

Journal of Organometallic Chemistry, 409 (1991) 347–354
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21683

Übergangsmetallkomplexe von Diazenen

XXVIII *. Cyclometallierte Diazenkomplexe des Eisens und Molybdäns

Horst Kisch* und Dieter Garn

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr 1,
 W-8520 Erlangen (Deutschland)*

(Eingegangen den 3. Dezember 1990)

Abstract

Irradiation or heating of $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ or $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) in the presence of aromatic diazenes $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{-R}$ ($\text{R} = \text{H}, p\text{-CH}_3$) affords $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{R-C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{-R})(\text{CO})$ and $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{R-C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{-R})(\text{CO})_2$, respectively. The structural assignment is based on NMR and UV-Vis data.

Zusammenfassung

Belichtung oder Erhitzen von $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ oder $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) in Gegenwart von aromatischen Diazenen $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{-R}$ ($\text{R} = \text{H}, p\text{-CH}_3$) führt zur Bildung von $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{R-C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{-R})(\text{CO})$ beziehungsweise $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{R-C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{-R})(\text{CO})_2$. Die Strukturklärung basiert auf NMR und UV-Vis Daten.

Einleitung

Die *ortho*-Metallierung von aromatischen 1,2-Diazenen durch Übergangsmetallkomplexe ist schon lange bekannt. Eine der ersten Reaktionen war die Synthese von $\text{CpNi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5)$ aus Azobenzol und Cp_2Ni , $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ [2]. Durch Verwendung substituierter Azobenzolderivate und verschiedener Metallkomplexe gelang in der Folgezeit die Synthese einer Reihe verwandter Verbindungen. Als ein Beispiel sei hier die Umsetzung von Vaska's Komplex mit 2-Bromazobenzol zu $\text{IrBrCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2$ angeführt [3]. Aber auch mit den Metallen Mo [4], Mn [5], Re [6], Fe [4], Ru [4,7,8], Co [9], Rh [10,11], Pd [12] und Pt [13] sind vergleichbare Verbindungen synthetisiert worden. Es können auch zwei Diazenliganden an einem Metallzentrum orthometalliert werden. So erfolgt bei der Belich-

* XXVII. Mitteilung siehe Lit. 1.

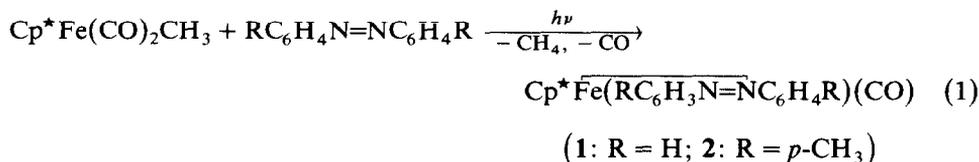
tion von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Gegenwart von 4,4'-Dimethoxyazobenzol die Bildung des Dicarboxylkomplexes $(\text{CO})(\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_3-\text{OCH}_3)\text{Fe}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3)(\text{CO})$ [14]. Ähnliche Verbindungen sind mit den Metallen Pd und Pt bekannt [15]. Andererseits sind Diazene auch in der Lage zweikernige Komplexe zu bilden, wie die Umsetzung von $\text{CpMn}(\text{CO})_5\text{CH}_3$ mit Azobenzol zu $(\text{CO})_4\overline{\text{MnC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_4}$ illustriert [5].

Die Metallierung stellt eine C-H-Aktivierung dar und die entstandene M-C-Bindung kann in einigen wenigen Fällen für Insertionsreaktionen genutzt werden. So gelingt durch Umsetzung von Diphenylacetylen mit cyclopalladiertem Azobenzol die Synthese von Cinnoliniumverbindungen [16]. Ähnliche Insertionen können auch mit CO [17], Hexafluorbutin-2 [18] oder Cyclopentadien [19] erfolgen.

Im Zusammenhang mit dem Mechanismus der metallinduzierten Synthese von Indolen aus Azobenzolderivaten und Diphenylacetylen [20] sind wir an Bildung und Reaktivität einkerniger, *ortho*-metallierter Eisen- und Molybdänkomplexe interessiert. In der Literatur wurden bisher nur $(\text{pap})\text{CpFe}(\text{CO})$ und $(\text{pap})\text{CpMo}(\text{CO})_2$ (*pap* = *o*-(Phenylazo)phenyl) beschrieben [4], über deren Eigenschaften bislang sehr wenig bekannt war, da sie nur als Öle in geringer Ausbeute darstellbar sind. Im folgenden berichten wir über Synthese und Reaktivität analoger Komplexe, in denen der Cp-Ligand durch Pentamethylcyclopentadienyl (Cp^*) ersetzt ist.

Ergebnisse und Diskussion

Belichtung ($\lambda \geq 290\text{nm}$) von $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ in Gegenwart eines Überschusses von Azobenzol bzw. 4,4'-Dimethylazobenzol führt zur Bildung des Komplexes $(\text{pap})\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})$ (**1**) bzw. $(4,4'\text{-dmpap})\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})$ (**2**), 4,4'-dmpap = 4,4'-Dimethyl(phenylazo)phenyl.



Die Reaktion wird abgebrochen, wenn keine Gasentwicklung mehr auftritt. Methan und Kohlenmonoxid lassen sich gaschromatographisch identifizieren. Der Verlauf der Umsetzung kann auch IR-spektroskopisch verfolgt werden, da sich die Lagen der $\nu(\text{CO})$ Banden von $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$, in *n*-Hexan bei 1993 und 1939 cm^{-1} , und **1**, 1941 cm^{-1} , unterscheiden. Verwendet man äquimolare Mengen an Diazen und Eduktkomplex, findet neben der Orthometallierung auch die Bildung von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ statt. Diese störende Nebenreaktion läßt sich durch einen Überschuß von Azobenzol fast vollständig unterdrücken, wobei gleichzeitig die Ausbeute an **1** deutlich gesteigert wird. Die Synthese des 4,4'-dimethylsubstituierten Komplexes **2** erfolgt analog; aus Löslichkeitsgründen wird jedoch eine Mischung aus Toluol und Hexan verwendet.

Bei thermischer Versuchsführung, in siedendem Toluol, findet dagegen keine Produktbildung statt. Im Vergleich zum einzigen anderen Eisencarbonylkomplex mit einem *ortho*-metallierten Diazenliganden, $(\text{pap})\text{CpFe}(\text{CO})$ [4], führt der Austausch des Cp-Liganden gegen Cp^* wie erwartet zu größerer Stabilität, erhöhter Kristallinität und damit zu einer gesteigerten Ausbeute.

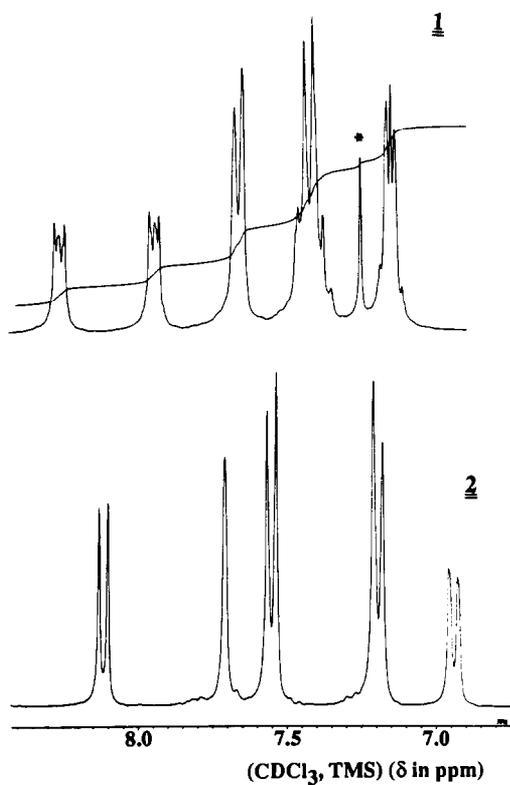
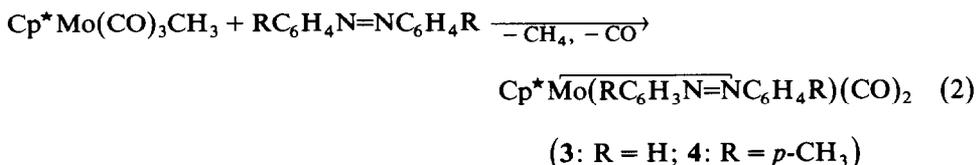


Fig. 1. Details der $^1\text{H-NMR}$ Spektren von **1** und **2**, * = CHCl_3 .

Im Gegensatz zu den Eisenkomplexen erfolgt die Synthese der analogen Molybdänverbindungen am besten thermisch, da photochemisch nur andere Reaktionsprodukte entstehen. Erhitzen von $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ und Azobenzol bzw. 4,4'-Dimethylazobenzol auf 120°C führt zur Bildung von $(\text{pap})\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2$ (**3**) bzw. $(4,4'\text{-dmpap})\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2$ (**4**).



Der Reaktionsablauf läßt sich IR-spektroskopisch am Anwachsen der $\nu(\text{CO})$ Banden von **3** bei 1968 und 1891 cm^{-1} und der Abnahme der Eduktbanden bei 2006 und 1915 cm^{-1} verfolgen. Anders als im Fall der Eisenkomplexe kann hier kein vollständiger Umsatz beobachtet werden, so daß die Reaktion abgebrochen wird, sobald keine weitere Zunahme der Produktbanden festzustellen ist.

Auf Grund der Methylsubstituenten in 4- und 4'-Position besitzt die Verbindung **2** ein vereinfachtes $^1\text{H-NMR}$ Spektrum, das die eindeutige Zuordnung der meisten Signale erlaubt, die restlichen können durch Vergleich zwischen **1** und **2** bestimmt werden.

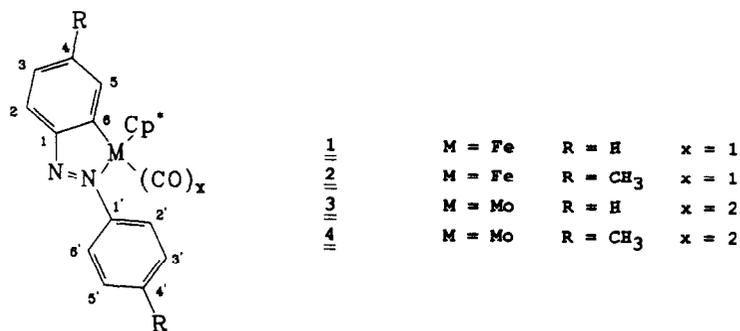


Fig. 2.

Im Spektrum von **2** tritt bei 7.71 ppm ein Singulett auf, welches nur dem Proton in *ortho*-Stellung zum Metall (H^5) entsprechen kann. Die Dubletts bei 7.55 bzw. 7.19 ppm entsprechen jeweils zwei Protonen und werden durch Vergleich mit dem freien Diazen [21] $H^{2',6'}$ bzw. $H^{3',5'}$ zugeordnet.

Überträgt man diese Zuordnung auf das Spektrum von **1**, ergeben sich für $H^{2',6'}$ bzw. $H^{3',5'}$ ein Dublett bei 7.68 bzw. ein Multiplett bei 7.45 ppm. Dieses Multiplett enthält auch das Signal des Protons $H^{4'}$. An Stelle des Singulett von H^5 in **2** erscheint im Spektrum von **1** das Multiplett bei 7.96 ppm. Da in der Verbindung **2** die zwei verbleibenden Protonen H^2 und H^3 jeweils als Dubletts erscheinen, kann hier keine sofortige Unterscheidung getroffen werden. Der Komplex **1** dagegen besitzt zusätzlich das Proton H^4 , welches, gemeinsam mit H^3 , als Multiplett bei 7.17 ppm auftritt, und wodurch für H^2 nur das Multiplett von 8.28 ppm resultieren kann. In Analogie zu dieser Festlegung kann nun auch in **2** dem Proton H^2 bzw. H^3 der Wert 8.12 bzw. 6.94 ppm zugeordnet werden. Diese Beweisführung läßt sich in gleicher Weise auf die Spektren von **3** und **4** anwenden. Die 1H -NMR Daten aller Komplexe sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Festzuhalten bleibt, daß im metallierten Ring die Signale in *ortho*-Stellung zu den Heteroatomen jeweils bei tiefstem Feld auftreten, die in *para*-Position zu M und N jedoch bei relativ höchstem Feld.

Der Strukturvorschlag wird gestützt durch die Ergebnisse der ^{13}C -NMR Untersuchungen. Im Spektrum von **1** erscheinen die Signale der Kohlenstoffatome, die an ein Heteroatom gebunden sind bei 157.5, 167.5 und 196.8 ppm. Dies folgt aus

Tabelle 1

 1H -NMR-Daten der Komplexe **1-4**; $CDCl_3$, δ in ppm rel. zu TMS

	1	2	3	4
Cp^*	1.5 (15H, s)	1.46 (15H, s)	1.75 (15H, s)	1.65 (15H, s)
$H^{2',6'}$	7.68 (2H, d)	7.55 (2H, d)	7.68 (2H, d)	7.58 (2H, d)
$H^{3',4',5'}$	7.45 (3H, m)	7.19 (2H, d)	7.42 (3H, m)	7.22 (2H, d)
H^5	7.96 (1H, m)	7.71 (1H, s)	8.34 (1H, d)	8.08 (1H, s)
$H^{3,4}$	7.17 (2H, m)	6.94 (2H, d)	7.10 (2H, m)	7.10 (2H, d)
H^2	8.28 (1H, m)	8.12 (1H, d)	8.53 (1H, d)	8.35 (1H, d)
R		2.40 (3H, s)		2.45 (3H, s)
		2.44 (3H, s)		2.38 (3H, s)

Tabelle 2

¹³C-NMR-Daten der Komplexe 1–4; CDCl₃, δ in ppm rel. zu TMS

	1	2	3	4
CO	215.6	215.4	246.6 245.2	248.2 247.0
C–M	196.8	196.1	202.4	202.6
C–N	167.5	165.0	163.8	162.8
	157.5	154.5	159.7	157.6
C ^{2',6'}	124.2	123.2	124.0	124.2
C ^{3',5'}	129.1	128.8	129.1	130.0
C _{aryl}	141.6	141.2	142.1	142.6
	130.4	138.4 ^a	131.1	138.7 ^a
	129.3	136.2 ^a	128.4	134.6 ^a
	127.0	129.1	125.2	131.1
	123.0	123.8	124.0	127.5
Cp*	94.2	93.2	105.3	105.6
	10.3	9.7	11.0	11.5
R		22.1		22.9
		21.6		22.2

^a Quartäre C-Atome

der Aufnahme von DEPT Spektren, wonach diese Signale von quartären C-Atomen stammen. Da im Spektrum des freien Azobenzols das Signal von C¹ bei 152.5 ppm auftritt, entsprechen die Signale bei 167.5 bzw. 152.5 ppm C^{1,1'}. Der Wert von 196.8 ppm für C⁶ steht im Einklang mit dem Komplex [Rh(pap)₂Cl]₂, dessen analoges Kohlenstoffatom bei 166.0 ppm erscheint [22].

Alle aromatischen Kohlenstoffatome von **1**, die nicht an ein Heteroatom gebunden sind, treten in dem Bereich von 123.0 bis 141.6 ppm auf. Die in Tabelle 2 gegebene Zuordnung basiert auf dem Vergleich mit den Daten des freien Diazens [21].

Die Resonanzsignale der Verbindungen **2**, **3** und **4** können in analoger Weise zu **1** interpretiert werden.

Die UV-Vis Spektren der Verbindungen **1** und **3** in n-Hexan sind in Fig. 3 wiedergegeben. In Analogie zu CpFe[P(CH₃)₃]₂CH₃ [26] läßt sich für den Ausgangskomplex Cp*Fe(CO)₂CH₃ das Maximum bei 353 nm ($\epsilon = 1200 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) einem metallzentrierten Übergang zuordnen. Die Einführung des pap-Liganden induziert eine bathochrome Verschiebung dieser Bande nach 466 nm ($\epsilon = 3100 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Zusätzlich erscheinen zwei neue Maxima bei 592 ($\epsilon = 600$) und 318 nm ($\epsilon = 11100 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Letzteres dürfte von einem Übergang mit überwiegendem Intraligandcharakter (IL) stammen, da die π, π^* Bande von Azobenzol bei 316 nm ($\epsilon = 20000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) liegt. Dementsprechend erscheint die IL-Bande im methylysubstituierten Komplex **2** bei 337 nm ($\epsilon = 12600 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), wiederum in Einklang mit dem freien Liganden Azotoluol (328 nm). Die metallzentrierten Übergänge bei 463 ($\epsilon = 3600$) und 582 nm ($\epsilon = 900 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sind dagegen nur geringfügig hypsochrom verschoben.

Bei den analogen Molybdänkomplexen ist die IL-Bande unter zusätzlichen metallzentrierten Banden im Bereich von 300–400 nm verborgen und das Spektrum von **3** ist mit dem von **4** nahezu identisch; lediglich die Schulter bei 383 nm besitzt im Falle von **4** eine größere Absorption. Die starke Asymmetrie des Maximums bei

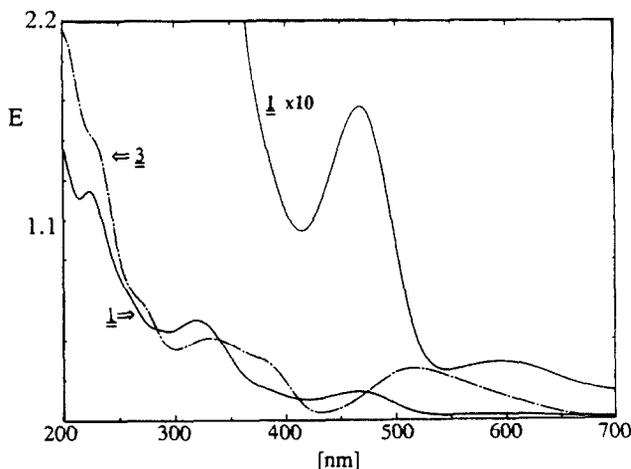


Fig. 3. UV-Vis Spektren von **1** (—) und **3** (---), $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, in n-Hexan.

515 nm ($\epsilon = 5600 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) deutet auf das Vorliegen einer weiteren metallzentrierten Bande im Bereich von etwa 600 nm.

In ersten Untersuchungen zur Reaktivität der neuen Komplexe wurde versucht, Diphenylacetylen in die M-C Bindung des Metallacyclus einzuschieben. Hierzu wurde das Alkin bei 120°C in Gegenwart von **1** geschmolzen oder in Xylol unter Rückfluß erhitzt. Es konnte in keinem Fall ein entsprechendes Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Auch unter Belichtung in n-Hexan fand lediglich Zersetzung von **1** statt.

Experimenteller Teil

Alle Manipulationen mit Metallkomplexen wurden unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Hexan, THF, Diethylether und Toluol wurden über Natrium destilliert und unter N_2 aufbewahrt. Kieselgel 60 (Merck, 230–400 mesh) wurde im Hochvakuum entgast und ebenfalls unter N_2 gelagert. Die Chromatographiesäule hatte die Dimensionen $l = 60 \text{ cm}$ und $d = 2 \text{ cm}$. Belichtungen wurden in einer Tauchlampenapparatur aus Solidexglas (Durchlässigkeit $\lambda \geq 290 \text{ nm}$) mit einer ZQ 150W Hg-Hochdrucklampe (Fa. Heraeus) durchgeführt. Die Daten der verwendeten Spektrometer sind in der Lit. [1] zusammengefaßt.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurde vor Gebrauch umkondensiert, Azobenzol (Fa. Merck) verwendet wie erhalten, 4,4'-Dimethylazobenzol gemäß Literatur [23] hergestellt und durch Sublimation gereinigt.

Zur Synthese von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ wurde die Literaturvorschrift [24] leicht modifiziert. Dabei wird Xylol als Lösungsmittel verwendet und das Produkt aus dem pyrophoren Substanzgemisch durch Soxhletextraktion mit Toluol gewonnen. Abkühlung auf -20°C ergibt ein kristallines Produkt in 70%-iger Ausbeute [Lit. 48%].

$\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ [25] wurde ebenfalls nach einer verfeinerten Methode dargestellt. Da mit Natriumamalgam keine Reduktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ erfolgte, wurde überschüssiger Natriumsand verwandt. Auf die Isolierung des äußerst sauer-

stoffempfindlichen $\text{Na}[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]$ verzichtete man, statt dessen wurde die Alkylierung mit CH_3I direkt im Reaktionsgemisch vorgenommen. Säulenchromatographische Isolierung (n-Hexan) und nachfolgende Sublimation liefern das Produkt in 50%-iger Ausbeute [Lit. 38%].

*(pap)Cp*Fe(CO) (1)*

Belichtung von 180 mg (0.7 mmol) $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ und 300 mg (2.8 mmol) Azobenzol in 50 ml Hexan ergibt unter Gasentwicklung eine dunkelbraune Lösung. Nach 6 h läßt sich IR-spektroskopisch keine weitere Produktbildung feststellen. Säulenchromatographische Aufarbeitung mit Toluol/Hexan = 1/1 (v/v) ergibt zunächst kleine Mengen an $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ und nicht umgesetzten Edukten. Mit Toluol wird dann die grüne Fraktion von **1** eluiert. Abtrennen des Lösungsmittels und Sublimation (110 °C) führt zu 100 mg (0.25 mmol) **1** in Form eines feinkristallinen, grünen Feststoffs. Ausbeute 36%. Schmp. 157 °C. IR (KBr): 1923 cm^{-1} (CO), 1569 (C=C), 1484 (N=N). UV (n-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 592 nm (2.778), 466 (3.491), 318 (4.045), 223 (4.403). MS (70 eV): m/z (%) = 400 (36) [M^+], 372 (100) [$M^+ - \text{CO}$], 279 (76) [$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{FeN}^+$]. Gef.: C, 69.14; H, 6.48; N, 5.87. $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{FeN}_2\text{O}$ (400.31) ber.: C, 69.01; H, 6.04; N, 7.00%.

*(4,4'-dmpap)Cp*Fe(CO) (2)*

Die Synthese von **2** erfolgt analog zu **1**, jedoch in Toluol/n-Hexan = 1/1 (v/v) und Sublimation bei 130 °C. Ausbeute: 141 mg (0.33 mmol) **2** (30%). Schmp. 159 °C. IR (KBr): 1917 cm^{-1} (CO), 1574 (C=C), 1484 (N=N). UV (n-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 582 nm (2.954), 463 (3.556), 337 (4.100), 225 (4.462). MS (70 eV): m/z (%) = 428 (29) [M^+], 400 (100) [$M^+ - \text{CO}$], 281 (82) [$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{Fe}^+$]. Gef.: C, 71.35; H, 6.81; N, 6.46. $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{FeN}_2\text{O}$ (428.36) ber.: C, 70.10; H, 6.59; N, 6.54%.

*(pap)CP*Mo(CO)₂ (3)*

615 mg (1.8 mmol) $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ werden mit 340 mg (1.8 mmol) Azobenzol in 50 ml Toluol 24 h unter Rückfluß erhitzt. Danach läßt sich IR-spektroskopisch keine Produktbildung mehr nachweisen. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgt wie für **1** beschrieben. Nach Einengen der violetten Hauptfraktion und Sublimation (130 °C) erhält man 165 mg (0.33 mmol) **3** (20%). Schmp. 179 °C. IR (KBr): 1931, 1861 cm^{-1} (CO), 1577 (C=C), 1483 (N=N). UV (n-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 515 nm (3.756), 383(sh) (3.806), 332 (3.959), 268 (4.124), 225 (4.498). MS (70 eV): m/z (%) = 470 (33) [M^+], 442 (33) [$M^+ - \text{CO}$], 414 (100) [$M^+ - 2\text{CO}$]. Gef.: C, 61.98; H, 4.67; N, 5.13. $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{MoN}_2\text{O}_2$ (468.41) ber.: C, 61.54; H, 5.16; N, 5.98%.

*(4,4'-dmpap)Cp*Mo(CO)₂ (4)*

Analog zu **3**. Aus 460 mg (1.39 mmol) $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ und 292 mg (1.39 mmol) 4,4'-Dimethylazobenzol erhält man 40 mg (0.08 mmol) **4** (6%). Schmp. 168 °C. IR (KBr): 1929, 1861 cm^{-1} (CO), 1585 (C=C), 1496 (N=N). UV (n-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 515 nm (3.643), 362 (3.929), 270 (4.025), 230 (4.387). MS (70 eV): m/z (%) = 498 (18) [M^+], 470 (21) [$M^+ - \text{CO}$], 442 (100) [$M^+ - 2\text{CO}$]. Gef. C, 64.32; H, 6.05; N, 5.54. $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{MoN}_2\text{O}_2$ (496.46) ber.: C, 62.90; H, 5.68; N, 5.64%.

Dank

Der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Förderung, sowie Herrn Dr. M. Moll für die Aufnahme der Kernresonanzspektren.

Literatur

- 1 H. Kisch, P. Reißer und F. Knoch, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 2 J.P. Kleiman und M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1544.
- 3 M.I. Bruce, B.L. Goodall, F.G.A. Stone und B.J. Thomson, *Aust. J. Chem.*, 27 (1974) 2135.
- 4 M.I. Bruce, M.Z. Iqbal und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 3204.
- 5 R.L. Bennett, M.I. Bruce, B.L. Goodall und F.G.A. Stone, *Aust. J. Chem.*, 27 (1974) 2131.
- 6 R.F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 313.
- 7 M.I. Bruce, M.Z. Iqbal und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 2820; idem, *Chem. Commun.*, (1970) 1325; idem, *J. Organomet. Chem.*, 31 (1971) 275.
- 8 A. Spencer, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 357 und 295 (1985) 79.
- 9 H.F. Klein und J.F. Nixon, *Chem. Commun.*, (1971) 42.
- 10 T. Joh, N. Hagihara und S. Murahashi, *J. Chem. Soc. Jpn.*, 88 (1967) 786.
- 11 A.R.M. Craik, G.R. Knox, P.L. Pauson, R.J. Hoare und O.S. Mills, *Chem. Commun.*, (1971) 168.
- 12 A.C. Cope und R.W. Siekman, *J. Am. Soc. Chem.*, 87 (1965) 3272.
- 13 J. Ashley-Smith, M. Green, N. Mayne und F.G.A. Stone, *Chem. Commun.*, (1969) 409.
- 14 M.M. Bagga, W.T. Flannigan, G.R. Knox und P.L. Pauson, *J. Chem. Soc. (C)*, (1969) 1534.
- 15 V.I. Sokolov, L.L. Troitskaya und O.A. Reutov, *J. Organomet. Chem.*, 93 (1975) C11.
- 16 G. Wu, A.L. Rheingold und R.F. Heck, *Organometallics*, 6 (1987) 2386.
- 17 H. Takahashi und J. Tsuji, *J. Organomet. Chem.*, 10 (1967) 511.
- 18 M.I. Bruce, B.L. Goodall und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1651.
- 19 Y.A. Ustynyuk und I.V. Barinov, *J. Organomet. Chem.*, 23 (1970) 551.
- 20 H. Gstach und H. Kisch, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 251.
- 21 E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon und T. Clerc, *Tabellen zur Strukturaufklärung org. Verbindungen*, Springer Verlag, Berlin, 2. Aufl., 1981, S. H260 und C125; J.F. Van Baar, K. Vrieze und D.J. Stufkens, *J. Organomet. Chem.*, 81 (1974) 247.
- 22 A.R. Garber, P.E. Garrou, G.E. Hartwell, M.J. Smas, J.R. Wilkinson und L.J. Todd, *J. Organomet. Chem.*, 86 (1975) 219.
- 23 K.H. Schündehütte, in E. Müller (Hrsg.), *Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie*, Band X/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, S. 321.
- 24 R.B. King und M.B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.*, 8 (1967) 287.
- 25 R.B. King, W.M. Douglas und A. Efraty, *J. Organomet. Chem.*, 69 (1974) 131.
- 26 R.B. Bray, J.E. Bercaw, H.B. Gray, M.D. Hopkins und R.A. Paciello, *Organometallics*, 6 (1987) 922.