]$ (**3**) react with the ketene imine $Ph_2C=C=N-p\text{-tolyl}$ (**1a**) to give the dinuclear compounds $[Mo_2(CO)_4(C_5H_5)_2(\mu-\eta^1(N), \eta^2(C,N)-p\text{-tolyl-N=C=CPh}_2)]$ (**4**) and $[Mo_2(CO)_2(C_5H_5)_2(\mu-\eta^1(N), \eta^2(C,N)-p\text{-tolyl-N=C=CPh}_2)_2]$ (**5**), respectively. Thermolysis of **5** yields a novel acetylene complex (**6**) with a very short Mo–Mo bond. The structures of the new compounds **4–6** were determined by X-ray crystallography.

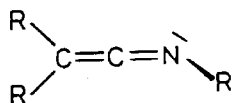
Zusammenfassung

Die Komplexe $[(C_5H_5)(CO)_3Mo-Mo(CO)_3(C_5H_5)]$ (**2**) und $[(C_5H_5)(CO)_2Mo\equiv Mo(CO)_2(C_5H_5)]$ (**3**) reagieren mit dem Ketenimin $Ph_2C=C=N-p\text{-tolyl}$ (**1a**) zu den zweikernigen Verbindungen $[Mo_2(CO)_4(C_5H_5)_2(\mu-\eta^1(N), \eta^2(C,N)-p\text{-tolyl-N=C=CPh}_2)]$ (**4**) bzw. $[Mo_2(CO)_2(C_5H_5)_2(\mu-\eta^1(N), \eta^2(C,N)-p\text{-tolyl-N=C=CPh}_2)_2]$ (**5**). Bei der Thermolyse von **5** bildet sich der neue Acetylen-Komplex (**6**) mit einer sehr kurzen Mo–Mo-Bindung. Die Strukturen von allen neuen Verbindungen **4–6** wurden röntgenographisch bestimmt.

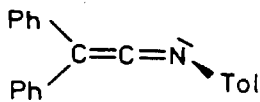
Einleitung

Vor einiger Zeit haben wir damit begonnen, die Komplexbildungsfähigkeit von Ketenimininen ($R_2C=C=NR$; **1**) näher zu untersuchen. Bisher wurden $\eta^1(N)$ -, $\eta^2(C,N)$ - und $\eta^3(C,C,N)$ -koordinierte Komplexe beobachtet [2–7], wobei die η^3 -koordinierten Komplexe zweikernig sind.

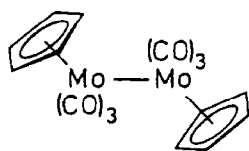
* XIX. Mitteilung siehe Ref. 1.



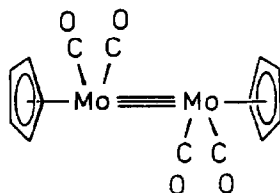
(1)



(1a)



(2)



(3)

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Umsetzungen von $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (2) und $[\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (3) mit *N-p*-Tolyl-diphenylketenimin (1a), wobei zweikernige Molybdänkomplexe mit verbrückenden, $\mu\text{-}\eta^1(\text{N}), \eta^2(\text{C}, \text{N})$ -koordinierten Keteniminliganden gebildet werden.

Präparative Ergebnisse und spektroskopische Untersuchungen

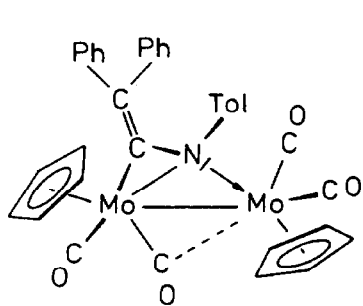
Das Ketenimin 1a (*N-p*-Tolyl-diphenylketenimin) kann je nach Art der Reaktionsbedingungen zwei oder vier CO-Gruppen in der Ausgangsverbindung $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (2) ersetzen. Durch UV-Bestrahlung einer Lösung des Hexacarbonylkomplexes 2 in Gegenwart von 1a unter gleichzeitigem Durchleiten von Stickstoff erhält man den zweikernigen Ketenimin-überbrückten Komplex 4, der in Form von schwarzen Kristallen isoliert wird (Ausbeute 32%). Setzt man das *N-p*-Tolyl-diphenylketenimin 1a mit einem Gemisch aus $[\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (3) und $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (2) (erhalten durch Kochen einer Lösung von 2 in Toluol) um, so beobachtet man bei 20°C keine Reaktion. Erst in siedendem Toluol entsteht die zweikernige Verbindung 5, in der vier CO-Gruppen des Ausgangskomplexes 2 durch zwei Keteniminliganden ersetzt sind. Komplex 5 wird nach chromatographischer Aufarbeitung als dunkelbraunes Kristallpulver isoliert (Ausbeute 20%). Er bildet sich auch aus Komplex 4 und dem Ketenimin beim Erhitzen in Toluol (Ausbeute 66%).

Die Elementaranalyse und die spektroskopischen Untersuchungen (IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie) (siehe Exp. Teil) von beiden Komplexen 4 und 5 zeigen, daß bei 4 ein Keteniminligand an eine $\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -Gruppierung gebunden ist, bei 5 zwei Keteniminliganden an eine $\text{Mo}_2(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -Gruppe koordiniert sind. Im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man bei beiden Komplexen jeweils zwei Signale für die Cyclopentadienylringe. Die Verbindungen besitzen also eine unsymmetrische Molekülgestalt. Die zwei Keteniminliganden von Komplex 5 sind ebenfalls nicht äquivalent (z.B. zwei Methylresonanzen für die *p*-Tolylreste der koordinierten Ketenimine).

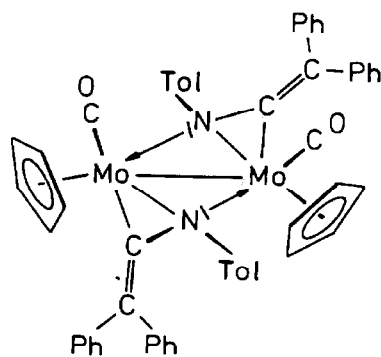
Der genaue Bau der Komplexe **4** und **5** wurde jeweils röntgenographisch bestimmt.

Längeres Kochen des Komplexes **5** in Xylol führt in guter Ausbeute (80%) zu einem neuen CO-freien Molybdänkomplex **6**, der in Form von dunkelbraunen Kristallen isoliert wird. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten zwei Signale für zwei chemisch nicht äquivalente Cyclopentadienylnringe auf. Die Elementaranalyse ergibt die Zusammensetzung $[\text{Mo}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{ketenimin})_2]$. Der genaue Bau von Komplex **6** wurde röntgenographisch bestimmt.

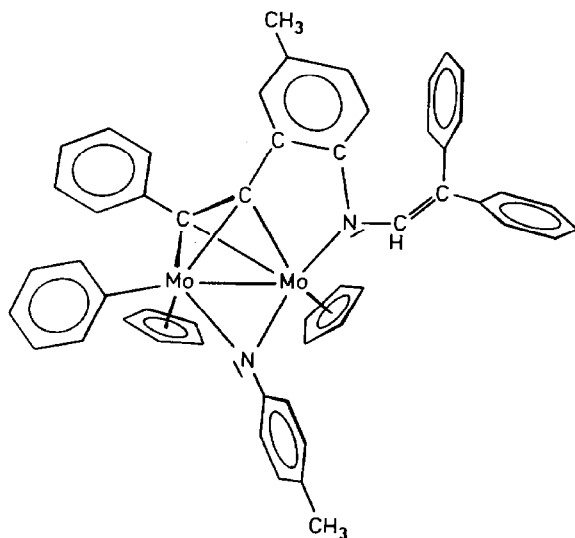
Erhitzt man eine Lösung von Komplex **4** in Toluol längere Zeit, so beobachtet man Zersetzung der Verbindung zu Komplex **5** (Ausbeute 20%) und einer zweiten CO-freien Verbindung (Ausbeute 25%) mit der analytischen Zusammensetzung $[\text{Mo}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{ketenimin})]$. Da die Substanz nicht gut kristallisiert, konnte ihre Struktur noch nicht röntgenographisch bestimmt werden, so daß der genaue Bau unbekannt bleibt.



(4)



(5)



(6)

Röntgenographische Untersuchungen *

(a) $[Mo_2(CO)_4(C_5H_5)_2(\mu-\eta^1(N), \eta^2(C,N)-p\text{-tolyl-N=C=CPh}_2)]$ (**4**)

Einkristalle wurde aus einer Lösung der Verbindung in Toluol erhalten, die mit Hexan überschichtet und auf 5 °C gekühlt wurde.

Kristalldaten. $C_{35}H_{27}Mo_2NO_4$; Kristallgröße $0.7 \times 0.3 \times 0.2$ mm³; monoklin, *Cc*, *a* 1046.9(5), *b* 3102.9(17), *c* 954.7(5) pm, β 102.43(3)°, *V* 3028(3) × 10⁶ pm³, *Z* = 4, *d*(ber.) 1.57 g cm⁻³, lin. Absorptionskoeff. μ 7.7 cm⁻¹.

Auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer wurden 3635 unabhängige, signifikante Reflexe ($F > 4\sigma_F$; Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan) im Bereich $5^\circ < 2\theta < 60^\circ$ gemessen. Die Lösung der Struktur erfolgte über eine Patterson-Synthese (Programmsystem SHELXS [8]). Mit den daraus erhaltenen Lagen der Mo-Atome konnten in nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen die Positionen der übrigen Atome (außer Wasserstoff) ermittelt werden. Die Wasserstoffatomlagen wurden berechnet (gemeinsamer, isotroper Temperaturfaktor von $U = 0.068(7)$ für CH, 0.16(5) für CH₃, C–H-Abstand 96 pm). Die Verfeinerung der übrigen Atomlagen erfolgte unter Zugrundelegung von anisotropen Temperaturfaktoren. Es ergab sich ein abschließender *R*-Wert von 0.056 ($R_w = 0.054$; Gewichtung $w = (\sigma_F^2 + 0.001 \cdot F^2)^{-1}$; Programmsystem SHELX [9]). Die Atomkoordinaten, ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 1 und 2; Figur 1 zeigt eine SCHAKAL-Zeichnung [10] des Moleküls mit Angabe der Atomnumerierung.

Der Keteniminligand des Komplexes **4** überbrückt die beiden Metallatome und ist an Mo(1) $\eta^2(C,N)$ -, an Mo(2) $\eta^1(N)$ -koordiniert, so daß das Ketenimin insgesamt vier Elektronen für die Bindungen zur Mo₂-Einheit bereitstellt. Vervollständigt wird die Koordinationssphäre der beiden Metallatome durch vier Carbonylgruppen und zwei η^5 -Cyclopentadienylliganden. Die Struktur eines analog gebauten Ketenimin-komplexes ($[Mo_2(CO)_4(C_5H_4Me)_2(\mu-\eta^1, \eta^2\text{-i-PrNC=C}_{13}H_8)]$) (**7**) wurde vor kurzem von Curtis et al. publiziert [11]. Verbindung **7** entsteht in Spuren bei der Umsetzung von Isopropylisonitril mit $[Mo_2(CO)_4(C_5H_5)_2(\mu\text{-fluorenyliden})]$. Die Komplexe **4** und **7** unterscheiden sich in der Anordnung der Atome kaum voneinander. Eine signifikante Abweichung wird nur für die Länge der Metall–Metall-Einfachbindung (304.1(1) pm (Komplex **4**); 306.9(1) pm (Komplex **7**)) beobachtet. In Komplex **4** ist also der Mo–Mo-Abstand geringfügig kleiner. Ähnliche Überbrückungen von zwei Molybdänatomen findet man in $\mu\text{-}\eta^1, \eta^2$ -koordinierten Diazoacetat- und Dimethylcyanamid-Komplexen [12].

Wie bei allen bisher bekannten Verbindungen mit $\eta^2(C,N)$ -Koordination des Ketenimins ist auch im Komplex **4** die im freien Liganden annähernd lineare C=C=N-Einheit [13] stark abgewinkelt (137.5(7)°). Die Aufweitung des N–C(1)-Abstandes von 120.6(8) pm im Ketenimin **1a** auf 138.8(10) pm im Komplex **4** ist vergleichbar mit der Verlängerung dieser Bindung in einkernigen, η^2 -koordinierten Ketenimin-Komplexen [3–5]. Bei einer der vier Carbonylgruppen des Moleküls

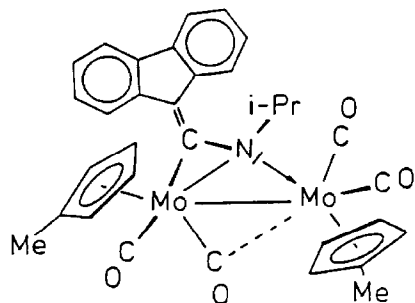
* Die jeweils vollständigen Datensätze wurden beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-53155 hinterlegt und können von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 1

Atomparameter von **4**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Mo(1)	0.41719(9)	0.65974(2)	0.29058(10)	0.0344(6)
Mo(2)	0.50000(0)	0.58597(2)	0.50000(0)	0.0355(6)
O(1)	0.5479(8)	0.7320(3)	0.4966(11)	0.074(9)
O(2)	0.7142(7)	0.6383(3)	0.3455(10)	0.074(9)
O(3)	0.6242(11)	0.5358(3)	0.2864(12)	0.097(12)
O(4)	0.3733(10)	0.4951(3)	0.4747(11)	0.078(10)
N	0.3143(7)	0.6121(2)	0.3944(7)	0.034(6)
C(1)	0.2998(8)	0.6532(3)	0.4467(8)	0.035(7)
C(2)	0.2397(8)	0.6717(3)	0.5443(9)	0.038(7)
C(3)	0.2599(9)	0.7190(3)	0.5653(10)	0.045(8)
C(4)	0.3189(11)	0.7353(3)	0.7002(11)	0.054(10)
C(5)	0.3507(14)	0.7788(4)	0.7164(15)	0.074(14)
C(6)	0.3186(13)	0.8065(4)	0.6043(16)	0.076(15)
C(7)	0.2538(13)	0.7909(3)	0.4728(15)	0.068(12)
C(8)	0.2235(10)	0.7481(3)	0.4531(11)	0.053(9)
C(9)	0.1645(9)	0.6482(3)	0.6361(9)	0.041(8)
C(10)	0.1788(11)	0.6047(3)	0.6637(10)	0.051(9)
C(11)	0.1084(11)	0.5842(4)	0.7542(10)	0.054(10)
C(12)	0.0222(11)	0.6077(4)	0.8175(11)	0.062(12)
C(13)	0.0071(11)	0.6502(5)	0.7896(11)	0.070(13)
C(14)	0.0766(10)	0.6713(4)	0.6998(11)	0.055(9)
C(15)	0.2005(8)	0.5898(3)	0.3080(9)	0.038(7)
C(16)	0.0725(10)	0.5995(3)	0.3141(10)	0.046(8)
C(17)	-0.0313(9)	0.5764(4)	0.2321(12)	0.053(10)
C(18)	-0.0112(10)	0.5435(3)	0.1460(11)	0.051(10)
C(19)	0.1187(11)	0.5340(3)	0.1367(11)	0.049(9)
C(20)	0.2228(9)	0.5569(3)	0.2168(10)	0.046(8)
C(21)	-0.1247(13)	0.5185(5)	0.0545(15)	0.078(15)
C(22)	0.3145(17)	0.6433(5)	0.0502(11)	0.078(16)
C(23)	0.4420(15)	0.6561(4)	0.0520(11)	0.069(14)
C(24)	0.4546(13)	0.6987(4)	0.0976(11)	0.069(13)
C(25)	0.3347(12)	0.7122(5)	0.1226(12)	0.071(13)
C(26)	0.2481(13)	0.6778(7)	0.0957(13)	0.088(19)
C(27)	0.5339(13)	0.5788(5)	0.7465(13)	0.067(13)
C(28)	0.6420(12)	0.5624(4)	0.7032(13)	0.062(12)
C(29)	0.7044(12)	0.5964(5)	0.6526(14)	0.067(13)
C(30)	0.6371(13)	0.6346(4)	0.6635(11)	0.061(12)
C(31)	0.5290(14)	0.6237(4)	0.7236(10)	0.066(13)
C(32)	0.4958(10)	0.7051(3)	0.4235(11)	0.049(9)
C(33)	0.6006(9)	0.6409(3)	0.3378(11)	0.049(9)
C(34)	0.5775(11)	0.5558(3)	0.3644(12)	0.054(10)
C(35)	0.4134(10)	0.5289(3)	0.4823(11)	0.051(9)

handelt es sich um eine halbverbrückende (“semi-bridging”) CO-Gruppe. Sowohl die Abwinklung ($163.3(8)^\circ$) als auch der geringe Abstand zum benachbarten Mo-Atom (266.7(11) pm) fallen in den typischen Bereich halbverbrückender CO-Liganden in mehrkernigen Mo-Komplexen [14]. Im Komplex **7** liegt ebenfalls eine solche halb-verbrückende CO-Gruppe vor [11].



(7)

(b) $[Mo_2(CO)_2(C_5H_5)_2(\mu-\eta^1(N), \eta^2(C,N)-p\text{-tolyl-N}=\text{C}=\text{CPh}_2)_2]$ (5)

Einkristalle wurden aus einer Lösung der Substanz in Dichlormethan erhalten, die mit Hexan überschichtet wurde.

Kristalldaten. $C_{54}H_{44}Mo_2N_2O_2 \times 1.5 CH_2Cl_2$; Kristallgröße $0.4 \times 0.3 \times 0.2$ mm³; triklin, $P\bar{1}$, a 1281.9(3), b 1305.9(1), c 1567.7(3) pm, α 84.14(1), β 74.02(1), γ 70.98(1)°, V 2385(1) $\times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $d(\text{ber.})$ 1.49 g cm⁻³, lin. Absorptionskoeff. μ 6.6 cm⁻¹.

Auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer wurden 6924 unabhängige, signifikante Reflexe ($F > 4\sigma_F$; Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan) im Bereich $5^\circ < 2\theta < 54^\circ$ gemessen. Die Lösung der Struktur

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -Winkel (°) von 4

Mo(1)–Mo(2)	304.0(1)		
Mo(1)–N	218.8(6)	Mo(2)–N	214.8(7)
Mo(1)–C(1)	213.6(7)		
Mo(1)–Cp(Ringeb.)	201.5(2)	Mo(2)–Cp(Ringeb.)	202.5(1)
Mo(1)–C(Cp)	230.6(10)	Mo(2)–C(Cp)	229.5(11)
	–237.0(10)		–241.0(11)
Mo(1)–C(32)	195.5(10)	C(32)–O(1)	114.7(12)
Mo(1)–C(33)	196.5(10)	C(33)–O(2)	117.8(11)
Mo(2)–C(33)	266.7(11)		
Mo(2)–C(34)	191.4(10)	C(34)–O(3)	115.5(13)
Mo(2)–C(35)	197.9(10)	C(35)–O(4)	112.7(12)
N–C(1)	138.8(10)	C(1)–C(2)	135.9(10)
N–C(15)	146.9(10)	C(2)–C(3)	148.8(12)
C(2)–C(9)	149.0(11)	C(18)–C(21)	152.6(14)
Mo(1)–Mo(2)–N	46.0(2)	Mo(2)–Mo(1)–N	44.9(2)
Mo(1)–N–Mo(2)	89.1(2)		
Mo(1)–C(32)–O(1)	175.7(8)	Mo(2)–C(33)–O(2)	116.1(8)
Mo(1)–C(33)–O(2)	163.3(8)	Mo(2)–C(34)–O(3)	176.7(11)
Mo(1)–C(33)–Mo(2)	89.5(3)	Mo(2)–C(35)–O(4)	174.7(10)
N–C(1)–C(2)	137.5(7)	C(1)–N–C(15)	119.8(7)
C(1)–C(2)–C(3)	115.8(7)	C(1)–C(2)–C(9)	125.2(7)
C(3)–C(2)–C(9)	118.8(7)		

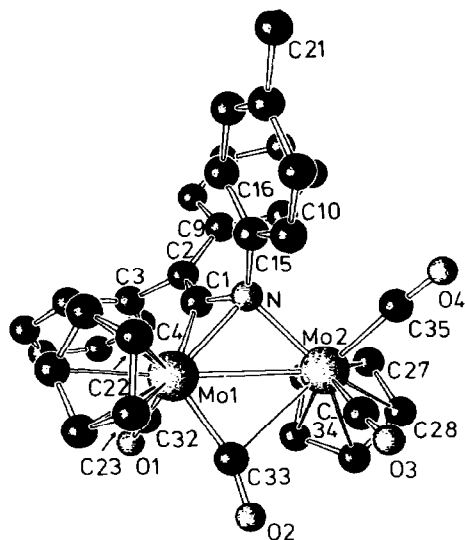


Fig. 1. SCHAKAL-Zeichnung von 4.

erfolgte über eine Patterson-Synthese (Programmsystem SHELXS [8]). Mit den daraus erhaltenen Lagen der Mo-Atome konnten in nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen die Positionen der übrigen Atome (außer Wasserstoff) ermittelt werden. Sie wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Im Kristall eingeschlossenes Lösungsmittel (CH_2Cl_2) war teilweise fehlgeordnet, weshalb ein C-Cl-Abstand auf 174 pm fixiert wurde. Wasserstoffatomlagen (H-Atome am Dichlormethan nicht berücksichtigt) wurden berechnet (gemeinsamer, isotroper Temperaturfaktor von $U = 0.053(3)$ für CH, 0.09(1) für CH_3 , C-H-Abstand 96 pm). Es ergab sich ein abschließender *R*-Wert von 0.047 ($R_w = 0.043$; Gewichtung $w = (\sigma_F^2 + 0.0003 \cdot F^2)^{-1}$; Programmsystem SHELX [9]). Die Atomkoordinaten, ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 3 and 4; Figur 2 zeigt eine SCHAKAL-Zeichnung des Komplexes mit Angabe der Atomnumerierung [10].

Verbindung 5 ist das erste Beispiel für einen Metallkomplex mit zwei verbrückenden Keteniminliganden. Die Koordinationsverhältnisse gleichen denen im ebenfalls röntgenographisch untersuchten Komplex 4. Jedes Ketenimin stellt insgesamt vier Elektronen für die Bindungen zur Mo_2 -Einheit bereit. Der Mo-Mo-Abstand ist mit 279.4(1) pm sehr kurz. Im Komplex 4 beträgt die Mo-Mo-Bindung noch 304.0(1) pm. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (2) (Mo-Mo 323.5(1) pm [15]) bewirkt somit jeder verbrückende Keteniminligand eine Verringerung des Mo-Mo-Abstandes um 20 bis 25 pm. Die sterische Anordnung des Ketenimin-, Cyclopentadienyl- und Carbonylliganden ist für die beiden Molybdänatome völlig unterschiedlich (vergl. z.B. Mo(1)-Mo(2)-CO 127.3(1)°; Mo(2)-Mo(1)-CO 72.9(2)°). Diese Asymmetrie des Komplexes bleibt, wie die NMR-Daten belegen, auch in Lösung erhalten. Der Faltungswinkel zwischen den durch die Atome Mo(1), Mo(2), N(11) und Mo(1), Mo(2), N(21) definierten Ebenen beträgt 114.3° (Programm PARST7 [16]). Die Abwinklung der C=C=N-Einheit ist mit 134.0(4)° etwas stärker als im Komplex 4 (137.5(7)°). Im Unterschied dazu stimmen die N-C(1)- und die C(1)-C(2)-Abstände in beiden Verbindungen in-

Tabelle 3

Atomparameter von 5

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Mo(1)	0.19229(3)	0.18869(3)	0.19037(2)	0.0261(3)
O(11)	0.0243(3)	0.3983(3)	0.1363(3)	0.054(4)
N(11)	0.2236(3)	0.1891(3)	0.3203(2)	0.027(3)
C(11)	0.1113(4)	0.1897(3)	0.3255(3)	0.028(4)
C(12)	0.0201(4)	0.1859(3)	0.3930(3)	0.028(4)
C(13)	0.0123(4)	0.1894(3)	0.4881(3)	0.032(4)
C(14)	-0.0901(4)	0.1931(4)	0.5516(3)	0.043(5)
C(15)	-0.1012(5)	0.1987(4)	0.6415(3)	0.052(6)
C(16)	-0.0128(5)	0.2028(4)	0.6719(3)	0.053(6)
C(17)	0.0888(5)	0.2017(4)	0.6116(3)	0.048(6)
C(18)	0.1013(4)	0.1938(4)	0.5219(3)	0.041(5)
C(19)	-0.0828(4)	0.1818(4)	0.3668(3)	0.033(4)
C(110)	-0.1211(4)	0.0917(4)	0.3875(3)	0.043(5)
C(111)	-0.2172(4)	0.0885(4)	0.3652(4)	0.054(6)
C(112)	-0.2771(4)	0.1736(5)	0.3221(4)	0.058(6)
C(113)	-0.2395(5)	0.2614(5)	0.2995(4)	0.066(7)
C(114)	-0.1433(4)	0.2660(4)	0.3220(4)	0.056(6)
C(115)	0.3007(4)	0.0951(3)	0.3514(3)	0.028(4)
C(116)	0.4029(4)	0.0991(4)	0.3622(3)	0.042(5)
C(117)	0.4792(4)	0.0077(4)	0.3894(4)	0.054(6)
C(118)	0.4564(4)	-0.0893(4)	0.4072(3)	0.041(5)
C(119)	0.3531(4)	-0.0917(4)	0.3989(3)	0.042(5)
C(120)	0.2758(4)	-0.0018(4)	0.3714(3)	0.035(4)
C(121)	0.5385(5)	-0.1889(4)	0.4384(4)	0.066(7)
C(122)	0.0842(4)	0.1238(4)	0.1283(3)	0.052(6)
C(123)	0.1248(4)	0.0427(4)	0.1887(4)	0.047(5)
C(124)	0.2444(4)	0.0004(4)	0.1583(3)	0.046(5)
C(125)	0.2778(4)	0.0555(4)	0.0794(3)	0.044(5)
C(126)	0.1805(4)	0.1319(4)	0.0595(3)	0.048(5)
C(127)	0.0914(4)	0.3260(4)	0.1615(3)	0.039(5)
Mo(2)	0.23162(3)	0.34968(3)	0.27004(3)	0.0273(4)
O(21)	0.4581(3)	0.3563(3)	0.3050(3)	0.061(4)
N(21)	0.3360(3)	0.2560(3)	0.1534(2)	0.028(3)
C(21)	0.2956(4)	0.3673(3)	0.1326(3)	0.032(4)
C(22)	0.3072(4)	0.4253(3)	0.0563(3)	0.032(4)
C(23)	0.3730(4)	0.3805(4)	-0.0330(3)	0.034(4)
C(24)	0.4055(4)	0.4491(4)	-0.1022(3)	0.046(5)
C(25)	0.4673(5)	0.4111(5)	-0.1859(4)	0.058(6)
C(26)	0.4991(4)	0.3030(5)	-0.2030(4)	0.055(6)
C(27)	0.4676(4)	0.2320(4)	-0.1365(4)	0.047(5)
C(28)	0.4058(4)	0.2706(4)	-0.0524(3)	0.041(5)
C(29)	0.2485(4)	0.5446(4)	0.0617(3)	0.034(4)
C(210)	0.2857(5)	0.6136(4)	0.0991(3)	0.046(5)
C(211)	0.2264(6)	0.7224(4)	0.1074(4)	0.063(7)
C(212)	0.1295(7)	0.7657(5)	0.0792(4)	0.062(8)
C(213)	0.0923(5)	0.7003(5)	0.0404(4)	0.060(7)
C(214)	0.1510(5)	0.5907(4)	0.0304(4)	0.051(6)
C(215)	0.4566(4)	0.2009(3)	0.1391(3)	0.028(4)
C(216)	0.5360(4)	0.2579(4)	0.1119(3)	0.036(5)
C(217)	0.6512(4)	0.2031(4)	0.1027(3)	0.042(5)
C(218)	0.6912(4)	0.0932(4)	0.1188(3)	0.039(5)
C(219)	0.6122(4)	0.0374(4)	0.1437(3)	0.040(5)
C(220)	0.4966(4)	0.0901(4)	0.1541(3)	0.035(4)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
C(221)	0.8175(4)	0.0365(4)	0.1114(4)	0.054(6)
C(222)	0.0402(4)	0.4606(4)	0.3229(4)	0.045(5)
C(223)	0.1059(4)	0.5218(4)	0.2679(4)	0.044(5)
C(224)	0.1885(5)	0.5267(4)	0.3095(4)	0.047(6)
C(225)	0.1757(5)	0.4654(4)	0.3898(3)	0.048(5)
C(226)	0.0837(4)	0.4260(4)	0.3976(4)	0.045(5)
C(227)	0.3782(4)	0.3485(4)	0.2908(3)	0.043(5)
Cl(1)	0.8058(2)	0.7517(2)	0.1965(1)	0.112(3)
Cl(2)	0.7540(2)	0.5711(2)	0.3014(2)	0.106(3)
Cl(3)	0.6017(4)	0.4419(4)	0.5319(3)	0.238(8)
C(1)	0.8044(6)	0.6186(5)	0.1921(5)	0.082(8)
C(2)	0.5310(14)	0.4626(15)	0.4500(9)	0.137(29)

nerhalb der Fehlergrenzen überein. Eine CO-Gruppe ist deutlich abgewinkelt (Mo(1)–C(127)–O(11) 168.4(5)°; Mo(2)–C(227)–O(21) 174.4(4)°). Eine halbverbrückende CO-Gruppe wie im Komplex **4** liegt aber nicht vor, da ein Mo(2)...C(127)-Abstand von 289.4(6) pm gefunden wird, der keine Wechselwirkung zwischen den Atomen annehmen läßt.

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -Winkel (°) von **5**

Mo(1)–Mo(2)	279.4(1)		
Mo(1)–N(11)	218.3(4)	Mo(2)–N(11)	218.8(4)
Mo(1)–N(21)	220.6(4)	Mo(2)–N(21)	216.2(3)
Mo(1)–C(11)	208.5(4)	Mo(2)–C(21)	210.2(4)
Mo(1)–Cp(Ringeb.)	200.7(1)	Mo(2)–Cp(Ringeb.)	200.6(1)
Mo(1)–C(Cp)	229.2(7)	Mo(2)–C(Cp)	230.3(5)
	– 239.6(5)		– 238.2(5)
Mo(1)–C(127)	193.3(4)	C(127)–O(11)	117.0(6)
Mo(2)–C(227)	198.8(6)	C(227)–O(21)	114.3(8)
N(11)–C(11)	141.7(6)	N(21)–C(21)	141.1(5)
C(11)–C(12)	135.5(6)	C(21)–C(22)	134.9(6)
N(11)–C(115)	143.9(5)	N(21)–C(215)	144.0(5)
C(12)–C(13)	147.2(7)	C(22)–C(23)	148.6(6)
C(12)–C(19)	150.3(7)	C(22)–C(29)	149.2(6)
C(118)–C(121)	151.7(7)	C(218)–C(221)	152.1(6)
Mo(1)–Mo(2)–N(11)	50.2(1)	Mo(2)–Mo(1)–N(21)	49.5(1)
Mo(1)–N(11)–Mo(2)	79.5(1)	Mo(2)–N(21)–Mo(1)	79.5(1)
N(11)–Mo(1)–Mo(2)	50.3(1)	N(21)–Mo(2)–Mo(1)	50.9(1)
N(11)–Mo(1)–N(21)	80.0(1)	N(21)–Mo(2)–N(11)	80.9(1)
Mo(1)–C(127)–O(11)	168.4(5)	Mo(2)–C(227)–O(21)	174.4(4)
N(11)–C(11)–C(12)	134.4(4)	N(21)–C(21)–C(22)	133.6(4)
C(11)–N(11)–C(115)	119.2(4)	C(21)–N(21)–C(215)	120.7(4)
C(11)–C(12)–C(13)	125.8(5)	C(21)–C(22)–C(23)	125.5(4)
C(11)–C(12)–C(19)	116.2(4)	C(21)–C(22)–C(29)	117.3(4)
C(13)–C(12)–C(19)	118.0(4)	C(23)–C(22)–C(29)	117.1(4)

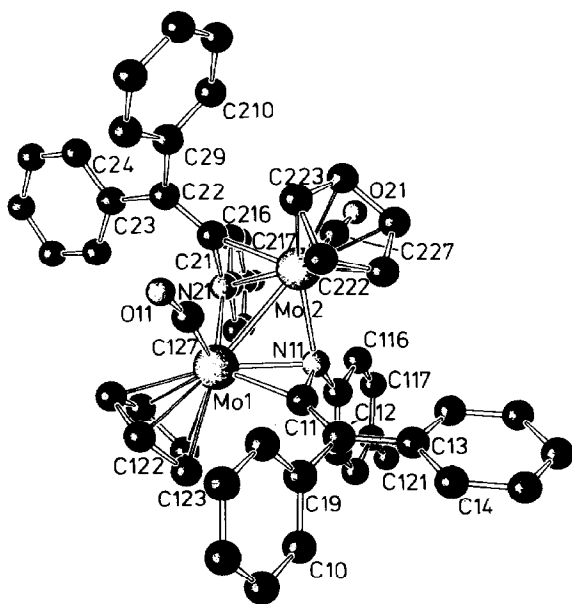


Fig. 2. SCHAKAL-Zeichnung von 5.

(c) $[Mo_2(C_5H_5)_2(Ph)(\mu-\eta^1(N)-p\text{-tolyl}-N)(\mu-\eta^1(N),\eta^2(C,C)(PhC\equiv CC_6H_3(Me)NCH=CPh_2)]$ (6)

Einkristalle der Verbindung wurden durch Abkühlen einer Lösung in Toluol/Hexan auf $5^\circ C$ erhalten, wobei die Substanz mit 1.5 mol Toluol auskristallisiert.

Kristalldaten. $C_{52}H_{44}Mo_2N_2 \times 1.5 C_7H_8$; Kristallgröße $0.3 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}^3$; monoklin, $P2_1/c$, a 1147.3(3), b 1669.5(5), c 2721.1(5) pm, β $100.99(2)^\circ$, V $5116(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $d(\text{ber.}) = 1.33 \text{ g cm}^{-3}$, lin. Absorptionskoeff. μ 4.6 cm^{-1} .

Auf einem automatischen Einkristall-Diffraktometer wurden 3599 unabhängige, signifikante Reflexe ($F > 4 \sigma_F$; Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan) im Bereich $5^\circ < 2\theta < 45^\circ$ gemessen. Die Lösung der Struktur erfolgte über Direkte Methoden (Programmsystem SHELXS [8]). Mit den so erhaltenen Lagen der Mo-Atome konnten in nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen die Positionen der übrigen Atome (außer Wasserstoff) ermittelt werden. Sie wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Im Kristall eingeschlossenes Lösungsmittel (sechs Toluolmoleküle in der Elementarzelle) ist stark fehlgeordnet. Deshalb wurden die sechs C-Atome des Rings mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, wobei der C-C-Abstand auf 139.5 pm fixiert wurde. Die Methylgruppen des Toluols konnten nicht lokalisiert werden. Ein Sechsring liegt auf einem Symmetriezentrum $(1/2, 1/2, 0)$. Bis auf die Lage von H(1) wurden die Wasserstoffatomlagen berechnet (gemeinsamer, isotroper Temperaturfaktor von $U = 0.07(1)$ für CH, $0.18(5)$ für CH_3 ; C-H-Abstand 108 pm). Es ergab sich ein abschließender R -Wert von 0.070 ($R_w = 0.069$; Gewichtung $w = (\sigma_F^2 + 0.0018 \cdot F^2)^{-1}$; Programmsystem SHELX [9]). Die Atomkoordinaten, ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 5 und 6; Figur 3 zeigt eine SCHAKAL-Zeichnung des Komplexes mit Angabe der Atomnumerierung [10].

Die Strukturbestimmung des Komplexes **6** zeigt, daß beim Erhitzen der Bis-Ketenimin-Verbindung **5** eine unerwartete Reaktion eintritt. Das Molekül verliert nicht nur seine beiden CO-Gruppen, sondern zusätzlich tritt noch eine Fragmentierung eines Keteniminliganden ein. Das gebildete Molekül besitzt eine gewisse Verwandtschaft mit den Acetylenkomplexen des Typs $[\text{Mo}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_2\text{R}_2)]$ [17]. Wie dort liegt ein zentrales, verzerrtes Tetraeder aus zwei Mo-Atomen und zwei acetylenischen C-Atomen vor. Die Mo–Mo-Bindung in **6** ist mit nur 260.9(1) pm allerdings um 36 pm kürzer als bei den Acetylenkomplexen. Damit ist dieser Abstand kürzer als für eine Mo–Mo-Einfachbindung, aber länger als für eine Mo–Mo-Dreifachbindung zu erwarten ist (vergl. z.B. $[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]$ 244.8(1) pm [18]). Molekül **6** besitzt weiterhin einen verbrückenden Nitrenliganden, einen Amidoliganden, einen Phenylliganden sowie zwei η^5 -koordinierte Cyclopentadienylringe. Auffällig ist die unsymmetrische Koordination vom C_5H_5 -Ring des Mo-Atoms 2 (Mo–C-Abstände von 229(1) bis 244(1) pm). Die Mo–C-Abstände des C_5H_5 -Rings an Mo(1) liegen zwischen 237(1) und 245(1) pm. Signifikante Abweichungen von der Planarität der Ringe treten nicht auf. Deutliche Doppelbindungsanteile findet man in den beiden Mo–N(2)-Bindungen (193(1), 194(1) pm) [vergl. Mo–N-Abstände in den Komplexen **4** bzw. **5**: 214.8(7) bis 220.6(4) pm]. Entsprechend beträgt die Winkelsumme an N(2) auch 360° . Das "freie" Elektronenpaar von N(2) besetzt also ein reines *p*-Orbital und kann damit mit geeigneten leeren Orbitalen an den Mo-Atomen in Wechselwirkung treten, wodurch sich die 16-Elektronenkonfiguration der Metallatome auf 18 erhöht. Gegenüber einer Einfachbindung leicht verkürzt ist auch der Mo(1)–N(1)-Abstand (207(1) pm; Winkelsumme an N(1): 360°) sowie die Mo(2)–C(35)-Bindung (217(1) pm). Die zentrale $\text{Mo}_2\text{C}_2\text{N}$ -Gruppierung besitzt annähernd C_{2v} -Symmetrie (Winkel

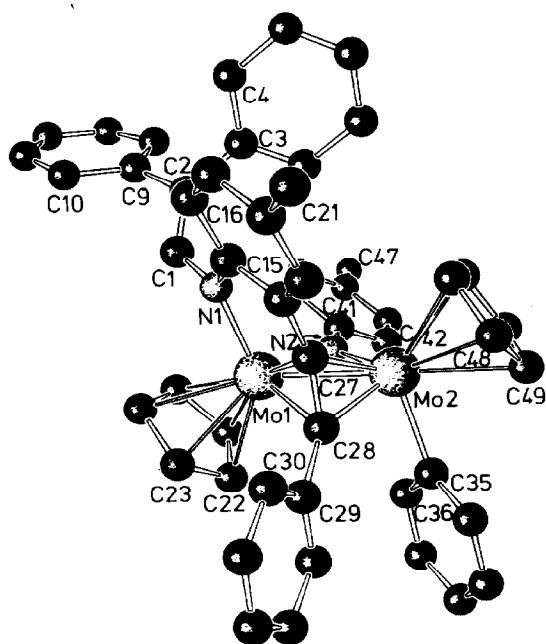


Fig. 3. SCHAKAL-Zeichnung von **6**.

Tabelle 5

Atomparameter von **6**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Mo(1)	0.11763(10)	0.13540(7)	0.21394(4)	0.0386(11)
Mo(2)	0.27580(10)	0.09316(7)	0.29174(4)	0.0387(11)
N(1)	0.1850(9)	0.2355(6)	0.1844(4)	0.043(12)
N(2)	0.2446(8)	0.0575(6)	0.2227(4)	0.043(11)
C(1)	0.1878(11)	0.2366(8)	0.1325(6)	0.052(16)
C(2)	0.2804(12)	0.2508(8)	0.1110(5)	0.053(16)
C(3)	0.4073(12)	0.2620(8)	0.1354(5)	0.054(16)
C(4)	0.4806(12)	0.3163(8)	0.1177(5)	0.054(16)
C(5)	0.5994(14)	0.3273(9)	0.1425(7)	0.074(20)
C(6)	0.6417(15)	0.2821(9)	0.1832(6)	0.068(19)
C(7)	0.5710(12)	0.2309(9)	0.2017(6)	0.063(18)
C(8)	0.4523(11)	0.2209(9)	0.1770(5)	0.059(18)
C(9)	0.2601(12)	0.2524(8)	0.0548(6)	0.059(18)
C(10)	0.1636(15)	0.2966(11)	0.0271(6)	0.084(23)
C(11)	0.1434(20)	0.3001(16)	-0.0240(8)	0.126(36)
C(12)	0.2077(22)	0.2544(18)	-0.0515(7)	0.126(38)
C(13)	0.2962(21)	0.2120(14)	-0.0250(9)	0.124(35)
C(14)	0.3253(17)	0.2111(12)	0.0257(7)	0.099(26)
C(15)	0.2234(11)	0.3008(7)	0.2134(5)	0.045(15)
C(16)	0.2547(10)	0.3765(8)	0.1973(5)	0.047(15)
C(17)	0.2917(11)	0.4348(8)	0.2324(6)	0.052(17)
C(18)	0.2973(11)	0.4242(7)	0.2828(6)	0.046(16)
C(19)	0.2673(10)	0.3489(7)	0.2998(5)	0.042(14)
C(20)	0.2315(10)	0.2885(7)	0.2645(4)	0.036(13)
C(21)	0.3396(12)	0.4919(9)	0.3197(7)	0.073(20)
C(22)	-0.0556(12)	0.0573(9)	0.2116(6)	0.057(17)
C(23)	-0.0922(11)	0.1362(10)	0.1997(6)	0.065(19)
C(24)	-0.0643(11)	0.1574(9)	0.1541(6)	0.059(18)
C(25)	-0.0047(12)	0.0907(11)	0.1351(7)	0.069(19)
C(26)	-0.0058(12)	0.0277(8)	0.1712(6)	0.056(18)
C(27)	0.1939(10)	0.2078(8)	0.2747(4)	0.039(13)
C(28)	0.1190(11)	0.1600(7)	0.2937(5)	0.043(14)
C(29)	0.0157(12)	0.1733(9)	0.3188(5)	0.056(16)
C(30)	-0.0104(12)	0.2533(9)	0.3277(6)	0.065(18)
C(31)	-0.1097(16)	0.2685(11)	0.3491(7)	0.095(25)
C(32)	-0.1815(16)	0.2102(15)	0.3604(8)	0.118(32)
C(33)	-0.1535(15)	0.1328(12)	0.3519(7)	0.089(23)
C(34)	-0.0568(13)	0.1136(9)	0.3310(5)	0.069(19)
C(35)	0.1858(11)	0.0057(7)	0.3303(5)	0.047(15)
C(36)	0.1316(10)	-0.0583(8)	0.3019(5)	0.047(15)
C(37)	0.0651(12)	-0.1150(9)	0.3218(6)	0.060(18)
C(38)	0.0509(14)	-0.1095(10)	0.3698(7)	0.079(22)
C(39)	0.1043(15)	-0.0476(11)	0.4001(7)	0.083(23)
C(40)	0.1685(13)	0.0086(9)	0.3792(6)	0.063(18)
C(41)	0.2938(10)	0.0045(8)	0.1920(4)	0.038(14)
C(42)	0.3405(11)	-0.0691(7)	0.2094(5)	0.042(14)
C(43)	0.3890(11)	-0.1207(7)	0.1775(6)	0.051(16)
C(44)	0.3877(12)	-0.1017(9)	0.1269(5)	0.055(16)
C(45)	0.3411(11)	-0.0267(9)	0.1119(5)	0.052(16)
C(46)	0.2929(11)	0.0257(8)	0.1426(5)	0.053(16)
C(47)	0.4400(14)	-0.1580(9)	0.0946(5)	0.077(20)
C(48)	0.4159(12)	0.1410(12)	0.3607(7)	0.069(21)
C(49)	0.4247(12)	0.0555(12)	0.3644(6)	0.069(21)

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{eq}</i>
C(50)	0.4648(12)	0.0290(9)	0.3236(6)	0.053(17)
C(51)	0.4809(11)	0.0952(11)	0.2941(6)	0.061(18)
C(52)	0.4478(11)	0.1636(10)	0.3168(7)	0.060(19)
C(53)	0.1384(18)	0.6219(22)	0.5008(7)	0.227(14)
C(54)	0.2054(18)	0.5627(22)	0.4830(7)	0.233(14)
C(55)	0.2911(18)	0.5840(22)	0.4553(7)	0.273(17)
C(56)	0.3098(18)	0.6644(22)	0.4453(7)	0.206(12)
C(57)	0.2428(18)	0.7237(22)	0.4632(7)	0.236(15)
C(58)	0.1570(18)	0.7024(22)	0.4909(7)	0.224(14)
C(59)	0.5338(32)	0.5804(6)	0.0030(11)	0.180(11)
C(60)	0.4227(29)	0.5581(17)	0.0121(18)	0.340(23)
C(61)	0.3874(13)	0.4781(22)	0.0075(12)	0.211(13)

Tabelle 6

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **6**

Mo(1)–Mo(2)	260.9(1)		
Mo(1)–N(1)	206.7(11)	Mo(2)–C(35)	217.1(14)
Mo(1)–N(2)	193.3(10)	Mo(2)–N(2)	193.9(10)
Mo(1)–C(27)	209.9(12)	Mo(2)–C(27)	214.3(12)
Mo(1)–C(28)	220.6(13)	Mo(2)–C(28)	212.7(13)
Mo(1)–Cp(Ringeb.)	208.1(2)	Mo(2)–Cp(Ringeb.)	205.2(2)
Mo(1)–C(Cp)	236.5(13)	Mo(2)–C(Cp)	228.6(14)
	–244.5(16)		–243.7(14)
N(1)–C(1)	142.0(19)	N(1)–C(15)	136.7(16)
C(1)–C(2)	132.9(21)	C(15)–C(20)	139.0(19)
C(20)–C(27)	145.7(18)	C(27)–C(28)	134.6(18)
N(1)–Mo(1)–N(2)	105.2(4)	N(1)–Mo(1)–C(27)	73.1(4)
N(1)–Mo(1)–C(28)	107.4(4)	N(1)–Mo(1)–Mo(2)	106.2(3)
N(2)–Mo(1)–Mo(2)	47.7(3)	N(2)–Mo(1)–C(27)	95.7(4)
N(2)–Mo(1)–C(28)	98.1(4)	C(27)–Mo(1)–C(28)	36.3(5)
C(27)–Mo(1)–Mo(2)	52.8(3)	C(28)–Mo(1)–Mo(2)	51.6(3)
N(2)–Mo(2)–Mo(1)	47.5(3)	N(2)–Mo(2)–C(27)	94.1(4)
N(2)–Mo(2)–C(28)	100.6(4)	N(2)–Mo(2)–C(35)	104.2(5)
C(27)–Mo(2)–Mo(1)	51.3(3)	C(27)–Mo(2)–C(28)	36.8(5)
C(27)–Mo(2)–C(35)	118.4(5)	C(28)–Mo(2)–Mo(1)	54.4(3)
C(28)–Mo(2)–C(35)	81.9(5)	C(35)–Mo(2)–Mo(1)	104.6(3)
Mo(1)–N(1)–C(1)	118.5(8)	Mo(1)–N(1)–C(15)	121.6(9)
C(1)–N(1)–C(15)	119.9(11)	Mo(1)–N(2)–Mo(2)	84.7(4)
Mo(1)–N(2)–C(41)	136.8(8)	Mo(2)–N(2)–C(41)	138.4(7)

zwischen den Ebenen Mo(1), Mo(2), N(2) und Mo(1), Mo(2), C(27/28) 149.1 bzw. 164.4°).

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen **1a** und **2** wurden nach [19,20] synthetisiert. Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrock-

net und N₂-gesättigt. IR-Spektren: Perkin-Elmer 325; ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP-80; Röntgen: Syntex P21. Für die Strukturbestimmungen wurden die Kristalle unter Stickstoff in Lindemann-Röhrchen eingeschmolzen.

(a) *Synthese von [Mo₂(CO)₄(C₅H₅)₂(μ-η¹(N), η²(C,N)-p-tolyl-N=C=CPh₂)] (4)*

In einer Umlaufapparatur werden 0.85 g (3.0 mmol) *N-p*-Tolyl-diphenylketenimin (**1a**) und 1.1 g (2.24 mmol) [Mo₂(CO)₆(C₅H₅)₂] (**2**) in 180 ml Toluol gelöst. Diese Reaktionsmischung wird unter Durchleiten von Stickstoff 8 h lang mit einer 125 W Hg-Hochdrucklampe bestrahlt, wobei sich die rotviolette Lösung schon nach wenigen Minuten dunkelbraun färbt. Nach Beendigung der Bestrahlung wird im Vakuum eingeeengt und an Kieselgel (20 cm) chromatographiert. Mit Petrolether/Toluol (2/1) eluiert man zunächst unumgesetzten Ausgangskomplex und danach mit steigendem Toluolgehalt den Komplex **4** als schmale graubraune Zone. Die Substanz wird aus Toluol/Hexan umkristallisiert.

Eigenschaften: Schwarze Kristalle, mäßig löslich in Hexan, gut löslich in Toluol und Chloroform; Ausbeute 0.52 g (32%); Schmp. 197 °C (Zers.).

IR (KBr): ν(CO) 1937sh, 1915vs, 1838vs, 1805sh cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): 2.18 (s, CH₃); 5.01, 5.25 (s, C₅H₅); 6.79–7.65 (m, Aromat) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃): 20.4 (CH₃); 96.9, 97.3 (C₅H₅); 121.3, 125.9, 126.8, 127.7, 128.1, 128.8, 131.6 (CH-Aromat); 123.7, 134.0, 138.8, 141.3, 153.9 (C-quartär); 167.5(N-C=C); 231.8, 237.3, 241.5, 250.5 (CO) ppm. Analyse: Gef.: C, 57.2; H, 3.6; N, 1.9. C₃₅H₂₇Mo₂NO₄ (717.5) ber.: C, 58.6; H, 3.8; N, 2.0%.

(b) *Synthese von [Mo₂(CO)₂(C₅H₅)₂(μ-η¹(N), η²(C,N)-p-tolyl-N=C=CPh₂)₂] (5)*

Eine Lösung von 1.05 g (2.14 mmol) Mo₂(CO)₆(C₅H₅)₂ (**2**) in 25 ml Toluol wird 25 h zum Sieden erhitzt. Anschließend gibt man 1.3 g (4.6 mmol) *N-p*-Tolyl-diphenylketenimin (**1a**) hinzu und kocht die Reaktionsmischung 48 h unter Rückfluß. Es wird im Vakuum eingeeengt und an Kieselgel (20 cm) chromatographiert, wobei sich das Produkt als tiefbraune Zone mit Petrolether/Toluol (1/1) eluieren läßt. Zur Reinigung wird aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert, wobei die Substanz mit 1.5 mol Kristalldichlormethan auskristallisiert.

Eigenschaften: Braunes Kristallpulver, mäßig löslich in Hexan, gut löslich in Toluol, Dichlormethan und Chloroform; Ausbeute 0.45 g (20%); Schmp. 157 °C (Zers.).

IR(KBr): ν(CO) 1918vs, 1832vs cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): 2.10, 2.27 (s, CH₃); 4.86, 5.00 (s, C₅H₅); 6.50–7.38 (m, Aromat) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃): 20.4, 20.5 (CH₃); 95.6, 95.8 (C₅H₅); 120.8, 123.7, 124.1, 125.4, 126.4, 127.0, 127.4, 127.9, 128.6, 129.3, 130.6, 132.7 (CH-Aromat); 117.0, 121.2, 138.6, 139.8, 142.9, 144.2, 149.6, 153.8 (C-quartär); 180.9, 183.7 (N-C=C); 239.2, 247.4 (CO) ppm. Analyse: Gef. C, 62.8; H, 4.5; Cl, 9.8; N, 2.6. C₅₄H₄₄Mo₂N₂O₂ × 1.5 CH₂Cl₂ (1072.2) ber. C, 62.2; H, 4.4; Cl, 9.9; N, 2.6%.

(c) *Synthese von Komplex 5 aus Verbindung 4*

Eine Lösung von 0.29 g (0.40 mmol) **4** und 0.12 g (0.42 mmol) *N-p*-Tolyl-diphenylketenimin (**1a**) in 50 ml Toluol wird 3 h unter Rückfluß gekocht. Es wird filtriert, im Vakuum auf 10 ml eingeeengt, mit der gleichen Menge Hexan versetzt und bei 0 °C auskristallisiert. Ausbeute 0.25 g (66%).

(d) *Synthese von $[\text{Mo}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{Ph})(\mu\text{-}\eta^1(\text{N})\text{-}p\text{-tolyl-N})(\mu\text{-}\eta^1(\text{N}),\eta^2(\text{C},\text{C})\text{-}(\text{PhC}\equiv\text{CC}_6\text{-H}_3(\text{Me})\text{NCH}=\text{CPh}_2)]$ (6)*

Eine Lösung von 2.0 g (4.1 mmol) $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (2) und 2.5 g (8.8 mmol) *N-p-Tolyl-diphenylketenimin* (1a) in 150 ml Xylol wird unter Durchleiten eines Stickstoffstromes 72 h zum Sieden erhitzt. Die anfangs rotviolette Lösung färbt sich schnell dunkelbraun und bei Beendigung der Reaktion liegt eine schwarzbraune Lösung vor. Nach dem Abkühlen wird der gesamte Ansatz an Kieselgel (20 cm) chromatographiert und das Produkt als schwarzbraune Zone mit Toluol eluiert. Man engt das Eluat vollständig ein und kristallisiert den festen Rückstand aus Dichlormethan/Hexan bei 5 °C um. Dabei kristallisiert 6 solvatfrei aus.

Eigenschaften: Dunkelbraune Kristalle, mäßig löslich in Hexan, gut löslich in Toluol und Dichlormethan; Ausbeute 1.0 g (27%); Schmp. 160 °C (Zers.).

IR (KBr): Keine Banden zwischen 1700 und 2200 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.34 (s, CH_3); 5.21, 5.50 (s, C_5H_5); 5.97–7.73 (m, Aromat) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 20.7, 21.0 (CH_3); 101.9, 102.0 (C_5H_5); 113.2, 122.5, 124.2, 124.6, 125.8, 125.9, 126.0, 126.5, 126.6, 126.7, 127.2, 127.4, 127.6, 127.7, 127.8, 127.9, 128.2, 128.7, 128.9, 129.5, 135.1, 136.9, 138.7, 139.5, 141.0, 143.6, 164.0, 171.2 ppm. Analyse: Gef.: C, 70.8; H, 5.4; N, 3.8. $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{Mo}_2\text{N}_2$ (888.8) ber.: C, 70.3; H, 5.0; N, 3.2%.

(e) *Synthese von Komplex 6 durch Thermolyse der Verbindung 5*

Eine Lösung von 0.23 g (0.24 mmol) 5 in 90 ml Xylol wird 20 h unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung geschieht wie bei (d) beschrieben. Ausbeute 0.17 g (80%).

(f) *Thermolyse von Komplex 4*

Eine Lösung von 0.67 g (0.93 mmol) 4 in 35 ml Toluol wird 22 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird der gesamte Ansatz an Kieselgel (20 cm) chromatographiert. Mit Toluol als Laufmittel wird zunächst Komplex 5 (Ausbeute 0.09 g (20%)) eluiert. Es folgen drei schwächer gefärbte Zonen, die nur Spuren an Substanz enthalten und danach die Verbindung $[\text{Mo}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{ketenimin})]$ (Ausbeute 0.14 g (25%)).

Spektroskopische Daten von $[\text{Mo}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{ketenimin})]$:

IR (KBr): Keine Banden zwischen 1700 und 2200 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.50 (s, CH_3); 5.49, 5.71 (s, C_5H_5); 6.59–7.92 (m, Aromat) ppm.

Dank

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

Literatur

- 1 K. Seitz und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) 351.
- 2 C.G. Kreiter und R. Aumann, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 1223.
- 3 T. Sielisch und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) 179.
- 4 R. Birk, H. Berke, G. Huttner, L. Dahlenburg, H.-U. Hund, L. Zsolnai, U. Behrens und T. Sielisch, *Organometallics*, (1988) zur Veröffentlichung eingereicht.
- 5 D.J. Yarrow, J.A. Ibers, Y. Tatsuno und S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8590.
- 6 K. Ogawa, A. Torii, H. Kobayashi-Tamura, T. Watanabe, T. Yoshida und S. Otsuka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 991.

- 7 T. Sielisch und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 322 (1987) 203 und 327 (1987) 85.
- 8 G.M. Sheldrick, *SHELXS-84: Programs for Crystal Structure Solution*, Göttingen 1984.
- 9 G.M. Sheldrick, *SHELX-76: Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- 10 E. Keller, *SCHAKAL: Ein Fortran-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, Freiburg 1981.
- 11 M.D. Curtis, L. Messerle, J.J. D'Errico, H.E. Solis, J.D. Barcelo und W.M. Butler, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3603.
- 12 M.D. Curtis, L. Messerle, J.J. D'Errico, W.M. Butler und M.S. Hay, *Organometallics*, 5 (1986) 2283; M.H. Chisholm, F.A. Cotton, M.W. Extine und L.A. Rankel, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 807.
- 13 R.R. Naqvi und P.J. Wheatley, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2053.
- 14 H. Alper, F.W.B. Einstein, R. Nagai, J.-F. Petrigiani und A.C. Willis, *Organometallics*, 2 (1983) 1291; N.D. Feasey, S.A.R. Knox und A.G. Orpen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 75.
- 15 R.D. Adams, D.M. Collins und F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1086.
- 16 M. Nardelli, *PARST7: Programs for Crystallographic Calculations*, Parma 1981.
- 17 W.I. Bailey, Jr., M.H. Chisholm, F.A. Cotton und L.A. Rankel, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5764.
- 18 R.J. Klingler, W.M. Butler und M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5034.
- 19 C.L. Stevens und G.H. Singhal, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 34; H.J. Bestmann, J. Lienert und L. Mott, *Liebigs Ann. Chem.*, 718 (1968) 24.
- 20 R.B. King: *Organometallic Syntheses*, Bd. 1, S. 109, Academic Press, New York-London, 1965.