

## Übergangsmetall-Carbin-Komplexe

### XCVIII \*. *N*-Alkylierung eines Ethylisocyanid-Liganden am Molybdän(0); Synthese und Oxidationsreaktionen erster cyclopentadienyl-substituierter Molybdän-Diethylaminocarbin-Komplexe

Alexander Constantin Filippou, E.O. Fischer \* und Walter Grünleitner

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 27. Oktober 1989)

#### Abstract

A large scale, high yield synthesis of the first cyclopentadienyl-substituted diethylaminocarbyne complexes of molybdenum has been developed starting from  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{I}$  (**1**). In the first step of the synthetic procedure **1** is quantitatively transformed with EtNC in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  into an isomeric mixture of *cis*- and *trans*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{EtNC})\text{I}$  (**2a**, **2b**). The isomers **2a** and **2b** are then quantitatively reduced with sodium powder to the zerovalent molybdenum complex  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{EtNC})]$  (**3**). The ethylisocyanide ligand in **3** is susceptible to electrophilic attack at nitrogen. Thus reaction of **3** with  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  gives as the major product, the low valent diethylaminocarbyne complex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{CNEt}_2$  (**4**). A minor product, the  $\eta^2$ -iminoacyl complex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Et}]$  (**5**), is also formed in this reaction via electrophilic attack on the electron rich metal center of **3**. Compounds **4** and **5** are separated by column chromatography and isolated as yellow and red, microcrystalline solids in 60 and 8% yield respectively. Oxidative decarbonylation of **4** with  $\text{I}_2$  and  $\text{Br}_2$  leads to the high valent diethylaminocarbyne complexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{I})_2(\text{CO})\text{Mo}\equiv\text{CNEt}_2$  (**6**) and  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Br})_2(\text{CO})\text{Mo}\equiv\text{CNEt}_2$  (**7**), isolated as thermally stable, black and purple solids in quantitative yield. Composition and structure of the complexes **2a**–**7** were determined by total elemental analyses, IR,  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra and the spectral data compared with the analogous tungsten compounds.

\* XCVII. Mitteilung s. Ref. 1.

## Zusammenfassung

Ausgehend von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{I}$  (**1**) wurden erste cyclopentadienyl-substituierte Diethylaminocarin-Komplexe von Molybdän in grossem Massstab und hoher Ausbeute dargestellt. Im ersten Schritt des Syntheseweges erfolgt eine quantitative Umwandlung von **1** mit EtNC in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zum Isomerengemisch aus *cis*- und *trans*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{EtNC})\text{I}$  (**2a**, **2b**). Anschliessend werden die Isomere **2a** und **2b** mit Na-Staub in THF zum nullwertigen Molybdän-Komplex  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{EtNC})]$  (**3**) quantitativ reduziert. Der Ethylisocyanid-Ligand kann in **3** von Elektrophilen am Stickstoff angegriffen werden. So führt die Umsetzung von **3** mit  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  zum Hauptprodukt, dem niedervalenten Diethylaminocarin-Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{CNEt}_2$  (**4**). Daneben entsteht bei dieser Reaktion der  $\eta^2$ -Iminoacyl-Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Et}]$  (**5**) durch elektrophilen Angriff am elektronenreichen Metallzentrum von **3**. Die Verbindungen **4** und **5** werden durch Säulenchromatographie voneinander getrennt und als gelbe bzw. rote Feststoffe in 60%- bzw. 8%-iger Ausbeute isoliert. Die oxidative Decarbonylierung von **4** mit  $\text{I}_2$  oder  $\text{Br}_2$  führt in quantitativer Ausbeute zu den hochvalenten Diethylaminocarin-Komplexen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{I})_2(\text{CO})\text{Mo}\equiv\text{CNEt}_2$  (**6**) oder  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Br})_2(\text{CO})\text{Mo}\equiv\text{CNEt}_2$  (**7**), welche als thermisch stabile, schwarze bzw. violette Feststoffe isoliert werden. Die Zusammensetzung und Struktur der Komplexe **2a**–**7** wurden durch Totalanalysen, IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- sowie  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bestimmt und die spektroskopischen Daten mit denen analoger Wolfram-Verbindungen verglichen.

## Einleitung

Hochvalente Wolfram-Diethylaminocarin-Komplexe vom Typ  $(\text{I})_3(\text{CO})\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  ( $\text{L} = \text{PMe}_3$ ,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $t\text{-BuNC}$ ,  $\text{MeNC}$ ;  $\text{L}_2 = 2,2'$ -Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin) [1–4] und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{X})_2(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  [5–7] stellen eine neue Klasse von Verbindungen dar, welche charakteristische Merkmale klassischer Fischer-Carin-Komplexe (Anwesenheit von  $\pi$ -Akzeptor-CO-Liganden in der Koordinationssphäre) [8–11] und Schrock-Alkylydin-Komplexe (Metallzentrum in einer hohen Oxidationszahl) [11–14] kombinieren und daher neue Perspektiven für die Reaktivität von Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungssystemen eröffnen. Erste Untersuchungen zum Reaktionsverhalten der hochvalenten Diethylaminocarin-Komplexe haben ergeben, dass diese Verbindungen mit Nucleophilen unter Austausch der Halogeno- und CO-Liganden zu carbonylfreien, kationischen und neutralen Diethylaminocarin-Komplexen von Wolfram in hoher Oxidationszahl [4,7,15,16] reagieren oder unter reduktiver Eliminierung von zwei Halogeno-Liganden niedervalente Wolfram-Diethylaminocarin-Komplexe bilden [2,3].

Für ihre Synthese hat sich die oxidative Decarbonylierung von substituierten, niedervalenten Diethylaminocarin-Komplexen als besonders effektive und allgemein anwendbare Methode erwiesen [1–7,16]. Jedoch sind letztere Verbindungen nur in mässiger Gesamtausbeute aus  $\text{W}(\text{CO})_6$  durch eine relativ aufwendige, mehrstufige Route über Carben- und Carbinkomplex-Zwischenstufen (Fischer-Route) zugänglich [1–7,17–20]. Weiterführende Studien zum Reaktionsverhalten der hochvalenten Diethylaminocarin-Komplexe werden dadurch stark einge-

schränkt. In diesem Zusammenhang erschien uns die *N*-Ethylierung von Ethylisocyanid-Liganden an elektronenreichen Metallzentren als vielversprechende Alternative zur klassischen Fischer-Route [21]. Ihre deutlichen Vorteile konnten wir bereits bei der Darstellung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) aus  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})]$  und  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  exemplarisch aufzeigen [7]. Eine Übertragung dieses Konzepts auf Ethylisocyanid-Komplexe des leichteren Homologen Molybdän ist von besonderer Bedeutung, zumal nur wenige Molybdän-Diethylaminocarbin-Komplexe aus der schwer zugänglichen, sehr thermolabilen Vorstufe  $[(\text{CO})_5\text{Mo}\equiv\text{CNEt}_2]\text{BF}_4$  bisher dargestellt werden konnten [22,23].

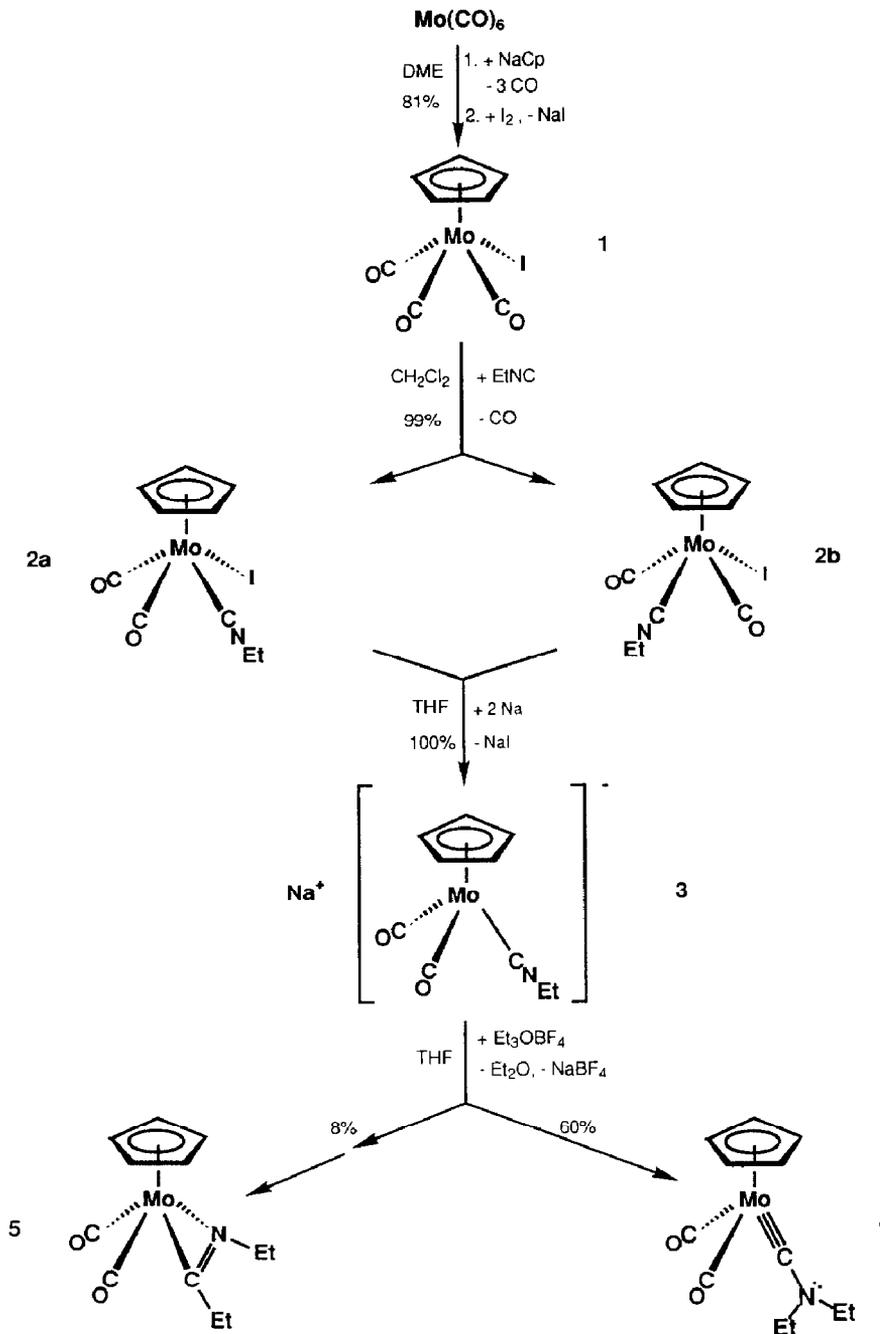
## Präparative Ergebnisse

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{I}$  (**1**), ein aus  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  über das Carbonylmetallat  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$  und dessen anschließende Oxidation mit Iod leicht zugänglicher Komplex [24], reagiert mit  $\text{EtNC}$  zum Isomerengemisch aus *cis*- und *trans*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{EtNC})\text{I}$  (**2a**, **2b**) (Schema 1). Dieses wird nach chromatographischer Reinigung als dunkelrotes, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF und  $\text{Et}_2\text{O}$  gut, in *n*-Pentan jedoch wenig lösliches Öl isoliert. Wie bei der Darstellung der analogen *t*-Butylisocyanid-Komplexe *cis*- und *trans*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{t-BuNC})\text{I}$  aus **1** und *t*-BuNC erweist sich auch hierbei  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als das Lösungsmittel der Wahl, da es unter milden Reaktionsbedingungen eine schnelle und quantitative Decarbonylierung von **1** zu **2a** und **2b** ermöglicht [24].

Eine Trennung der Isomere **2a** und **2b** wurde nicht versucht, sollte jedoch in Analogie zu *cis*- und *trans*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2(\text{t-BuNC})\text{I}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) durch Säulenchromatographie an Kieselgel bei  $-20^\circ\text{C}$  gelingen [24,25].

Reduktion des Isomerengemisches mit Na-Staub führt in THF zum elektronenreichen Isocyanid-Metallat  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{EtNC})]$  (**3**), welches sich als äusserst luft- und wasserempfindlicher Feststoff isolieren und IR-spektroskopisch charakterisieren lässt [26]. Als starkes Nucleophil reagiert **3** mit  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  in THF bereits bei  $-80^\circ\text{C}$ . Dabei beobachtet man einen elektrophilen Angriff sowohl am Isocyanid-Stickstoff als auch am elektronenreichen Metallzentrum von **3**. Ersterer Weg führt zum Diethylaminocarbin-Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{CNEt}_2$  (**4**), letzterer zum IR-spektroskopisch nachweisbaren isocyanid-substituierten Ethyl-Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{EtNC})(\text{Et})$ , welcher sich bereits bei tiefer Temperatur unter Wanderung der Ethylgruppe auf den Ethylisocyanid-Liganden zum  $\eta^2$ -Iminoacyl-Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Et}]$  (**5**) umwandelt (Schema 1) [26].

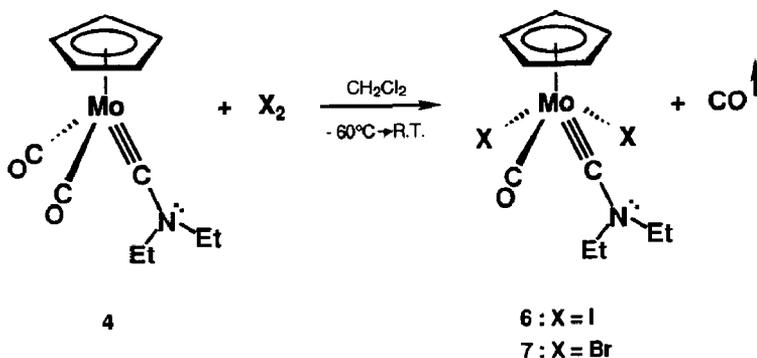
Im Gegensatz dazu haben wir früher bei der Umsetzung von  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})]$  mit  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  die ausschliessliche Bildung des Diethylaminocarbin-Komplexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  beobachtet [7]. Eingehende Untersuchungen zeigen jedoch, dass man durch die Wahl des Elektrophils den Ort des Angriffs in den Carbonylmetallaten  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2(\text{EtNC})]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) steuern kann [26]. Ethylierung von  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})]$  mit  $\text{EtI}$  erfolgt beispielsweise bei tiefer Temperatur, anders als mit  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$ , hauptsächlich am Metall und führt zum Ethyl-Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})(\text{Et})$ , welcher sich bei höherer Temperatur zum  $\eta^2$ -Iminoacyl-Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Et}]$ , dem Wolfram-Analogon von **5**, umwandelt. Die Bildung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  findet dabei nur in geringem Masse statt.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv$



Schema 1

$\text{CNEt}_2$  (**4**) und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Et}]$  (**5**) lassen sich chromatographisch voneinander trennen und als gelbe, bzw. rote, mikrokristalline, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$  und n-Pentan sehr gut lösliche Feststoffe in 60%- bzw. 8%-iger Ausbeute isolieren. Sie schmelzen bei 36 bzw. 73° C ohne Zersetzung und ähneln in ihren Eigenschaften den analogen Wolfram-Verbindungen [6,26,27]. Die oxidative Decarbonylierung von **4** mit  $\text{I}_2$  oder  $\text{Br}_2$  führt in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  quantitativ zu  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{I})_2(\text{CO})\text{Mo}\equiv\text{CNEt}_2$  (**6**)

bzw.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Br})_2(\text{CO})\text{Mo}\equiv\text{CNEt}_2$  (7) und eröffnet somit den Zugang zu hochvalenten Molybdän-Diethylaminocarbim-Komplexen:



Eine ähnliche Reaktivität haben wir früher bei den analogen Wolfram-Verbindungen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (R = H, Me) mit  $\text{Br}_2$  oder  $\text{I}_2$  beobachtet [5–7].

Verbindungen 6 und 7 fallen in Form schwarzer bzw. violetter, mikrokristalliner, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und THF sehr gut, in  $\text{Et}_2\text{O}$  und n-Pentan dagegen unlöslicher Feststoffe an. Sie zersetzen sich im festen Zustand bei 125 bzw. 115 °C. Ihre Lösungen sind hydrolyseempfindlich.

## IR-Spektren

Die IR-Spektren der Molybdän-Komplexe 2a–7 und ihrer Wolfram-Analoga sind in Lösung zwischen 2200–1500  $\text{cm}^{-1}$  in Tabelle 1 zusammengestellt. Alle Komplexe zeigen erwartungsgemäss charakteristische Absorptionsbanden für die  $\nu(\text{C}\equiv\text{NEt})$ - und  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Strettschwingungen, deren Lage stark von der Elektronendichte am Metallzentrum abhängt. So liegt beispielsweise die  $\nu(\text{C}\equiv\text{NEt})$ -Absorptionsbande in 3, aufgrund der hohen Elektronendichte am Metall und der damit verbundenen starken Metall–Isocyanid-Rückbindung, bei 1869  $\text{cm}^{-1}$  und somit wesentlich tiefer

Tabelle 1

$\nu(\text{C}\equiv\text{NEt})$ -,  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ - und  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Strettschwingungen der Komplexe 2a–7 und strukturell verwandter Wolfram-Verbindungen in  $\text{cm}^{-1}$

Komplex	$\nu(\text{C}\equiv\text{NEt})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	Lösungs- mittel
<i>cis,trans</i> - $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{EtNC})\text{I}$ (2a,2b)	2168m	1976vs, 1911vs	–	<sup>a</sup>
<i>cis,trans</i> - $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})\text{I}$ [7]	2162m	1964vs, 1898vs	–	<sup>a</sup>
$\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{EtNC})]$ (3)	1869s	1766vs, 1727s	–	<sup>b</sup>
$\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})]$ [7]	1868s	1762vs, 1713s	–	<sup>b</sup>
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{CNEt}_2$ (4)	–	1952vs, 1866vs	1558m	<sup>a</sup>
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ [6]	–	1943vs, 1854vs	1568m	<sup>a</sup>
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Et}]$ (5)	–	1919vs, 1808vs	1730w	<sup>a</sup>
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Et}]$ [26]	–	1907vs, 1795vs	1708w	<sup>a</sup>
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{I})_2(\text{CO})\text{Mo}\equiv\text{CNEt}_2$ (6)	–	2022vs	1614s	<sup>a</sup>
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{I})_2(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ [5]	–	2008vs	1620s	<sup>a</sup>
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Br})_2(\text{CO})\text{Mo}\equiv\text{CNEt}_2$ (7)	–	2034vs	1612s	<sup>a</sup>

<sup>a</sup> In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . <sup>b</sup> In THF.

als im freien EtNC ( $\nu(\text{C}\equiv\text{NEt})$  in THF:  $2149\text{ cm}^{-1}$ ) und im Isomerengemisch aus **2a** und **2b** ( $\nu(\text{C}\equiv\text{NEt})$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $2168\text{ cm}^{-1}$ ). Vergleichbar tief liegende  $\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$ -Absorptionsbanden hat man früher nur in elektronenreichen Isocyanid-Komplexen wie *trans*-M(MeNC)<sub>2</sub>(dppf)<sub>2</sub> (M = Mo,  $\nu(\text{C}\equiv\text{NMe})$  in THF:  $1886\text{ cm}^{-1}$ ; M = W,  $\nu(\text{C}\equiv\text{NMe})$  in THF:  $1850\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet [28] und dies mit der deutlichen Abwinkelung der Isocyanid-Liganden am Stickstoff (Röntgenstrukturdaten) [29,30] sowie der Aktivierung solcher Liganden für einen elektrophilen Angriff am Stickstoff korreliert [21,30–32]. In **3** wird darüber hinaus die hohe Elektronendichte durch die extrem tiefe, sonst für verbrückende CO-Liganden charakteristische Lage der  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionen indiziert (Tab. 1) [33].  $\nu(\text{C}\equiv\text{NEt})$ - und  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbanden sämtlicher Molybdän-Komplexe liegen bei etwas höheren Wellenzahlen als die der analogen Wolfram-Verbindungen (Tab. 1). Ein Vergleich der  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionen von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{CNEt}_2$  (**4**) mit  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Et}]$  (**5**) sowie von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  mit  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Et}]$  zeigt, dass der  $\eta^2$ -Iminoacyl-Ligand ein stärkeres  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnis als der Diethylaminocarbin-Ligand hat.

Im Einklang mit früheren Ergebnissen an Wolfram-Diethylaminocarbin-Komplexen beobachtet man bei den Molybdän-Verbindungen **4**, **6** und **7** eine Bande mittlerer bis starker Intensität bei jeweils  $1558$ ,  $1614$  und  $1612\text{ cm}^{-1}$ , welche einer  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Streckschwingung zugeordnet werden kann [1–7,15,16,34,35]. Sie liegt etwas tiefer als die  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Streckschwingung von Immonium-Kationen ( $\text{R}_2\text{C}=\text{NR}'_2$ )<sup>+</sup> ( $\nu(\text{C}=\text{N})$ :  $1640\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$ ) [36] und spricht im Sinne der Valence-Bond Theorie für eine starke Beteiligung der mesomeren Grenzstruktur **B** an der Bindung des Diethylaminocarbin-Liganden:



Röntgenstrukturanalysen von Chrom-Diethylaminocarbin-Komplexen wie *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>Cr=CNEt<sub>2</sub> [37] und [(CO)<sub>5</sub>Cr=CNEt<sub>2</sub>]<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> [38] ergeben in diesem Zusammenhang C<sub>Carbin</sub>-N-Bindungsabstände im Bereich einer C=N-Doppelbindung sowie eine planare Anordnung der CNR<sub>2</sub>-Einheit (*sp*<sup>2</sup>-hybridisiertes N-Atom) und stimmen demnach mit den oben aufgeführten IR-Daten überein. Wie ein Vergleich von **4** mit **6** bzw. **7** zeigt, wird diese  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Absorptionsbande bei den elektronenärmeren, hochvalenten Diethylaminocarbin-Komplexen (**6**, **7**), entsprechend einem stärkeren Beitrag der mesomeren Grenzstruktur **B**, nach höheren Wellenzahlen verschoben.

Die Iminoacyl-Komplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Et}]$  (**5**) und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Et}]$  zeichnen sich durch eine Absorptionsbande geringer Intensität bei  $1730$  bzw.  $1708\text{ cm}^{-1}$  aus. Sie wird der  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Streckschwingung des  $\eta^2$ -Iminoacyl-Liganden zugeordnet und liegt deutlich höher als analoge Absorptionsbanden von  $\eta^1$ -Iminoacyl-Liganden ( $\nu(\text{C}=\text{N})$ :  $1580\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ ) [39,40].

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Isomerengemisches aus **2a** und **2b** findet man erwartungsgemäss zwei Singulets für die Protonen der Cyclopentadienyl-Liganden (Tab.

Tabelle 2

<sup>1</sup>H-NMR-Daten der Komplexe **2a**–**7** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (*a*) oder C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (*b*) bei +20 °C; chem. Verschiebungen in ppm rel. zum Lösungsmittel; rel. Intensitäten und Multiplizitäten in Klammern, Kopplungskonstanten in Hz

Komplex	CCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ; NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CN(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CNCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ; NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CN(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CNCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	Lösungsmittel
<b>2a</b>	–	–	1.34 (3,t) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	–	–	3.83 (2,q) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	5.39 (5,s)	<i>a</i>
<b>2b</b>	–	–	1.36(3,t) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	–	–	3.87(2,q) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	5.25 (5,s)	<i>a</i>
<b>4</b>	–	–	1.27(6,t) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	–	3.27(4,q) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	–	5.50(5,s)	<i>a</i>
<b>5</b>	0.72(3,t) <sup>3</sup> J(HH) 7.3 <sup>c</sup> ; 1.14(3,t) <sup>3</sup> J(HH) 7.3;	–	–	2.19(2,q) <sup>3</sup> J(HH) 7.3 <sup>d</sup> ; 2.68(1,dq) <sup>2</sup> J(H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 12.2 <sup>3</sup> J(H <sub>A</sub> H <sub>X</sub> ) 7.3; 2.87(1,dq) <sup>2</sup> J(H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 12.2 <sup>3</sup> J(H <sub>B</sub> H <sub>X</sub> ) 7.3;	–	–	5.07(5,s)	<i>b</i>
<b>6</b>	–	–	1.36(6,t) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	–	3.44(2,dq) <sup>2</sup> J(H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 13.4 <sup>3</sup> J(H <sub>A</sub> H <sub>X</sub> ) 7.3; 3.53(2,dq) <sup>2</sup> J(H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 13.4 <sup>3</sup> J(H <sub>B</sub> H <sub>X</sub> ) 7.3	–	5.68(5,s)	<i>a</i>
<b>7</b>	–	–	1.36(6,t) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	–	3.47(2,dq) <sup>2</sup> J(H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 13.3 <sup>3</sup> J(H <sub>A</sub> H <sub>X</sub> ) 7.3; 3.50(2,dq) <sup>2</sup> J(H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 13.3 <sup>3</sup> J(H <sub>B</sub> H <sub>X</sub> ) 7.3	–	5.72(5,s)	<i>a</i>

<sup>a</sup> In CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>b</sup> In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. <sup>c</sup> Methyl-Protonen der *N*-gebundenen Ethyl-Gruppe. <sup>d</sup> Methylen-Protonen der *C*-gebundenen Ethyl-Gruppe.

2). Das entschirmtere Cp-Signal bei 5.39 ppm wird dem *cis*-Isomeren **2a**, das abgeschirmtere Cp-Signal bei 5.25 ppm dem *trans*-Isomeren **2b** zugeordnet. Diese Zuordnung wird durch NMR-Untersuchungen an den isomerenreinen Komplexen *cis*- und *trans*-( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)M(CO)<sub>2</sub>(t-BuNC)I (M = Mo, W) gestützt [24,25]. Darüber hinaus stimmt sie mit Ergebnissen an den analogen Wolfram-Verbindungen *cis*- und *trans*-( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)W(CO)<sub>2</sub>(EtNC)I überein [7]. Aus der relativen Intensität der Cp-Signale wird das **2a/2b**-Molverhältnis mit 3.5/1 bestimmt und danach die Zuordnung der restlichen Signale vorgenommen.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale des *cis*-Isomeren **2a** und des *trans*-Isomeren **2b** erscheinen bei höherem Feld als die der analogen Wolfram-Verbindungen [7].

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Iminoacyl-Komplexes **5** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> zeigt zwei Triplets für die chemisch nicht äquivalenten Methylgruppen. Das abgeschirmtere Signal bei 0.72 ppm wird den Methylprotonen der *N*-gebundenen Ethylgruppe, das entschirmtere Signal bei 1.14 ppm den Methylprotonen der *C*-gebundenen Ethylgruppe zugeordnet (Tab. 2). Die Zuordnung basiert auf den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Wolfram-Iminoacyl-Komplexe ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>W[ $\eta^2$ -C(NEt)Et] und ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>W[ $\eta^2$ -C(NEt)Me] in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> [26].

Zwei Signale werden auch für die chemisch nicht äquivalenten Methylengruppen in **5** beobachtet. Aufgrund der Molekülchiralität sind die Methylenprotonen in jeder Gruppe diastereotop und gehören einem Spinsystem des Typs ABX<sub>3</sub> an [41]. Daher findet man für die Methylenprotonen der *N*-gebundenen Ethylgruppe zwei Doppelquartetts bei 2.68 und 2.87 ppm (Tab. 2). Die Methylen-Protonen der *C*-gebundenen Ethylgruppe haben dagegen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> die gleiche chemische Verschiebung und geben nur ein Quartett bei 2.19 ppm. Dieses Signal spaltet jedoch in anderen Lösungsmitteln (z. B. Toluol-*d*<sub>8</sub>) zu einem Multiplett (Überlagerung zweier Doppelquartetts) auf [26].

Komplex **5** zeigt dynamisches Verhalten auf der NMR-Zeitskala. So findet man beim Erwärmen einer Lösung von **5** in Toluol-*d*<sub>8</sub> zunächst eine Verbreiterung der für die Methylenprotonen der *N*-gebundenen Ethylgruppe beobachteten zwei Doppelquartetts, welche anschliessend bei der Koaleszenztemperatur (*T*<sub>c</sub> 330 K, 400

Tabelle 3

Temperaturabhängigkeit der NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Protonensignale von **5** in Toluol-*d*<sub>8</sub>; chem. Verschiebungen in ppm rel. zum Lösungsmittel; rel. Intensitäten und Multiplizitäten in Klammern, Kopplungskonstanten in Hz

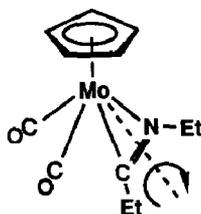
<i>T</i> (K)	NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
293	2.67 (1,dq) <sup>2</sup> <i>J</i> (H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 12.2 <sup>3</sup> <i>J</i> (H <sub>A</sub> H <sub>X</sub> ) 7.3; 2.88 (1,dq) <sup>2</sup> <i>J</i> (H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 12.2 <sup>3</sup> <i>J</i> (H <sub>B</sub> H <sub>X</sub> ) 7.3;
308	2.71 (1, br); 2.90 (1, br)
330 ( <i>T</i> <sub>c</sub> )	2.82 (2, br)
348	2.85 (2, br)
378	2.89 (2, q) <sup>3</sup> <i>J</i> (HH) = 7.3

MHz-Spektrum) zu einem breiten Signal zusammenfallen. Das Hochtemperaturspektrum von **5** bei 105 °C zeigt schliesslich ein Quartett für diese Methylenprotonen (Tab. 3).

Das Multipllett für die Methylenprotonen der C-gebundenen Ethylgruppe unterliegt mit steigender Temperatur einer ähnlichen Veränderung [26].

Die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  für den dynamischen Prozess lässt sich aus der Eyringschen Gleichung berechnen, wenn man die Gutowsky-Holm-Beziehung zur Bestimmung von  $k_{ex}$  bei der Koaleszenztemperatur anwendet [42–44], und beträgt 15.8 kcal/mol.

Eine mögliche Erklärung für das dynamische Verhalten von **5** wäre 180°-Rotation des Iminoacyl-Liganden um die Achse, welche das Metallatom mit dem Zentrum der C=N-Bindung verbindet:



Als weiterer Mechanismus für diesen dynamischen Prozess in **5** kann die Spaltung der Mo–N-Bindung unter Bildung eines 16e  $\eta^1$ -Iminoacyl-Komplexes, mit anschliessender 180°-Rotation des  $\eta^1$ -Iminoacyl-Liganden um die Mo–C-Bindung, und Rückbildung der Mo–N-Bindung betrachtet werden. Diese und andere Alternativen [45] werden zur Zeit untersucht [26].

Die Verbindungen **6** und **7** enthalten aufgrund der *cis*-Anordnung der Halogeno-Liganden kein Symmetrieelement und sind chiral. Deswegen sind die Methylen-Protonen des Diethylaminocarbin-Liganden von **6** bzw. **7** diastereotop und erscheinen als zwei Doppelquartetts (Tab. 2). Bei einer *trans*-Anordnung der Halogeno-Liganden würden **6** und **7** eine Spiegelebene enthalten und daher nur ein Quartett für die homotopen Methylen-Protonen zeigen. Eine *trans*-Anordnung wird daher in **6** und **7** ausgeschlossen.

### <sup>13</sup>C-NMR-Spektren

Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren unterstützen im Einklang mit den <sup>1</sup>H-NMR-Daten die vorgeschlagenen Strukturen für **2a–7** (Tab. 4). So beobachtet man im *cis*-Isomeren **2a** zwei Signale für die nicht äquivalenten CO-Liganden. Das entschirmtere CO-Signal bei 248.2 ppm wird dem *trans*-ständig zum Iodid-Liganden, das abgeschirmtere CO-Signal bei 236.7 ppm dem *trans*-ständig zum Isocyanid-Liganden angeordneten CO-Liganden zugeordnet. Diese Zuordnung basiert auf früheren Ergebnissen an Carbonyl-Komplexen von Metallen der VI. Nebengruppe, wonach das C-Signal eines CO-Liganden nach tieferem Feld verschoben wird, wenn das  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnis des Liganden in *trans*-Position zunimmt [2,7,24,25,46]. Demzufolge erscheint das CO-Signal des *trans*-Isomeren **2b** (*trans*-Anordnung zu einem CO-Liganden) mit 228.3 ppm bei höherem Feld als die CO-Signale von **2a**. Die gleiche Abhängigkeit zeigt sich auch für das C-Signal von Isocyanid-Liganden in Komplexen von Metallen der VI. Nebengruppe [7,24,25,35,47,48]. So findet man

Tabelle 4

<sup>13</sup>C-NMR-Daten der Komplexe **2a-7** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (*a*) oder C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (*b*) bei +20 °C; chem. Verschiebungen in ppm rel. zum Lösungsmittel.

Komplex	CCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ; NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CN(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; CNCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ; NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CN(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; CNCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	CNCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO	W≡C	Lösungsmittel
<b>2a</b>	-	15.2	-	41.1	93.8	155.2	-	236.7 <sup>c</sup> ; 248.2	-	<sup>a</sup>
<b>2b</b>	-	15.7	-	41.8	92.6	163.8	-	228.3	-	<sup>a</sup>
<b>4</b>	-	14.4	-	47.6	92.0	-	-	235.6	273.0	<sup>a</sup>
<b>5</b>	11.2 <sup>d</sup> ; 13.8	-	25.6 <sup>e</sup> ; 42.6	-	93.2	-	197.8	249.8; 252.6	-	<sup>b</sup>
<b>6</b>	-	13.7	-	48.7	97.8	-	-	218.3	309.3	<sup>a</sup>
<b>7</b>	-	14.0	-	49.8	99.7	-	-	220.2	314.7	<sup>a</sup>

<sup>a</sup> In CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>b</sup> In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. <sup>c</sup> Signal für den *trans*-ständig zum Isocyanid-Liganden angeordneten CO-Liganden. <sup>d</sup> Methyl-C-Signal der C-gebundenen Ethyl-Gruppe. <sup>e</sup> Methylen-C-Signal der C-gebundenen Ethyl-Gruppe.

dieses Signal im *cis*-Isomeren **2a** (*trans*-Anordnung des Ethylisocyanid- zu einem CO-Liganden) bei höherem Feld ( $\delta$  155.2 ppm) als im *trans*-Isomeren **2b** (*trans*-Anordnung des Ethylisocyanid- zum Iodid-Liganden) ( $\delta$  163.8 ppm).

Die hochvalenten Diethylaminocarbin-Komplexe **6** bzw. **7** zeichnen sich durch ein Signal bei 309.3 ppm bzw. 314.7 ppm für das Carbin-C-Atom aus, welches bei deutlich tieferem Feld als bei der niedervalenten Verbindung **4** liegt (Tab. 4).

Komplex **5** zeigt ein Signal bei 197.8 ppm für das Iminoacyl-C-Atom, dessen chemische Verschiebung charakteristisch für eine  $\eta^2$ -Koordination des Liganden ist [45]. Erwartungsgemäss findet man für die nicht äquivalenten CO-Liganden in **5** bei +20 °C jeweils ein Signal (Tab. 4). Im Einklang mit den  $^1\text{H}$ -NMR-Daten führt jedoch der dynamische Prozess in **5** zur Äquivalenz dieser Liganden bei höherer Temperatur. So findet man bei 105 °C in Toluol- $d_8$  nur ein CO-Signal bei 250 ppm [26].

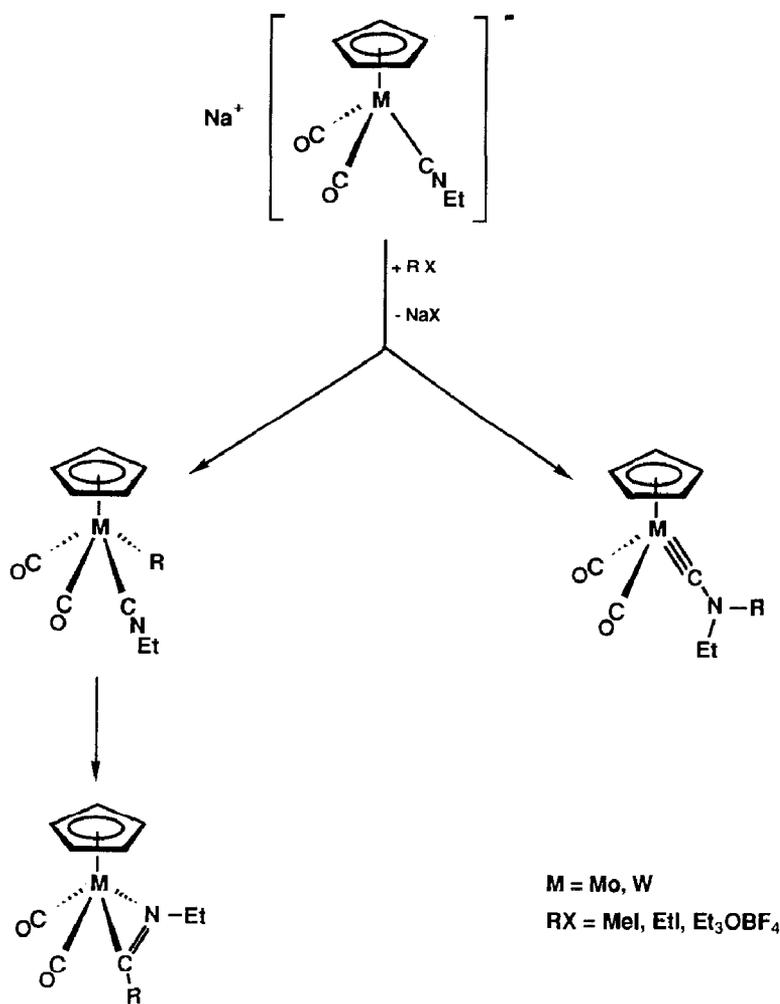
Ein Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Molybdän-Verbindungen **2a–7** mit denen der analogen Wolfram-Komplexe zeigt, dass Isocyanid-, Carbonyl-, Iminoacyl- und Carbin-C-Signale der Molybdän-Verbindungen bei tieferem Feld erscheinen [5,7,26].

## Diskussion

Alkylierung mit  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  eines anionischen Ethylisocyanid-Komplexes von Molybdän(0) am Isocyanid-Stickstoff stellt den elementaren Schritt unseres Syntheseweges zu  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{CNEt}_2$  (**4**), dem ersten niedervalenten Molybdän-Diethylaminocarbin-Komplex mit einem Cyclopentadienyl-Liganden dar. Komplex **4** wird durch oxidative Decarbonylierung mit  $\text{I}_2$  oder  $\text{Br}_2$  in  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{I})_2(\text{CO})\text{Mo}\equiv\text{CNEt}_2$  (**6**) bzw.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Br})_2(\text{CO})\text{Mo}\equiv\text{CNEt}_2$  (**7**) überführt. **6** und **7** stellen die ersten, carbonylhaltigen Diethylaminocarbin-Komplexe von hochvalentem Molybdän dar, deren Reaktionsverhalten zur Zeit studiert wird.

Erste Untersuchungen zeigen, dass die Regioselektivität von Reaktionen der elektronenreichen Isocyanid-Komplexe  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{CO})_2(\text{EtNC})]$  ( $\text{R} = \text{H, Me}$ ;  $\text{M} = \text{Mo, W}$ ) mit Elektrophilen vom Metall und von der Art des Elektrophils abhängig ist. So führt die Umsetzung der Wolfram-Komplexe  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})]$  mit  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  ausschliesslich zu den Diethylaminocarbin-Komplexen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (Alkylierung am Isocyanid-Stickstoff) [7]. Mit  $\text{EtI}$  beobachtet man dagegen hauptsächlich Alkylierung am elektronenreichen Metallzentrum. Die entstehenden Ethyl-Komplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})\text{Et}$  ( $\text{R} = \text{H, Me}$ ) können nicht isoliert werden, sondern wandeln sich unter Wanderung der Ethylgruppe auf den Ethylisocyanid-Liganden in die Iminoacyl-Komplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{W}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Et}]$  um [26]. Die Bildung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  findet dabei nur in untergeordnetem Masse statt. Mit  $\text{MeI}$  gelingt sogar nach ausschliesslicher Methylierung des Metallzentrums die Isolierung der Methyl-Komplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})\text{Me}$  ( $\text{R} = \text{H, Me}$ ) als *cis/trans*-Isomerengemische bei tiefer Temperatur. Diese Komplexe gehen dann bei höherer Temperatur die oben erwähnte Umlagerung ein [26].

Die hier beschriebene Reaktivität von  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{EtNC})]$  gegenüber  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  schliesst sich diesen Ergebnissen an, welche in Schema 2 zusammenfassend dargestellt sind.



Schema 2

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: 5-DX FT-IR-Spektrometer; <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Jeol FT NMR-Spektrometer GX 400. Alle Arbeiten wurden unter Anwendung der Schlenkrohrtechnik zum Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in N<sub>2</sub>- oder Argon-Atmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet (THF und Et<sub>2</sub>O über Na, Pentan über CaH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Na/Pb-Legierung), mit Stickstoff gesättigt und vor Gebrauch frisch destilliert. Soweit eine chromatographische Aufarbeitung der Rohprodukte nötig war, wurde diese an einer thermostatisierbaren Säule (Dimension l 45 cm, d 1.5 cm) durchgeführt. Als stationäre Phasen dienten Kieselgel (0.063–0.2 mm, Akt. I) oder Aluminiumoxid (0.063–0.2 mm, neutral, Akt. I), welche vorher im Hochvakuum getrocknet und mit Stickstoff beladen wurden. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in Kapillaren unter Argon bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die Synthese von (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>3</sub>I (**1**) erfolgte nach [24], von EtNC nach [49], von Na-Staub nach [50] und von Et<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub> nach [51].

1. *cis,trans*-( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>2</sub>(EtNC)I (**2a**, **2b**)

Eine Lösung von 4.84 g (13.01 mmol) **1** in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei –50 °C mit 1.00 ml (13.48 mmol) EtNC versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend zieht man die rote Lösung auf Kieselgel auf und chromatographiert bei 0 °C. Mit Et<sub>2</sub>O eluiert man eine rote Zone, aus welcher das *cis/trans*-Isomerengemisch nach dem Abziehen des Lösungsmittels als rotes Öl zurückbleibt. Es wird im Hochvakuum bei Raumtemperatur 5 h getrocknet. Ausbeute: 5.12 g (99% bez. auf **1**).

Die Charakterisierung des Isomerengemisches aus **2a** und **2b** erfolgte IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch.

2. ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Mo≡CNEt<sub>2</sub> (**4**) und ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Mo[ $\eta^2$ -C(NEt)Et] (**5**)

Unter peinlichstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wird eine Lösung von 790 mg (1.98 mmol) des Isomerengemisches aus **2a** und **2b** in 25 ml THF mit 100 mg (4.35 mmol) Na-Staub versetzt und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die anfangs rote Lösung wandelt sich dabei in eine gelbe Suspension um. Man lässt das ausgefallene NaI absitzen, filtriert die überstehende, gelbe Lösung des Carbonylmetallats Na[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>2</sub>(EtNC)] (**3**) mit einer Filterkanüle ab, kühlt sie auf –80 °C ab, versetzt sie mit 0.37 g (1.95 mmol) Et<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub> und rührt die rötliche Suspension 2 h bei –80 °C. Anschliessend zieht man das Lösungsmittel bei –30 °C ab und chromatographiert den Rückstand an Aluminiumoxid bei 0 °C. Mit n-Pentan/Et<sub>2</sub>O (5/1) eluiert man zunächst eine gelbe Zone, aus welcher man **4** nach dem Abziehen des Lösungsmittels als gelbes, mikrokristallines Pulver erhält. Ausbeute: 360 mg (60% bez. auf **2a/2b**). Gef.: C, 48.02; H, 5.13; Mo, 31.74; N, 4.54; O, 10.72. C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>MoNO<sub>2</sub> (301.20) ber.: C, 47.85; H, 5.02; Mo, 31.85; N, 4.65; O, 10.62%.

Danach eluiert man mit Et<sub>2</sub>O eine rote Zone, engt sie im Hochvakuum zur Trockne ein und isoliert nach dem Umkristallisieren des Rückstands aus n-Pentan **5** als roten, mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute: 50 mg (8% bez. auf **2a/2b**). Gef.: C, 47.81; H, 5.01; Mo, 31.77; N, 4.58; O, 11.08. C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>MoNO<sub>2</sub> (301.20) ber.: (s. Komplex **4**).

3. ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(I)<sub>2</sub>(CO)Mo≡CNEt<sub>2</sub> (**6**)

Eine Lösung von 240 mg (0.80 mmol) **4** in 25 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei –50 °C tropfenweise mit einer Lösung von 205 mg (0.81 mmol) I<sub>2</sub> in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt, auf Raumtemperatur gebracht und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich unter Gasentwicklung von gelb über rot nach dunkelviolett. Anschliessend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum auf wenige ml eingengt und **6** mit einer n-Pentan/Et<sub>2</sub>O-Mischung (1/1) ausgefällt. Schwarzes, mikrokristallines Pulver. Ausbeute: 420 mg (quantitative Reaktion). Gef.: C, 24.50; H, 2.85; I, 49.68; Mo, 17.71; N, 2.54; O, 3.23. C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>I<sub>2</sub>MoNO (526.99) ber.: C, 25.07; H, 2.87; I, 48.16; Mo, 18.20; N, 2.66; O, 3.04%.

4. ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(Br)<sub>2</sub>(CO)Mo≡CNEt<sub>2</sub> (**7**)

Eine Lösung von 260 mg (0.86 mmol) **4** in 25 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei –80 °C tropfenweise mit einer Lösung von 44.4  $\mu$ l (0.86 mmol) Br<sub>2</sub> in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene rotviolette Lösung wird analog zur Darstellung von **6** aufgearbeitet.

Violettes, mikrokristallines Pulver. Ausbeute: 370 mg (99% bez. auf 4). Gef.: C, 30.22, H, 3.54; Br, 37.46; Mo, 21.83; N, 3.10; O, 3.89.  $C_{11}H_{15}Br_2MoNO$  (433.00) ber.: C, 30.51; H, 3.49; Br, 36.91; Mo, 22.16; N, 3.23; O, 3.70%.

## Dank

Wir danken Herrn Prof. W.A. Herrmann für die Bereitstellung von Institutsmitteln, der VW-Stiftung für die finanzielle Förderung dieser Arbeit sowie Herrn M. Barth, Frl. U. Graf und Frl. L. Eidel für die Durchführung der Elementaranalysen.

## Literatur

- 1 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 382 (1990) 143.
- 2 A.C. Filippou, E.O. Fischer und J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, 339 (1988) 309.
- 3 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) 215.
- 4 A.C. Filippou, E.O. Fischer und R. Paciello, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 127.
- 5 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 341 (1988) C35.
- 6 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) 367.
- 7 A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 1572.
- 8 E.O. Fischer, Nobel-Vortrag, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 651.
- 9 E.O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.*, 14 (1976) 1.
- 10 E.O. Fischer und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 100 (1975) 59.
- 11 H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, R.R. Schrock, U. Schubert und K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988.
- 12 J.D. Fellmann, G.A. Rupprecht, C.D. Wood und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5964.
- 13 D.N. Clark und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 6774.
- 14 D.S. Edwards, L.V. Biondi, J.W. Ziller, M.R. Churchill und R.R. Schrock, *Organometallics*, 2 (1983) 1505.
- 15 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 654.
- 16 A.C. Filippou, *Polyhedron*, 8 (1989) 1285.
- 17 E. Winkler, Dissertation, Technische Universität München, (1971).
- 18 E.O. Fischer, G. Kreis, F.R. Kreissl, W. Kalbfus und E. Winkler, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) C53.
- 19 E.O. Fischer, W. Kleine, G. Kreis und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3542.
- 20 E.O. Fischer, A.C. Filippou, H.G. Alt und U. Thewalt, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 203.
- 21 J. Chatt, A.J.L. Pombeiro und R.L. Richards, *J. Organomet. Chem.*, 184 (1980) 357.
- 22 W. Kleine, Dissertation, Technische Universität München, 1978.
- 23 E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, R. Cai, K. Ackermann und D. Neugebauer, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3152.
- 24 A.C. Filippou, W. Grünleitner und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 373 (1989) 325.
- 25 A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 666.
- 26 A.C. Filippou und W. Grünleitner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 27 E.O. Fischer, T.L. Lindner und F.R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) C27.
- 28 J. Chatt, C.M. Elson, A.J.L. Pombeiro, R.L. Richards und G.H.D. Royston, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1978) 165.
- 29 G.K. Barker, A.M.R. Galas, M. Green, J.A.K. Howard, F.G.A. Stone, T.W. Turney, A.J. Welch und P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1977) 256.
- 30 J. Chatt, A.J.L. Pombeiro, R.L. Richards, G.H.D. Royston, K. Muir und R. Walker, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1975) 708.
- 31 A.J.L. Pombeiro und R.L. Richards, *Trans. Met. Chem.*, 5 (1980) 55.
- 32 J. Chatt, A.J.L. Pombeiro und R.L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1979) 1585.
- 33 F.A. Cotton und G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, J. Wiley & Sons, New York, 1988, S. 1034.
- 34 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 331.

- 35 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 141.
- 36 C. Sandorfy in S. Patai (Ed.), *The chemistry of the carbon-nitrogen double bond*, Interscience Publishers, London, 1970, S. 1.
- 37 E.O. Fischer, G. Huttner, W. Kleine und A. Frank, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 760.
- 38 U. Schubert, D. Neugebauer, P. Hofmann, B.E.R. Schilling, H. Fischer und A. Motsch, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3349.
- 39 R.D. Adams und D.F. Chodosh, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6544.
- 40 Y. Yamamoto und H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) 717.
- 41 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1983.
- 42 H.S. Gutowsky und C.H. Holm, *J. Chem. Phys.*, 25 (1956) 1228.
- 43 H. Kessler, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 219.
- 44 M. Oki, *Applications of Dynamic NMR Spectroscopy to Organic Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985.
- 45 R.D. Adams und D.F. Chodosh, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 41.
- 46 L.J. Todd und J.R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 1.
- 47 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 365 (1989) 317.
- 48 D.L. Cronin, J.R. Wilkinson und L.J. Todd, *J. Magn. Res.*, 17 (1975) 353.
- 49 J. Casanova Jr., R.E. Schuster und N.D. Werner, *J. Chem. Soc.*, (1963) 4280.
- 50 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1978, S. 944.
- 51 H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning und E. Pfeil, *J. Prakt. Chem.*, 147 (1937) 257.