

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe

XCIX *. Synthese und Röntgenstruktur von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{CNEt}_2$, dem ersten, niedervalenten Diethylaminocarbin-Komplex von Molybdän mit einem Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden **

Alexander Constantin Filippou, Walter Grünleitner, Ernst Otto Fischer *

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,
W-8046 Garching (Deutschland)

Wolfgang Imhof und Gottfried Huttner

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 118,
6900 Heidelberg (Deutschland)

(Eingegangen den 23. April 1990)

Abstract

Activation of the ethylisocyanide ligand for an electrophilic attack at nitrogen is induced in $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{EtNC})]$ (**2**) by the electron rich Mo^0 center. Thus complex **2**, which is quantitatively obtained by reduction of *cis, trans*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{EtNC})\text{I}$ (**1a, 1b**) with two equivalents of Na, reacts with Et_3OBF_4 in THF to give as the major product $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{CNEt}_2$ (**3**). A minor product, the iminoacyl complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\{\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Et}\}$ (**4**) is also obtained in this reaction. Formation of **4** is explained by a concomitant attack of the electrophile Et_3OBF_4 on the metal center of **2** followed by a migratory insertion of the metal bonded ethyl group to the ethylisocyanide ligand. **3** represents the only hitherto known low valent molybdenum diethylaminocarbyne complex with a pentamethylcyclopentadienyl ligand and the first example in the class of the compounds $(\pi\text{-arene})(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{CNR}_2$ to be structurally characterized by a single X-ray crystallographic study. **3** crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$. The unit cell with $a = 966.1(3)$, $b = 1241.1(4)$, $c = 1550.2(6)$ pm and $\beta = 102.34(3)^\circ$ contains four molecules. Striking features of the structure are the short $\text{C}_{\text{carbyne}}\text{-N}$ bond distance (129.9(6) pm) and the planarity of the three bonds around the nitrogen atom indicating a strong π interaction of the diethylaminogroup with the carbyne carbon. Moreover the amino plane of the carbyne ligand and the mirror plane of the $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}$ fragment are almost perpendicular to each other.

* X(CV). Mitteilung siehe Ref. 1.

** Dedicated to Professor Peter L. Pauson.

Zusammenfassung

Eine Aktivierung des Ethylisocyanid-Liganden für einen elektrophilen Angriff am Stickstoff wird in $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{EtNC})]$ (**2**) durch das elektronenreiche Mo^0 -Zentrum hervorgerufen. So führt die Umsetzung des Komplexes **2**, welcher quantitativ durch Reduktion von *cis*, *trans*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{EtNC})\text{I}$ (**1a**, **1b**) mit zwei Moläquivalenten Na erhalten wird, mit Et_3OBF_4 zum Hauptprodukt $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{CNEt}_2$ (**3**). In dieser Reaktion wird auch der Iminoacyl-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Et}]$ (**4**) als Nebenprodukt erhalten. Die Bildung von **4** wird durch einen Angriff des Elektrophils Et_3OBF_4 am Metallzentrum von **2** und anschließende Wanderung der metallgebundenen Ethylgruppe zum Ethylisocyanid-Liganden erklärt. **3** stellt den einzig bisher bekannten, niedervalenten Molybdän-Diethylaminocarbin-Komplex mit einem Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden und das erste Beispiel in der Klasse der Verbindungen $(\pi\text{-arene})(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{CNR}_2$ dar, dessen Struktur durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt wurde. **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Elementarzelle mit $a = 966.1(3)$, $b = 1240.1(4)$, $c = 1550.2(6)$ pm und $\beta = 102.34(3)^\circ$ enthält vier Moleküle von **3**. Auffällige Merkmale der Struktur sind der kurze $\text{C}_{\text{Carbin}}\text{-N}$ -Abstand (129.9(6) pm) und die Planarität der drei vom Stickstoff ausgehenden Bindungen. Sie zeigen eine starke π -Wechselwirkung der Diethylaminogruppe mit dem Carbinkohlenstoff. Darüber hinaus stehen die Amino-Ebene des Carbin-Liganden und die Spiegelebene des $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Fragmentes nahezu senkrecht zueinander.

Einleitung

Verbindungen mit einer Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung werden in zwei Gruppen eingeteilt. Zur ersten Gruppe gehören Komplexe von niedervalenten Metallen, welche auch als Fischer-Carbin-Komplexe bekannt sind [2–5]. Sie enthalten ein elektronenreiches Metallzentrum, welches meist von guten π -Akzeptor-Liganden wie CO stabilisiert wird. Verbindungen der zweiten Gruppe, auch als Schrock-Alkyldin-Komplexe bekannt, enthalten dagegen ein hochvalentes, elektronenarmes Metallzentrum, welches von guten π -Donor-Liganden wie Halogeno- oder Alkoxid-Gruppen flankiert wird [5–8]. Zwischen den zwei Gruppen bestehen drastische Reaktivitätsunterschiede [9–13]. In diesem Zusammenhang sind die in jüngster Zeit von uns synthetisierten Komplexe des Typs $(\text{I})_3(\text{CO})\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$, $\text{P}(\text{OMe})_3$, ${}^t\text{BuNC}$, MeNC ; $\text{L}_2 = 2,2'$ -Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin) [14–17] und $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{X})_2(\text{CO})\text{M}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{R} = \text{H}$, Me ; $\text{X} = \text{Br}$, I ; $\text{M} = \text{Mo}$, W) [1,18–21] von besonderem Interesse, da sie als Bindeglied (Anwesenheit von CO-Liganden an einem hochvalenten Metallzentrum) zwischen den klassischen Fischer-Carbin- und Schrock-Alkyldin-Komplexen angesehen werden können und daher eine neuartige Reaktivität versprechen. Erste Untersuchungen zu ihrem Reaktionsverhalten haben gezeigt, daß sie mit Nucleophilen unter Substitution der Halogeno- und CO-Liganden zu carbonylfreien, kationischen und neutralen Diethylaminocarbin-Komplexen von Wolfram in hoher Oxidationszahl reagieren [16,20–22] oder nach reduktiver Eliminierung von Halogen niedervalente Wolfram-Diethylaminocarbin-Komplexe bilden [14,17]. Die Darstellung von $(\text{I})_3(\text{CO})\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{X})_2(\text{CO})\text{M}\equiv\text{CNEt}_2$ gelingt quantitativ aus den niedervalenten Vorstufen $\text{I}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$, $\text{P}(\text{OMe})_3$, ${}^t\text{BuNC}$, MeNC ; $\text{L}_2 = 2,2'$ -Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin) oder $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{R} = \text{H}$, Me ; $\text{M} = \text{Mo}$, W) durch oxidative, partielle Decarbonylierung mit X_2 ($\text{X} = \text{Br}$, I). Jedoch schränkt die relativ aufwendige und mit mäßiger Gesamtausbeute ablaufende Synthese letzterer Komplexe aus $\text{W}(\text{CO})_6$ (klassische Fischer-Route über Carben-Komplexe) weitere Reaktivitätsstudien von $(\text{I})_3(\text{CO})\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{X})_2(\text{CO})\text{M}\equiv\text{CNEt}_2$

stark ein [21,23,24]. Dieser Grund veranlaßte uns nach einem neuen Syntheseweg für niedervalente Diethylaminocarbin-Komplexe zu suchen. Wir fanden dabei, daß die Aktivierung von Isocyanid-Liganden für einen elektrophilen Angriff am Stickstoff durch niedervalente Metallzentren [25] eine überlegene Alternative zur Fischer-Route darstellt. Ihre Vorteile konnten wir insbesondere 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 $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{W}(\text{EtNC})]$ und Et_3OBF_4 [21] und später von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{CNEt}_2$ aus $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{EtNC})]$ und Et_3OBF_4 [1] demonstrieren. Solche Reaktionen werden bei der reduktiven Kopplung von zwei Alkylisocyanid-Liganden in siebenfach-kordinierten Isocyanid-Komplexen von Mo^{II} und W^{II} [26–28], sowie der säureinduzierten Carbin-Isocyanid-Kopplungsreaktion niedervalenter Wolfram-Carbin-Komplexe [29–32] postuliert und sind daher zum Verständnis ihres Ablaufs von elementarer Bedeutung. Hierzu berichten wir über den Aufbau eines Diethylaminocarbin-Liganden durch *N*-Ethylierung eines Ethylisocyanid-Liganden am nullwertigen Molybdän.

Präparative Ergebnisse

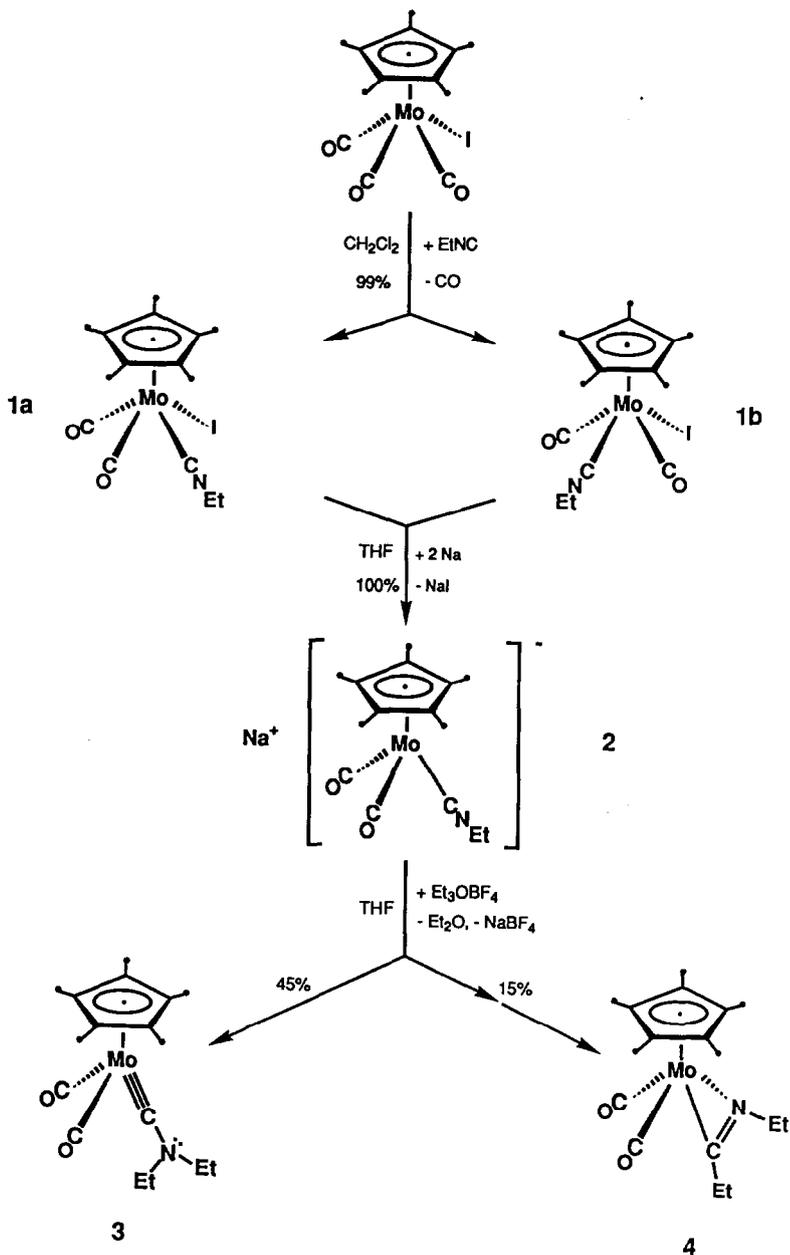
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{I}$, ein aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ über $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$ und seine anschließende Oxidation mit I_2 in hoher Ausbeute zugänglicher Komplex [33], reagiert mit EtNC zum Isomerengemisch aus *cis*- und *trans*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{-}(\text{EtNC})\text{I}$ (**1a**, **1b**) (Schema 1). Wie bei der Darstellung der analogen Isocyanid-Komplexe *cis*- und *trans*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{RNC})\text{I}$ ($\text{R} = \text{tBu}, \text{Et}$) aus $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-Mo}(\text{CO})_3\text{I}$ und RNC , erweist sich auch hier CH_2Cl_2 als das geeignete Lösungsmittel [1,34], da es eine unter milden Reaktionsbedingungen ablaufende, schnelle und quantitative Decarbonylierung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{I}$ ermöglicht.

Eine Trennung der Isomere **1a** und **1b** wurde nicht versucht. Sie sollte jedoch, wie frühere Untersuchungen an den analogen Komplexen *cis*- und *trans*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2(\text{tBuNC})\text{I}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) gezeigt haben, durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie an Kieselgel gelingen [34,35].

Die Reduktion des Isomerengemisches mit Na-Staub (Molverhältnis (**1a** + **1b**)/Na = 1/2) führt in THF zum anionischen Isocyanid-Komplex $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{EtNC})]$ (**2**). Als Reduktionsmittel kann dabei auch eine Na/K-Legierung eingesetzt werden. Der Komplex **2** läßt sich als äußerst luft- und wasserempfindlicher, gelber Feststoff isolieren und IR-spektroskopisch charakterisieren [36]. Er reagiert als starkes Nucleophil mit Et_3OBF_4 bereits bei -80°C und bildet nach Aufwärmen der Reaktionslösung zwei Produkte, den Diethylaminocarbin-Komplex **3** und den η^2 -Iminoacyl-Komplex **4** (Schema 1).

3 und **4** lassen sich chromatographisch voneinander trennen und in 45%- und 15%-iger Ausbeute als thermisch stabile, gelbe und rote, in CH_2Cl_2 , Toluol, Et_2O und *n*-Pentan gut lösliche Feststoffe isolieren.

Die Bildung von **3** wird durch einen Angriff des Elektrophils Et_3OBF_4 am Isocyanid-Stickstoff von **2** erklärt. Für die Bildung von **4** nehmen wir dagegen einen elektrophilen Angriff am elektronenreichen Molybdän-Zentrum von **2**, gefolgt von einer Wanderung der metallgebundenen Ethyl-Gruppe auf den Isocyanid-Liganden, an. Diese Annahme impliziert das intermediäre Auftreten der Ethyl-Komplexe *cis*- und *trans*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{EtNC})(\text{Et})$, wofür es jedoch bisher keine spektroskopischen Hinweise gibt. Ihre Bildung erscheint uns jedoch naheliegend,



Schema 1. Synthese von **3** und **4** aus $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{I}$.

wenn man die Ergebnisse von Reaktionen der verwandten Isocyanid-Komplexe $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{M}(\text{EtNC})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) mit $\text{R}'\text{I}$ ($\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}$) berücksichtigt. So läßt sich aus $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{W}(\text{EtNC})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) und MeI bei tiefer Temperatur das Isomergemisch der Methyl-Komplexe *cis*- und *trans*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})(\text{Me})$ isolieren und anschließend thermisch in ein Gemisch aus dem Iminoacyl-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{W}[\eta^2\text{-C}(\text{N}(\text{Et})\text{Me})]$ und dem 1-Azallyl-

Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{W}[\eta^3\text{-CH}_2\text{CHNEt}]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) umwandeln. Für die Bildung dieser zwei Produkte nimmt man das Auftreten der $16e\text{-}\eta^1\text{-Iminoacyl-Zwischenstufe}$ $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{W}[\eta^1\text{-C}(\text{NEt})\text{Me}]$ an, welche wiederum aus *cis*, *trans*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})(\text{Me})$ durch Wanderung der metallgebundenen Methylgruppe auf den Isocyanid-Liganden entsteht [37]. Ebenso wird aus $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{EtNC})]$ und MeI zunächst das Isomerengemisch der Methylkomplexe *cis*- und *trans*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{EtNC})(\text{Me})$ erhalten. Diese Verbindungen können jedoch nur IR-spektroskopisch nachgewiesen werden, da sie im Gegensatz zu den analogen Wolfram-Komplexen bereits bei tiefer Temperatur in den Iminoacyl-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Me}]$ übergehen. Wie bei dem analogen Wolfram-System nimmt man auch hierbei eine Wanderung der metallgebundenen Methyl-Gruppe auf den Isocyanid-Liganden und die Bildung der $\eta^1\text{-Iminoacyl-Zwischenstufe}$ $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}[\eta^1\text{-C}(\text{NEt})\text{Me}]$ an [33].

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Die IR-Spektren der Komplexe **1a–4** und früher beschriebener, strukturell verwandter Molybdän- und Wolfram-Verbindungen sind zwischen $2200\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ in Tabelle 1 zusammengestellt.

Sie zeigen 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 beispielweise die $\nu(\text{C}\equiv\text{NEt})$ -Absorptionsbande im anionischen Komplex **2** mit 1860 cm^{-1} deutlich tiefer als die $\nu(\text{C}\equiv\text{NEt})$ -Absorptionsbande im Isomerengemisch **1a**, **1b** ($\nu(\text{C}\equiv\text{NEt})$ in CH_2Cl_2 : 2161 cm^{-1}) oder im freien EtNC ($\nu(\text{C}\equiv\text{NEt})$ in THF: 2149 cm^{-1}) (Tab. 1). Sie zeigt eine hohe Elektronendichte am Metallzentrum und eine damit verbundene, starke Metall–Isocyanid-Rückbindung

Tabelle 1

$\nu(\text{C}\equiv\text{NEt})$ -, $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ - und $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Absorptionsbanden der Komplexe **1a–4** und anderer, strukturell verwandter Molybdän- und Wolfram-Verbindungen in cm^{-1}

Komplex	$\nu(\text{C}\equiv\text{NEt})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	Lsm. ^a
<i>cis</i> , <i>trans</i> - $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{EtNC})\text{I}$ (1a , 1b)	2161 m	1959 vs, 1882 vs	–	a
<i>cis</i> , <i>trans</i> - $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{EtNC})\text{I}$ [1]	2168 m	1976 vs, 1911 vs	–	a
<i>cis</i> , <i>trans</i> - $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})\text{I}$ [21]	2154 m	1948 vs, 1868 vs	–	a
<i>cis</i> , <i>trans</i> - $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})\text{I}$ [21]	2162 m	1964 vs, 1898 vs	–	a
$\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{EtNC})]$ (2)	1860 s	1753 vs, 1703 vs	–	b
$\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{EtNC})]$ [1]	1869 s	1766 vs, 1727 s	–	b
$\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{W}(\text{EtNC})]$ [21]	1855 s	1750 vs, 1697 s	–	b
$\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}(\text{EtNC})]$ [21]	1868 s	1762 vs, 1713 s	–	b
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{CNEt}_2$ (3)	–	1938 vs, 1851 vs	1547 m	a
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{CNEt}_2$ [1]	–	1952 vs, 1866 vs	1558 m	a
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ [21]	–	1930 vs, 1841 vs	1556 m	a
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ [21]	–	1943 vs, 1854 vs	1568 m	a
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Et}]$ (4)	–	1904 vs, 1795 vs	1702 w	a
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Me}]$ [33]	–	1905 vs, 1795 vs	1709 w	a
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{W}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Et}]$ [37]	–	1894 vs, 1781 vs	1677 w	a
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{W}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Me}]$ [37]	–	1893 vs, 1781 vs	1685 w	a

^a a = CH_2Cl_2 , b = THF.

in **2** an. Diese Rückbindung wird im Sinne der Theorie der Valenzbindung durch die mesomere Grenzform **B** dargestellt:

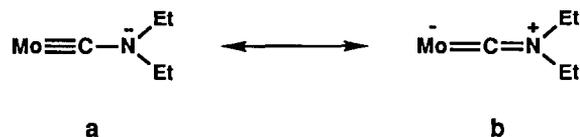


Vergleichbar tief liegende $\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$ -Absorptionsbanden hat man früher auch in anderen elektronenreichen Isocyanid-Komplexen wie $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})]$ (Tab. 1), *trans*- $\text{M}(\text{MeNC})_2(\text{dppe})_2$ ($\text{M} = \text{Mo}$, $\nu(\text{C}\equiv\text{NMe})$ in THF: 1886 cm^{-1} ; $\text{M} = \text{W}$, $\nu(\text{C}\equiv\text{NMe})$ in THF: 1850 cm^{-1}) [38], *trans*- $\text{ReCl}(\text{MeNC})(\text{dppe})_2$ ($\nu(\text{C}\equiv\text{NMe})$ in Nujol: 1830 und 1800 cm^{-1}) [39] sowie $\text{ReCl}(\text{MeNC})_3(\text{PMePh}_2)_2$ ($\nu(\text{C}\equiv\text{NMe})$ in KBr: 1823 cm^{-1}) [28] gefunden. Röntgenstrukturen solcher Komplexe haben darüber hinaus eine Abwinkelung der Isocyanid-Liganden am Stickstoff ergeben [28,40–42]. Im Einklang mit diesen spektroskopischen und strukturellen Befunden beobachtet man in **2** und den anderen elektronenreichen Isocyanid-Komplexen einen elektrophilen Angriff am Isocyanid-Stickstoff [1,21,25,28,43].

Die $\nu(\text{C}\equiv\text{NEt})$ - und $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbanden sämtlicher Molybdän-Komplexe liegen bei höheren Wellenzahlen als die der analogen Wolfram-Verbindungen (Tab. 1). Der elektronenschiebende Effekt der ringgebundenen Methylgruppen verursacht in den Cp^* -Komplexen ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) eine Verschiebung dieser Absorptionsbanden nach tieferen Wellenzahlen wie ein Vergleich mit den analogen Cp -Komplexen zeigt ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) (Tab. 1).

Erwartungsgemäß findet man in den IR-Spektren von **3** und **4** für die *cis*-ständig angeordneten CO-Liganden zwei Absorptionsbanden annähernd gleicher Intensität der kürzerwelligen, symmetrischen A_1 - und der längerwelligen, asymmetrischen B_1 -Schwingung [44].

Der Komplex **3** zeichnet sich wie andere Diethylaminocarbim-Komplexe durch eine Absorptionsbande mittlerer Intensität bei 1547 cm^{-1} aus, welche einer $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Strettschwingung zugeordnet wird [1,14–22,45–47]. Sie liegt tiefer als die analoge Absorptionsbande von Imonium-Kationen ($\text{R}_2\text{C}=\text{NR}'_2$)⁺ ($\nu(\text{C}=\text{N})$: 1640–1690 cm^{-1}) [48] und spricht im Sinne der Theorie der Valenzbindung für eine starke Beteiligung der mesomeren Grenzformel **b** an der Bindung des Diethylaminocarbim-Liganden:



Wie aus der Tab. 1 hervorgeht, liegt diese Absorptionsbande in den Molybdän-Komplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{CN}(\text{Et})_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) bei tieferen Wellenzahlen als in den analogen Wolfram-Verbindungen. In guter Übereinstimmung mit den IR-Daten zeigt die Molekülstruktur von **3** im Festkörper einen für eine $\text{C}=\text{N}$ -Bindung charakteristischen $\text{C}_{\text{carbin}}-\text{N}$ -Bindungsabstand und eine planare Anordnung der CNR_2 -Einheit (sp^2 -hybridisiertes N-Atom).

Der Komplex **4** zeichnet sich ebenfalls durch eine Absorptionsbande geringer Intensität bei 1702 cm^{-1} aus, welche der $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Strettschwingung des Iminoacyl-Liganden zugeordnet wird und indikativ für seine η^2 -Koordination ist [1,33,37,49].

Tabelle 2

¹H-NMR-Daten der Komplexe **1a**, **1b**, **3** und **4** in CD₂Cl₂ oder C₆D₆ bei +20 °C; chem. Verschiebungen in ppm rel. CDHCl₂ (δ = 5.32 ppm) oder C₆D₃H (δ = 7.15 ppm); rel. Intensitäten und Multiplizitäten in Klammern, Kopplungskonstanten in Hz

Komplex	CCH ₂ CH ₃ ; NCH ₂ CH ₃	CN(CH ₂ CH ₃) ₂	CNCH ₂ CH ₃	C ₅ (CH ₃) ₅	CCH ₂ CH ₃ ; NCH ₂ CH ₃	CN(CH ₂ CH ₃) ₂	CNCH ₂ CH ₃	Lsm. ^c
1a	-	-	1.41 (3,t) ³ J(HH) 7.3	1.99 (15,s)	-	-	3.91 (2,q) ³ J(HH) 7.3	a
1b	-	-	1.47 (3,t) ³ J(HH) 7.3	1.98 (15,s)	-	-	3.97 (2,q) ³ J(HH) 7.3	a
3	-	1.26 (6,t) ³ J(HH) 7.3	-	2.05 (15,s)	-	3.22 (4,q) ³ J(HH) 7.3	-	a
4	0.76 (3,t) ^a ³ J(HH) 7.3; 1.20 (3,t) ³ J(HH) 7.3	-	-	1.80 (15,s)	2.11 (1,dq) ² J(H _A H _B) 15.3 ³ J(H _A H _X) 7.3; 2.26 (1,dq) ² J(H _A H _B) 15.3 ³ J(H _B H _X) 7.3; 2.72 (1,dq) ^b ² J(H _A H _B) 12.7 ³ J(H _A H _X) 7.3; 3.09 (1,dq) ^b ² J(H _A H _B) 12.7 ³ J(H _B H _X) 7.3	-	-	b

^a Methylenprotonen der *N*-gebundenen Ethylgruppe. ^b Methylenprotonen der *N*-gebundenen Ethylgruppe. ^c a = CH₂Cl₂, b = C₆D₆.

¹H-NMR-Spektren

Das ¹H-NMR-Spektrum des Isomerengemisches aus **1a** und **1b** zeigt zwei Singulett für die Methylprotonen der Cp^{*}-Liganden. Im Einklang mit den ¹H-NMR-Daten der analogen Wolfram-Verbindungen ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)W(CO)₂(EtNC)I [21] wird das entschirmtere Singulett bei 1.99 ppm dem *cis*-Isomeren **1a** und das abgeschirmtere Singulett bei 1.98 ppm dem *trans*-Isomeren **1b** zugeschrieben (Tab. 2).

Anhand der relativen Intensität dieser Signale wird die Zuordnung der restlichen Signale vorgenommen und das **1a/1b**-Molverhältnis mit 4/1 bestimmt. Das *cis*-Isomere **1a** weist C₁-Symmetrie auf. Demnach sind die Methylenprotonen des Ethylisocyanid-Liganden diastereotop. Sie haben jedoch gleiche chemische Verschiebung und zeigen daher nur ein Quartett bei 3.91 ppm. Den gleichen Effekt haben wir früher bei den analogen Komplexen *cis*-($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$)M(CO)₂(EtNC)I (R = H, Me; M = Mo, W) beobachtet [1,21].

Im ¹H-NMR-Spektrum des Iminoacyl-Komplexes **4** findet man zwei Triplett für die chemisch nicht äquivalenten Methylgruppen. Dabei wird das abgeschirmtere Signal bei 0.76 ppm den Methylprotonen der N-gebundenen Ethylgruppe zugeschrieben. Diese Zuordnung basiert auf dem Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von **4** und dem Iminoacyl-Komplex ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(CO)₂Mo[$\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Me}$] [33]. Für die chemisch nicht äquivalenten Methylengruppen werden auch zwei Signale beobachtet. Aufgrund der C₁-Symmetrie von **4** sind die Methylenprotonen in jeder Gruppe diastereotop, gehören einem Spinsystem vom Typ ABX₃ an und geben daher jeweils zwei Doppelquartetts [50]. Durch Vergleich mit dem ¹H-NMR-Spektrum von ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(CO)₂Mo[$\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Me}$] [33] werden die entschirmteren Doppelquartetts bei 2.72 und 3.09 ppm den Methylenprotonen der N-gebundenen Ethylgruppe zugeordnet (Tab. 2). ¹H-NMR und ¹³C-NMR-Daten von **4** (s. ¹³C-NMR-Spektren) zeigen, daß das Molekül bei Raumtemperatur nicht fluktuierend ist [1].

¹³C-NMR-Spektren

Die ¹³C-NMR-Spektren liefern einen zusätzlichen Beweis für die vorgeschlagenen Strukturen der Komplexe **1a**, **1b**, **3** und **4**.

So beobachtet man im ¹³C-NMR-Spektrum von **1a** zwei Signale für die chemisch nicht äquivalenten CO-Liganden. Das Signal bei tieferem Feld ($\delta = 252.6$ ppm) wird dem *trans*-ständig zum Iodid-Liganden angeordneten CO-Liganden zugeschrieben (Tab. 3). Diese Zuordnung basiert auf früheren Untersuchungen an Metallcarbonyl-Komplexen der VI. Nebengruppe, welche eine Tieffeldverschiebung des CO-Signals mit zunehmendem σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis des Liganden in *trans*-Position ergeben haben [1,14,21,34,35,51,52]. Deswegen findet man für den Komplex **1b** (*trans*-Anordnung der zwei CO-Liganden) ein relativ zu **1a** hochfeldverschobenes CO-Signal bei 232.3 ppm.

Komplex **3** zeichnet sich durch ein tieffeldverschobenes Signal für den Carbin-Kohlenstoff bei 274.6 ppm aus [1,18–21]. Der Iminoacyl-Kohlenstoff vom Komplex **4** zeigt dagegen ein Signal bei 206.0 ppm. Diese Verschiebung ist charakteristisch für die η^2 -Koordination des Liganden [1,33,37,53]. Darüber hinaus beobachtet man in **4** zwei Signale für die chemisch nicht äquivalenten CO-Liganden bei 253.4 und 255.7 ppm (Tab. 3). Das Molekül ist somit auf der NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur nicht fluktuierend (s. ¹H-NMR-Spektren).

Tabelle 3

^{13}C -NMR-Daten der Komplexe **1a**, **1b**, **3** und **4** in CD_2Cl_2 oder C_6D_6 bei $+20^\circ\text{C}$; chem. Verschiebungen in ppm rel. CD_2Cl_2 ($\delta = 53.8$ ppm) oder C_6D_6 ($\delta = 128.0$ ppm)

Komplex	C_5Me_5	$\text{CCH}_2\text{Me};$ NCH_2Me	$\text{CN}(\text{CH}_2\text{Me})_2;$ CNCH_2Me	$\text{CCH}_2\text{Me};$ NCH_2Me	$\text{CN}(\text{CH}_2\text{Me})_2;$ CNCH_2Me	C_5Me_5	CNCH_2Me	CCH_2Me	CO	$\text{Mo}\equiv\text{C}$	Lsm. /
1a	11.3 ^a	-	15.7 ^a	-	41.1 ^a	106.1 ^a	160.8	-	240.4; 252.6 ^b	-	a
1b	11.6	-	16.3	-	41.8	105.1	- ^c	-	232.3	-	a
3	11.8	-	14.6	-	47.6	105.6	-	-	238.6	274.6	a
4	11.4 ^d	11.4 ^d ; 14.2	-	25.4 ^e ; 41.9	-	106.1	-	206.0	253.4; 255.7	-	b

^a Die Zuordnung dieser Signale zum *cis*-Isomeren **1a** ist aufgrund des **1a/1b**-Molverhältnisses eindeutig. ^b ^{13}C -Signal des *trans*-ständig zum Iodid-Liganden angeordneten CO -Liganden. ^c Das Isocyanid-C-Signal des in geringer Konzentration vorliegenden *trans*-Isomeren **1b** konnte nicht beobachtet werden. ^d Das Methyl-C-Signal der C-gebundenen Ethylgruppe und des $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ -Liganden fallen zusammen. ^e Methyl-C-Signal der C-gebundenen Ethylgruppe. / a = CH_2Cl_2 , b = C_6D_6 .

Isocyanid-, Carbonyl-, Iminoacyl- und Carbin-C-Signale der Molybdän-Komplexe **1a**, **1b**, **3** und **4** erscheinen bei tieferem Feld als die der analogen Wolfram-Verbindungen [21,37].

Molekülstruktur von **3** im Festkörper

Komplex **3** stellt den ersten strukturell charakterisierten Dialkylaminocarbin-Komplex vom Typ $(\pi\text{-Aren})(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{CNR}_2$ dar [5]. Seine Molekülstruktur ist in Fig. 1 wiedergegeben.

Wie andere $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{ML}_3$ -Komplexe (M = Metall; L = einzähniger Ligand) hat **3** einen pseudooktaedrischen Aufbau, wobei der Cp^* -Ligand ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) drei faciale Koordinationstellen und die zwei Carbonylgruppen sowie der Carbin-Ligand die drei restlichen Oktaederpositionen besetzen. So bilden die zwei Carbonylgruppen untereinander und mit dem Carbin-Liganden nahezu rechte Winkel (Tab. 4).

Erwartungsgemäß sind die Atomsequenzen $\text{Mo}-\text{C}(1)-\text{O}(1)$, $\text{Mo}-\text{C}(2)-\text{O}(2)$ und $\text{Mo}-\text{C}(3)-\text{N}(1)$ in den Carbonylgruppen und dem Carbin-Liganden nahezu linear. Dabei sind die $\text{Mo}-\text{C}_{\text{CO}}$ -Abstände mit 195.8(6) und 196.3(5) pm deutlich kürzer als der aus einer Elektronenbeugungsuntersuchung ermittelte $\text{Mo}-\text{C}_{\text{CO}}$ -Abstand von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ($\text{Mo}-\text{C}_{\text{CO}} = 206.3$ (3) pm) [54]. Sie weisen auf das gute π -Donor-Vermögen des Cp^* -Liganden hin. Dagegen ist der $\text{Mo}-\text{C}_{\text{Carbin}}$ -Abstand mit 185.4(4) pm in **3** etwas länger als der entsprechende Abstand in den strukturell verwandten Aryl- und Alkylcarbin-Komplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-4)$ ($\text{Mo}-\text{C}_{\text{Carbin}} = 181.8$ (5) pm) [55], $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{Mo}\equiv\text{CCH}_2^t\text{Bu}$ ($\text{Mo}-\text{C}_{\text{Carbin}} = 179.6$ (2) pm) [56] und $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)_3](\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{CS}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}p)$ ($\text{Mo}-\text{C}_{\text{Carbin}} = 180.1$ (4) pm) [57]. Interessanterweise stimmt er recht gut mit dem aus den Atomradien eines dreifach

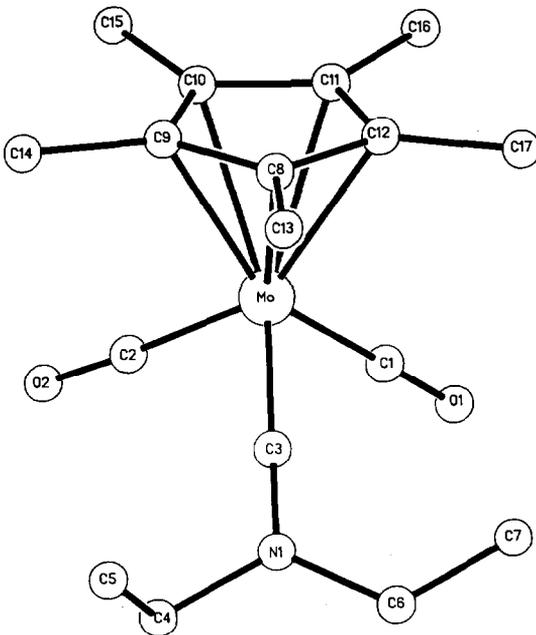


Fig. 1. ORTEP-Darstellung von **3** ohne Wasserstoffatome. Der Übersicht wegen ist nur einer der zwei fehlgeordneten Cp^* -Liganden abgebildet

Tabelle 4

Wichtige Abstände (pm) und Winkel (grad) von 3

Mo–C(1)	195.8(6)	C(1)–Mo–C(2)	87.2(2)
Mo–C(2)	196.3(5)	C(1)–Mo–C(3)	89.7(2)
Mo–C(3)	185.4(4)	C(2)–Mo–C(3)	92.4(2)
Cp*–Mo	199.8 (207.5) ^a	Cp*–Mo–C(1)	126.0 (127.3) ^a
C(1)–O(1)	115.0(8)	Cp*–Mo–C(2)	121.2 (123.1) ^a
C(2)–O(2)	114.7(6)	Cp*–Mo–C(3)	128.7 (125.8) ^a
N(1)–C(3)	129.9(6)	Mo–C(1)–O(1)	178.8(4)
N(1)–C(4)	148.0(6)	Mo–C(2)–O(2)	177.1(5)
N(1)–C(6)	146.9(7)	Mo–C(3)–N(1)	176.0(4)
		C(3)–N(1)–C(4)	120.3(4)
		C(3)–N(1)–C(6)	123.7(4)
		C(4)–N(1)–C(6)	116.0(4)

^a Cp* bezeichnet den Schwerpunkt des Ringes. Die Cp*-Liganden sind im Kristall fehlgeordnet. Die Fehlordnung wurde durch zwei im "rigid-group"-Verfahren angepasste Cp*-Einheiten im Besetzungsverhältnis 1/1 modelliert. Die Werte für die zweite Besetzungsalternative sind in Klammern angegeben.

Tabelle 5

Atomkoordinaten und thermische Parameter von 3

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mo	0.23586(4)	0.23724(3)	0.95998(2)	0.041(2)
C1	0.3768(6)	0.2718(4)	0.8903(3)	0.054(2)
O1	0.4614(5)	0.2910(4)	0.8504(3)	0.082(4)
C2	0.1798(6)	0.1146(4)	0.8800(3)	0.054(2)
O2	0.1414(5)	0.0428(3)	0.8344(3)	0.083(4)
C3	0.3701(5)	0.1560(4)	1.0361(3)	0.044(2)
N1	0.4611(4)	0.1021(3)	1.0939(3)	0.049(2)
C4	0.4310(6)	–0.0107(4)	1.1152(4)	0.062(3)
C5	0.3639(9)	–0.0188(6)	1.1934(4)	0.100(5)
C6	0.5950(7)	0.1477(5)	1.1436(5)	0.082(4)
C7	0.6227(7)	0.2585(5)	1.1256(6)	0.102(5)
C8	0.1394(9)	0.3166(7)	1.0655(3)	0.048(2)
C9	0.0274(9)	0.2617(7)	1.0080(3)	0.052(2)
C10	0.0043(9)	0.3130(7)	0.9242(3)	0.040(2)
C11	0.1020(9)	0.3997(7)	0.9300(3)	0.030(2)
C12	0.1855(9)	0.4020(7)	1.0173(3)	0.044(2)
C13	0.196(2)	0.292(1)	1.1691(9)	0.091(4)
C14	–0.064(2)	0.165(1)	1.030(1)	0.101(5)
C15	–0.110(1)	0.291(1)	0.8398(8)	0.073(3)
C16	0.120(1)	0.4848(8)	0.8637(7)	0.060(3)
C17	0.301(1)	0.484(1)	1.0562(9)	0.081(4)
C8X	0.088(1)	0.2868(6)	1.0611(4)	0.042(2)
C9X	0.000(1)	0.2742(6)	0.9759(4)	0.059(3)
C10X	0.038(1)	0.3546(6)	0.9199(4)	0.056(3)
C11X	0.149(1)	0.4169(6)	0.9705(4)	0.068(3)
C12X	0.181(1)	0.3750(6)	1.0577(4)	0.052(2)
C13X	0.090(1)	0.232(1)	1.1522(9)	0.083(4)
C14X	–0.115(2)	0.179(1)	0.968(1)	0.110(5)
C15X	–0.045(2)	0.370(2)	0.820(1)	0.149(8)
C16X	0.225(2)	0.518(2)	0.939(1)	0.137(7)
C17X	0.293(2)	0.428(1)	1.135(1)	0.110(5)

gebundenen Kohlenstoffs ($r_c = 1/2 (d_{C=C})$ in Alkinen = 60.3 pm) [58] und Molybdäns ($r_{Mo} = 1/2 (d_{Mo=Mo})$ in $[(\eta^5-C_5Me_5)Mo(CO)_2]_2 = 124.4$ pm) [59] berechneten $Mo\equiv C$ -Abstand von 184.7 pm überein [60].

Die Länge der Bindung vom Carbinkohlenstoff zum trigonal-planar koordinierten Stickstoff beträgt in **3** 129.9(6) pm und liegt somit wie in anderen Diethylaminocarin-Komplexen [61,62] im Bereich einer $C=N$ -Doppelbindung [48]. Sie spricht im Einklang mit den IR-Daten für ein sp^2 -hybridisiertes Stickstoffatom und einen starken Beitrag der mesomeren Grenzstruktur **b** an der Bindung des Diethylaminocarin-Liganden in **3** (s. IR-Spektren).

Auffälliges Merkmal der Struktur ist darüber hinaus die mit 98.9 (99.0)° (siehe Fußnote zu Tab. 4) nahezu senkrechte Anordnung der aus C(3), N(1), C(4) und C(6) aufgebauten Ebene des Diethylaminocarin-Liganden und der Spiegelebene des $Cp^*Mo(CO)_2$ -Fragmentes. EH-Rechnungen an der Modellverbindung $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2Mo\equiv CNH_2$ haben in diesem Zusammenhang ergeben, daß diese Konformation um nur 8.7 kJ/mol energetisch niedriger als die Konformation mit paralleler Orientierung der zwei Ebenen liegt. Eine elektronisch bedingte Barriere für die Rotation des Aminocarin-Liganden besteht in diesem Modellsystem nicht. Die im Festkörper gefundene Konformation von **3** ist somit nicht auf elektronische Effekte zurückzuführen [63].

Diskussion

Die Synthese von $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2Mo\equiv CNEt_2$ (**3**), dem ersten niedervalenten Diethylaminocarin-Komplex des Molybdäns mit einem Cp^* -Liganden ist uns durch *N*-Ethylierung des Ethylisocyanid-Liganden in $Na[(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2Mo(EtNC)]$ (**2**) mit Et_3OBF_4 gelungen. Sämtliche Vorstufen für die Darstellung von **2** sind thermisch stabile, in hoher Ausbeute und großem Maßstab aus $Mo(CO)_6$ zugängliche Verbindungen. Somit bietet dieser Syntheseweg deutliche Vorteile gegenüber der einzigen bisher bekannten Route zu niedervalenten Molybdän-Diethylaminocarin-Komplexen über den sehr thermolabilen, kationischen Komplex $[(CO)_5Mo\equiv CNEt_2]BF_4$ [64]. Die Reaktion von **2** mit Et_3OBF_4 führt in niedriger Ausbeute auch zum Iminoacyl-Komplex **4** (Ethylierung des Metallzentrums in **2**) und zeichnet sich daher durch eine geringere Regioselektivität als die analoge Reaktion des Wolfram-Komplexes $Na[(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2W(EtNC)]$ aus [21]. Die Regioselektivität dieser Reaktion kann jedoch durch die Wahl des Elektrophils gesteuert werden. So beobachtet man beispielweise bei der Umsetzung von **2** mit EtI die ausschließliche Bildung von **4** [33]. Eingehende Untersuchungen zum Einfluß des Elektrophils und der Koordinationssphäre des Metalls auf die Regioselektivität von Alkylierungsreaktionen elektronenreicher Isocyanid-Komplexe sind im Gange. Sie sind von besonderer Bedeutung für das Verständnis wenig durchleuchteter Reaktionsfolgen wie beispielsweise der reduktiven CC -Kopplung von Isocyanid-Liganden an Mo^{II} - und W^{II} -Zentren [26–28].

Experimenteller Teil

IR-Spektren: 5-DX FT-IR-Spektrometer; 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren: Jeol FT NMR-Spektrometer GX 400; Alle Arbeiten wurden unter Anwendung der Schlenkrohrtechnik zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in N_2 - oder Argon-

Atmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet (THF und Et₂O über Na, Pentan über CaH₂, CH₂Cl₂ über P₂O₅ 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 Phase diente Aluminiumoxid (0.063–0.2 mm, neutral, Akt. I), welches vorher im HV getrocknet und mit Stickstoff beladen wurde. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in Kapillaren unter Argon bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die Synthese von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{I}$ erfolgte nach [33], von EtNC nach [65], von Na-Staub nach [66] und von Et₃OBF₄ nach [67].

1. *cis* und *trans*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{EtNC})\text{I}$ (**1a**, **1b**)

Eine Lösung von 2.48 g (5.61 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{I}$ in 50 ml CH₂Cl₂ wird bei -50°C mit 0.44 ml (5.53 mmol) EtNC versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h gerührt. Anschließend zieht man das Lösungsmittel im Hochvakuum ab, nimmt den Rückstand in Et₂O auf, filtriert die Lösung über eine Kieselgelschicht (7 × 3 cm) ab und engt das rote Filtrat zur Trockne ein. Man erhält das Isomerengemisch aus **1a** und **1b** als rotes, mikrokristallines Pulver. Ausbeute: 2.60 g (99% bez. auf $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{I}$).

Gef.: C, 38.44; H, 4.39; I, 27.06; Mo, 20.58; N, 2.98; O, 7.30. C₁₅H₂₀IMoNO₂ (469.17) ber.: C, 38.40; H, 4.30; I, 27.05; Mo, 20.45; N, 2.98; O, 6.82%.

2. $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{CNEt}_2$ (**3**) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Et}]$ (**4**)

Unter peinlichstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wird eine Lösung von 710 mg (1.51 mmol) des Isomerengemisches aus **1a** und **1b** in 50 ml THF mit 75 mg (3.26 mmol) Na-Staub versetzt und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Die anfangs rote Lösung wandelt sich dabei in eine gelbe Suspension um. Anschließend läßt man das ausgefallene NaI absitzen, filtriert die überstehende gelbe Lösung des Carbonylmetallats $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{EtNC})]$ (**2**) mit einer Filterkanüle ab, kühlt sie auf -80°C ab, versetzt sie mit 880 mg (1.47 mmol) festem Et₃OBF₄ und rührt die entstandene rötliche Suspension 2 h bei -40°C . Danach wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an Aluminiumoxid bei 10°C chromatographiert. Mit n-Pentan/Et₂O (50/1) eluiert man zunächst eine gelbe Zone, aus welcher man **3** nach dem Entfernen des Lösungsmittels als gelbes, mikrokristallines Pulver isoliert. Schmp.: 99°C . Ausbeute: 250 mg (45% bez. auf **1a/1b**).

Gef.: C, 55.12; H, 6.72; Mo, 25.76; N, 3.76; O, 9.10. C₁₇H₂₅MoNO₂ (371.33) ber.: C, 54.99; H, 6.78; Mo, 25.84; N, 3.77; O, 8.62%.

Dicht dahinter folgt eine rote Zone, welche nach dem Abziehen des Lösungsmittels **4** als rotes, mikrokristallines Pulver zurückläßt. Schmp.: 111°C . Ausbeute: 85 mg (15% bez. auf **1a/1b**). Gef.: C, 55.07; H, 6.86; Mo, 25.35; N, 3.65; O, 9.20. C₁₇H₂₅MoNO₂ (371.33) ber.: (s. Komplex **3**).

3. Röntgenstrukturanalyse von **3**

3 kristallisiert aus n-Pentan in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 966.1(3)$, $b = 1240.1(4)$, $c = 1550.2(6)$ pm; $\beta = 102.34(3)^\circ$; $V = 1814(1) \cdot 10^6$ pm³; $Z = 4$. Mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Fa. Siemens (Nicolet) wurden im Bereich $2 \leq 2\theta \leq 55^\circ$ 4624 Reflexe gemessen

$[\mu(\text{Mo}-K_{\alpha}) = 8.3 \text{ cm}^{-1}$; Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$; ω -scan mit $2.1 \leq \omega \leq 29.3 \text{ min}^{-1}$ und $\Delta\omega = 0.75^\circ$]. Lösungsmethode (Programmsystem SHELXTL-PLUS [68]): Direkte Methoden. Die C_5Me_5 -Liganden wurden als starre Gruppen, die Wasserstoffatome der Methylgruppen auf idealisierten Positionen (C-H 0.95 pm) in die Verfeinerung einbezogen. Aufgrund der Fehlordnung des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden wurden diese nur isotrop verfeinert, alle anderen Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte auf der Basis von 3601 unabhängigen Reflexen [$I > 2\sigma(I)$] zu $R = 0.0541$ und $R_w = 0.0537$ (verfeinerte Parameter: 165). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54543, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Wir danken Herrn Prof. W.A. Herrmann für die Bereitstellung von Institutsmitteln, der VW-Stiftung für die finanzielle Förderung dieser Arbeit, Dr. H.R. Schmidt und Dipl.-Chem. P. Kiprof für wertvolle Diskussionen sowie Herrn M. Barth und Frl. U. Graf für die Durchführung der Elementaranalysen.

Literatur

- 1 A.C. Filippou, E.O. Fischer und W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.*, 386 (1990) 333.
- 2 E.O. Fischer und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 100 (1975) 59.
- 3 E.O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.*, 14 (1976) 1.
- 4 H.P. Kim und R.J. Angelici, *Adv. Organomet. Chem.*, 27 (1987) 51.
- 5 H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, R.R. Schrock, U. Schubert und K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988.
- 6 D.N. Clark und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 6774.
- 7 R.R. Schrock, D.N. Clark, J. Sancho, J.H. Wengrovius, S.M. Rocklage und S.F. Pedersen, *Organometallics*, 1 (1982) 1645.
- 8 D.S. Edwards, L.V. Biondi, J.W. Ziller, M.R. Churchill und R.R. Schrock, *Organometallics*, 2 (1983) 1505.
- 9 T.J. Katz, T.H. Ho, N.-Y. Shih, Y.-C. Ying und V.I.W. Stuart, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2659.
- 10 J. Sancho und R.R. Schrock, *J. Mol. Catal.*, 15 (1982) 75.
- 11 J.H. Freudenberger, R.R. Schrock, M.R. Churchill, A.L. Rheingold und J.W. Ziller, *Organometallics*, 3 (1984) 1563.
- 12 L.G. McCullough, R.R. Schrock, J.C. Dewan und J.S. Murdzek, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 5987.
- 13 M.L. Listemann und R.R. Schrock, *Organometallics*, 4 (1985) 74.
- 14 A.C. Filippou, E.O. Fischer und J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, 339 (1988) 309.
- 15 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 382 (1990) 143.
- 16 A.C. Filippou, E.O. Fischer und R. Paciello, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 127.
- 17 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) 215.
- 18 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 341 (1988) C35.
- 19 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) 367.
- 20 A.C. Filippou, *Polyhedron*, 8 (1989) 1285.
- 21 A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 1572.
- 22 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 654.
- 23 E.O. Fischer, G. Kreis, F.R. Kreißl, W. Kalbfus und E. Winkler, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) C53.
- 24 E. Winkler, Dissertation, Technische Universität München, 1971.
- 25 A.J.L. Pombeiro, in U. Schubert (Ed.), *Advances in Metal Carbene Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989, S. 79.

- 26 C.T. Lam, P.W.R. Corfield und S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 617.
- 27 C.M. Giandomenico, C.T. Lam und S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1263.
- 28 S. Warner und S.J. Lippard, *Organometallics*, 8 (1989) 228.
- 29 A.C. Filippou, in U. Schubert (Ed.), *Advances in Metal Carbene Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989, S. 101.
- 30 A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 1023.
- 31 A.C. Filippou, C. Völkl, W. Grünleitner und P. Kiprof, *Z. Naturforsch. B*, 45 (1990) 351.
- 32 A.C. Filippou, *Polyhedron*, 9 (1990) 727.
- 33 A.C. Filippou und W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.*, 398 (1990) 99.
- 34 A.C. Filippou, W. Grünleitner und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 373 (1989) 325.
- 35 A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 666.
- 36 A.C. Filippou und W. Grünleitner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 37 A.C. Filippou, W. Grünleitner und P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.*, 410 (1991) 175.
- 38 J. Chatt, C.M. Elson, A.J.L. Pombeiro, R.L. Richards und G.H.D. Royston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 165.
- 39 A.J.L. Pombeiro, M.F.N.N. Carvalho, P.B. Hitchcock und R.L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 1629.
- 40 J.-M. Bassett, D.E. Berry, G.K. Barker, M. Green, J.A.K. Howard und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1003.
- 41 J. Chatt, A.J.L. Pombeiro, R.L. Richards, G.H.D. Royston, K.W. Muir und R. Walker, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1975) 708.
- 42 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. Commun.*, (1977) 256.
- 43 K.W. Chiu, C.G. Howard, G. Wilkinson, A.M.R. Galas und M.B. Hursthouse, *Polyhedron*, 1 (1982) 803.
- 44 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold Publishers, London, 1967.
- 45 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 331.
- 46 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 141.
- 47 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 365 (1989) 317.
- 48 C. Sandorfy, in S. Patai (Ed.), *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, Interscience Publishers, London, 1970, S. 1.
- 49 R.D. Adams und D.F. Chodosh, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6544.
- 50 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, 1983.
- 51 L.J. Todd und J.R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 1.
- 52 A.C. Filippou und W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) 387.
- 53 R.D. Adams und D.F. Chodosh, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 41.
- 54 S.P. Arnesen und H.M. Seip, *Act. Chem. Scand.*, 20 (1966) 2711.
- 55 W. Uedelhoven, *Dissertation*, Technische Universität München, 1979.
- 56 S.R. Allen, R.G. Beevor, M. Green, A.G. Orpen, K.E. Paddick und I.D. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 591.
- 57 T. Desmond, F.J. Lalor, G. Ferguson und M. Parvez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 75.
- 58 B.P. Stoicheff, *Tetrahedron*, 17 (1962) 135.
- 59 J.-S. Huang und L.F. Dahl, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 57.
- 60 G. Huttner, A. Frank und E.O. Fischer, *Isr. J. Chem.*, 15 (1976/77) 133.
- 61 E.O. Fischer, G. Huttner, W. Kleine und A. Frank, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 781; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 760.
- 62 U. Schubert, D. Neugebauer, P. Hofmann, B.E.R. Schilling, H. Fischer und A. Motsch, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3349.
- 63 H.R. Schmidt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 64 E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, R. Cai, K. Ackermann und D. Neugebauer, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3152.
- 65 J. Casanova Jr., R.E. Schuster und N.D. Werner, *J. Chem. Soc.*, (1963) 4280.
- 66 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1978, S. 944.
- 67 H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning und E. Pfeil, *J. Prakt. Chem.*, 147 (1937) 257.
- 68 G. Sheldrick, *Universität Göttingen*, 1988.