

*Journal of Organometallic Chemistry*, 433 (1992) 115–125  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
JOM 22539

## Reaktionen von Komplexliganden

### XLVII \*. Darstellung von Pentacarbonyl-(Aryl- und Heteroarylcarben)-Komplexen des Molybdäns

Karl Heinz Dötz und Harald Larbig

*Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 22. November 1991)

#### Abstract

Phenyl-, pyrryl-, furyl- and thienyl carbene complexes of molybdenum have been obtained from  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  by tandem nucleophilic addition/electrophilic alkylation methodology. The novel compounds have been characterized by spectroscopic means. The thermolability, characteristic of alkoxycarbene complexes of molybdenum, can be controlled by the substitution pattern of the aryl carbene substituent revealing both electronic and steric effects.

#### Zusammenfassung

Phenyl-, Pyrryl-, Furyl-, und Thienylcarben-Komplexe des Molybdäns wurden ausgehend von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  durch kombinierte nukleophile Addition und elektrophile Alkylierung dargestellt. Die neuen Verbindungen wurden spektroskopisch charakterisiert. Die für Alkoxycarben-Komplexe des Molybdäns charakteristische Thermolabilität kann durch das Substitutionsmuster des Arylcarben-Substituenten kontrolliert werden, wobei sowohl elektronische als auch sterische Effekte deutlich werden.

---

#### Einleitung

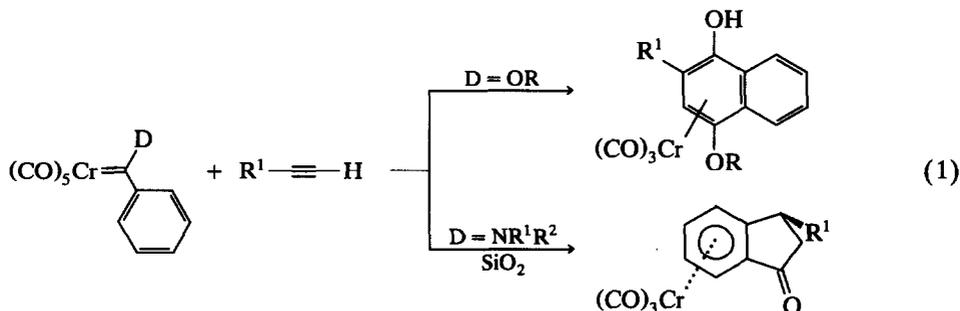
Carbenkomplexe des Chroms sind in den letzten Jahren zu vielseitigen und effizienten Reagentien in der Organischen Synthese avanciert [2]. Insbesondere läßt sich die Cocyclisierung von Carben- und Kohlenmonoxidliganden mit Alkinen in der Koordinationssphäre des Chroms [3] zu Synthesen von Naturstoffen mit chinoider oder hydrochinoider Struktur heranziehen [4]. Diese für Alkoxycarben-

---

Correspondence to: K.H. Dötz, Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg, Deutschland.

\* XLVI. Mitteilung siehe Lit. 1.

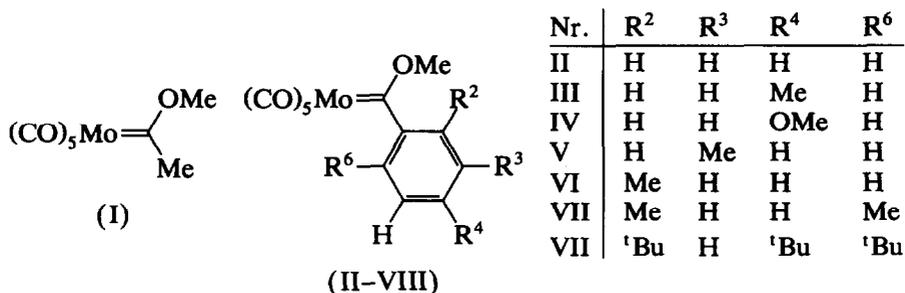
Komplexe typische Carbenanellierung wurde in jüngerer Zeit durch den diastereoselektiven Aufbau von Indanonen, ausgehend von Aminocarben-Komplexen des Chroms, erweitert [5–9] (Gl. 1).



Im Gegensatz zu derartigen Chrom-Verbindungen haben analoge Carben-Komplexe des Molybdäns bisher geringe Beachtung gefunden. So sind Pentacarbonyl-Carben-Molybdän-Komplexe nur vereinzelt beschrieben worden [10]; sie wurden zur Cyclopropanierung von Olefinen herangezogen [11–13], die Templateigenschaften des Molybdäns für Cycloadditionen waren hingegen bis vor kurzem unbekannt [14]. Der Grund hierfür ist in der kinetischen Labilität der Molybdän-CO-Bindung zu suchen [15], die vielfach eine ausgeprägte Neigung von Komplexen des Typs  $(\text{CO})_5\text{Mo}=\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$  zur thermischen Zersetzung zur Folge hat. So wurden die Synthesen des Methyl(methoxy)carben-Komplexes I und des Phenyl-analogen II beschrieben [16]; die Verbindungen entzogen sich aber einer vollständigen Charakterisierung. Mit dem Ziel, Cycloadditionen auch an einem niedervalenten Molybdänzentrum zu untersuchen, stellten wir eine Reihe gut handhabbarer Aryl- und Heteroarylcarben-Komplexe dieses Metalls dar.

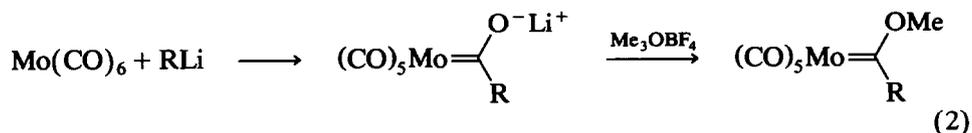
### Präparative Ergebnisse

Ausgehend von II (Schema 1) zeigte sich, daß durch geeignete Arylsubstitution im Carbenliganden eine deutliche Stabilitätssteigerung erzielt werden kann. So sind, im Gegensatz zu II, die *para*-Methyl- und *para*-Methoxy-Derivate III und IV bei Raumtemperatur stabil und gut handhabbar. Offenbar wirkt die Reduzierung des Elektronenmangels am Carben-Kohlenstoffatom durch den +I-Effekt der Alkylgruppe bzw. den +M-Effekt des Methoxysubstituenten einer thermischen Zersetzung entgegen.



Schema 1.

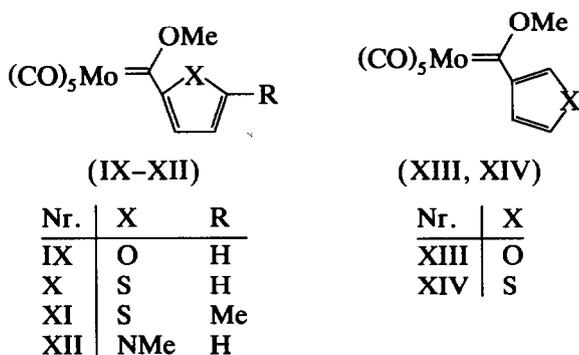
Die Synthesen der Verbindungen III und IV, wie auch die aller weiteren neu dargestellten Komplexe, folgen der klassischen Fischer-Route (Gl. 2): Die nukleophile Addition der Organolithium-Verbindung an Hexacarbonylmolybdän führt zu Pentacarbonyl(acyl)metallaten, die anschließend im Eintopf-Verfahren mit Trimethyloxoniumtetrafluorborat ( $\text{Me}_3\text{OBF}_4$ ) methyliert werden.



Wird die Methyl-Gruppe in *meta*-Stellung plaziert, so erhält man den selbst bei  $-20^\circ\text{C}$  nur begrenzt haltbaren Komplex V. Die *ortho*-Tolyl-Verbindung VI hingegen ist im reinen Zustand gut handhabbar. Diese Verbindung ist im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Komplexen II–V, die bei Raumtemperatur rote Feststoffe sind, orange gefärbt und ähnelt in dieser Hinsicht mehr dem gelben Methoxy(methyl)carben-Komplex I.

Erwartungsgemäß führt eine mehrfache Alkylsubstitution in *ortho*- und *para*-Stellung des Aromaten ebenfalls zu einer Stabilisierung: Die orange-gelbe 2,6-Dimethyl-phenyl-Verbindung VII ist wie der Tri-*t*-butyl-phenylcarben-Komplex VIII auch längere Zeit bei Raumtemperatur unzersetzt haltbar.

Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung von Carbenkomplexen des Molybdäns besteht in der Einführung von elektronenreichen Heteroaromaten als Carbensubstituenten. Sowohl Furyl- als auch Thienyl- und *N*-Methyl-pyrryl-Substituenten bewirken eine, verglichen mit II, drastische Steigerung der Thermostabilität, wobei zwischen einer Substitution in 2- und 3-Stellung des Fünfrings nur geringe Unterschiede erkennbar sind (Schema 2).



Schema 2.

Die Verbindungen IX bis XI fallen als rote, kristalline Substanzen an, XII wird als gelbes, mikrokristallines Pulver erhalten. Die Verbindungen XIII und XIV, in denen die Heterocyclen in 3-Stellung mit dem Carben-Kohlenstoffatom verknüpft wurden, sind ebenfalls rote, kristalline Feststoffe, die problemlos zu handhaben sind. Die Komplexe IX bis XIV sind im reinen Zustand zudem nur wenig empfindlich gegen Luftsauerstoff.

## Spektroskopische Untersuchungen

Die Komplexe I und II, die bereits früher dargestellt, aber nicht vollständig charakterisiert wurden, werden im folgenden in die Diskussion der spektroskopischen Eigenschaften mit aufgenommen.

### IR-Spektroskopie

Die Pentacarbonylcarben-Komplexe I bis XIV zeigen gemäß der  $C_{4v}$ -Lokalsymmetrie ihres Metallcarbonylfragments drei Banden im CO-Valenzschwingungsbereich, die Schwingungen der Rassen  $A_1$  und E zugeordnet werden können; eine weitere Schwingung der Rasse B, die eine Symmetrierniedrigung andeutet, erscheint mit nur geringer Intensität im Spektrum (Tab. 1). Da diese bereits von Spuren Hexacarbonylmolybdän überdeckt sein kann, wird die  $B_1$ -Bande nur dann aufgeführt, wenn sie zweifelsfrei von einer  $Mo(CO)_6$ -Absorptionsbande zu unterscheiden ist.

### $^1H$ -NMR-Spektroskopie

Die  $^1H$ -NMR-spektroskopischen Charakterisierungen erfolgten für die Verbindungen I bis XIV zunächst bei Raumtemperatur. Mit Ausnahme von VI und VII werden dabei gut interpretierbare Spektren erhalten (Tab. 2). Das Signal der Methoxy-Gruppe des *ortho*-Tolyl-Komplexes VI hingegen erscheint, wie auch das der aromatischen Protonen, im Spektrum stark verbreitert. Bei  $-20^\circ C$  werden zwei Signalsätze erhalten (Tab. 2). Bei dieser Temperatur ist die Rotation um die  $C_{Carben}$ -Sauerstoff-Bindung, die partiellen Doppelbindungscharakter trägt, langsam auf der NMR-Zeitskala, so daß *E*- und *Z*-Isomere im Spektrum getrennt beobachtet werden können (Gl. 3). Die Zuordnung der Signale zu den *E*- bzw. *Z*-Isomeren erfolgt auf der Grundlage früherer  $^1H$ -NMR-Studien, die an verwandten Verbindungen des Chroms durchgeführt wurden [17,18].

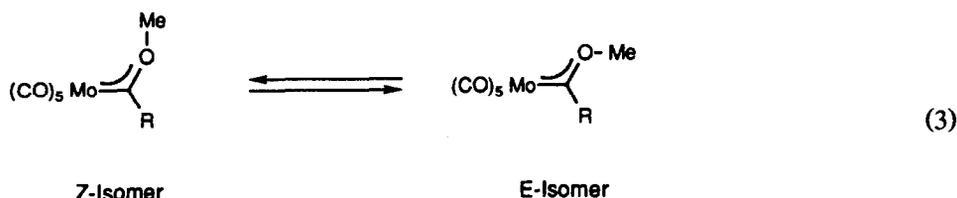


Tabelle 1

$\nu(\text{CO})$ -Absorptionsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von I bis XIV (in n-Hexan)

Komplex	$A_1^1$	$B_1$	$A_1^2$	E
I	2074m	<sup>a</sup>	1966s	1952vs
II	2072m	1991w	1966s	1954vs
III	2070m	<sup>a</sup>	1961s	1950vs
IV	2068m	2003vw	1956s, sh	1947vs
V	2070m	2002vw	1963s, sh	1954vs
VI	2074m	1995vw	1970s	1958vs
VII	2074m	1994vw	1968s, sh	1957vs
VIII	2070m	1995vw	1960s	1949vs
IX	2070m	<sup>a</sup>	1966s	1951vs
X	2069m	<sup>a</sup>	1961s	1952vs
XI	2070m	<sup>a</sup>	1961s	1950vs
XII	2066m	1983w	1950s	1941vs
XIII	2070m	1987vw	1962s	1951vs
XIV	2070m	1988vw	1962s	1951vs

<sup>a</sup> Von Spuren Hexacarbonylmolybdän überdeckt.

Tabelle 2

<sup>1</sup>H-NMR-Daten der Komplexe I bis VIII, gemessen in CDCl<sub>3</sub> (δ in ppm rel. TMS<sub>int</sub>, J in Hz)

Komplex	H <sub>Aryl</sub>	C <sub>Carb.-OMe</sub>	C <sub>Carben-Me</sub>
I		4.68 s (3H)	C <sub>Carben-Me</sub> : 2.90 s (3H)
II	7.58 d (2H) (7.1)	7.46–7.39 m (3H)	4.85 s (3H)
III	7.63 d (2H) (8.4)	7.22 d (2H) (8.4)	4.84 s (3H)
IV	7.91 d (2H) (9.1)	6.92 d (2H) (9.1)	4.83 s (3H)
V	7.35 d (1H) (6.9)	7.26–7.17 m (3H)	4.77 s (3H)
VI-Z <sup>a</sup>	7.30–7.05 m <sup>c</sup>		4.85 s (3H)
VI-E <sup>a</sup>			3.94 s (3H) <sup>d</sup>
VII-Z <sup>b</sup>	7.17–7.01 m <sup>c</sup>		4.92 s (3H)
VII-E <sup>b</sup>			3.99 s (3H)
VIII	7.30 s (2H)		4.92 s (3H)
			<i>para</i> - <sup>1</sup> Bu: 1.31 s (9H)
			<i>ortho</i> - <sup>1</sup> Bu: 1.30 s (18H)

<sup>a</sup> Gemessen bei –20°C, *E/Z*-Isomerenverhältnis 1/8. <sup>b</sup> Gemessen bei –20°C, *E/Z*-Isomerenverhältnis 1/1.3. <sup>c</sup> Signale der *E*- und *Z*-Isomeren nicht unterscheidbar. <sup>d</sup> Breit.

Im Spektrum des 2,6-Dimethyl-phenyl-Komplexes VII treten bei –20°C ebenfalls zwei Signalsätze auf, die bei Raumtemperatur stark verbreitert erscheinen. Bei 60°C schließlich wird Koaleszenz beobachtet: Im Übersichtsspektrum ist die Methoxy-Gruppe nicht mehr auffindbar.

Sämtliche <sup>3</sup>J- und <sup>4</sup>J-Kopplungskonstanten im aromatischen Bereich können den Spektren der Komplexe VIII bis XIV entnommen werden (Tab. 3). Im Spektrum von XI ist für ein aromatisches Proton noch eine Allyl-Kopplung von 0.7 Hz aufzufinden; das Signal der koppelnden Methylgruppe erscheint jedoch aufgrund seiner größeren Halbwertsbreite nur als Singulett.

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

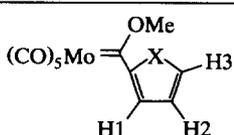
Auch in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Komplexe VI und VII werden bei –20°C doppelte Signalsätze beobachtet, die wiederum auf das Vorliegen von *E/Z*-Isomeren zurückgeführt werden können (Gl. 3). Die Lage des Carbenkohlenstoffsignals in den Spektren der Verbindungen I bis VIII hängt signifikant vom Substitutionsmuster des Aromaten ab (Tab. 4). Interessant ist die zunehmende Tieffeldverschiebung der C<sub>Carben</sub>-Signale mit steigendem sterischen Anspruch der *ortho*-Substituenten in der Reihe VI bis VIII. Die besonders sperrigen *t*-Butyl-Gruppen in VIII bewirken, verglichen mit III, eine Tieffeldverschiebung von 25 ppm. Offensichtlich wird durch raumerfüllende Substituenten in *ortho*-Stellung ein Herausdrehen des Aromaten aus der Mo–C<sub>Carben</sub>–OMe-Ebene erzwungen.

Die Absorptionen der Carbenkohlenstoffatome in den Heteroarylcarben-Komplexen IX bis XIV erscheinen bei deutlich höherem Feld (Tab. 5). Für die Verbindungen IX bis XII werden diese Signale zwischen 296 und 310 ppm beobachtet; dies belegt, daß die 2-Heteroaryl-Carbensubstituenten besonders zu einer konjugativen Stabilisierung des Carbenkohlenstoffatoms befähigt sind. Die 3-Furyl- wie auch die 3-Thienyl-Substituenten in XIII und XIV können erwartungsgemäß nicht ganz so effektiv mit dem Carbenkohlenstoffatom in Konjugation treten; die C<sub>Carben</sub>-Absorptionen für diese Verbindungen erscheinen daher weniger drastisch zu höherem Feld verschoben.

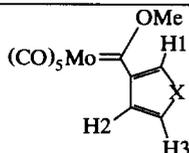
Tabelle 3

<sup>1</sup>H-NMR-Daten der Verbindungen IX bis XIV, gemessen in CDCl<sub>3</sub> ( $\delta$  in ppm rel. TMS<sub>int</sub>, J in Hz)

Komplex	H(1)	H(2)	H(3)	OMe	Me
IX	7.11 dd (1H) (3.7; 0.6)	6.61 dd (1H) (3.7; 1.8)	7.86 dd (1H) (1.8; 0.6)	4.72 s (3H)	
X	8.20 dd (1H) (4.1; 1.1)	7.22 dd (1H) (5.1; 4.1)	7.76 dd (1H) (5.1; 1.1)	4.73 s (3H)	
XI	8.06 d (1H) (4.1)	6.93 dd (1H) (4.1; 0.7)		4.68 s (3H)	2.53 s (3H)
XII	7.71 dd (1H) (4.5; 1.7)	6.28 dd (1H) (4.5; 2.5)	6.86 dd (1H) (2.5; 1.7)	4.63 s (3H)	3.76 s (3H)
XIII	8.29 dd (1H) (1.4; 0.8)	6.68 dd (1H) (2.0; 0.8)	7.41 dd (1H) (2.0; 1.4)	4.75 s (3H)	
XIV	8.24 dd (1H) (3.0; 1.3)	7.54 dd (1H) (5.2; 1.3)	7.28 dd (1H) (5.2; 3.0)	4.79 s (3H)	



X = O: IX  
 X = S: X, XI  
 X = NMe: XII



X = O: XIII  
 X = S: XIV

### Massenspektrometrie

Natürlich vorkommendes Molybdän ist ein Gemisch aus sieben Isotopen, die alle mit einer nennenswerten Häufigkeit auftreten. Entsprechend findet man im Massenspektrum für jedes molybdänhaltige Fragment sieben Signale. Die in Tabelle 6 angegebenen experimentellen Molmassen beziehen sich stets auf <sup>98</sup>Mo.

Die EI-Massenspektren der Komplexe II bis XIV zeigen ausgehend von den Molekülionen-Peaks die sukzessive Abspaltung der fünf CO-Liganden. Dabei ist die Intensität vom Molekülion zum carbonylfreien Fragment hin ansteigend. Die weitere Fragmentierung setzt mit der Abspaltung von Formaldehyd bzw. einer Methylgruppe ein.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluß und mit nachgereinigtem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt und getrocknet, destilliert und mit Schutzgas gesättigt. Für die Chromatographie fand Kieselgel 60 (Fa. Merck) Verwendung.

IR-Spektren: Nicolet 510, Perkin-Elmer Modell 281. NMR-Spektren: Bruker AC 300, Bruker WH 400, Bruker AMX 500. Massenspektren: Varian MAT CH 7A.

Die analytischen Daten sowie die erzielten Ausbeuten bei der Synthese der Verbindungen III–XIV sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

### Darstellung der beschriebenen Verbindungen

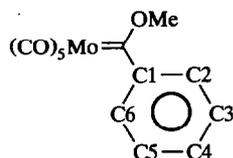
*Pentacarbonyl[methoxy(4-methyl-phenyl)carben]molybdän (III)*. Zu einer Lösung von 4.26 g (24.9 mmol) 4-Bromtoluol in 15 ml Diethylether werden bei -25°C langsam 16 ml einer 1.5 molaren n-Butyllithiumlösung (24.0 mmol)

Tabelle 4

$^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Komplexe I bis VIII, gemessen in  $\text{CDCl}_3$  (chemische Verschiebung  $\delta$  in ppm rel.  $\text{TMS}_{\text{int}}$ )

Komplex	$\text{C}_{\text{Carben}}$	$\text{CO}_{\text{trans}}$	$\text{CO}_{\text{cis}}$	$\text{C}_{\text{Aryl}}$	$\text{C}_{\text{Carb. -OMe}}$	
I	352.3	213.3	205.7		69.3 $\text{C}_{\text{Carben-Me}}$ : 50.1	
II	339.4	213.5	205.6	153.4 (C1) 127.9	131.8 (C4) 126.0	69.1
III	336.5	213.6	206.0	150.5 (C1) 128.8	143.6 (C4) 127.6	69.1 $\text{Aryl-Me}$ : 21.6
IV	330.1	213.4	206.2	164.1 (C4) 131.6 (C2, C6)	145.4 (C1) 113.2 (C3, C5)	68.7 $\text{Aryl-OMe}$ : 55.6
V	339.7	213.5	205.7	153.6 (C1) 132.5 125.9	137.6 (C2) 127.8 123.9	69.0 $\text{Aryl-Me}$ : 21.3
VI-Z <sup>a</sup>	351.1	213.8	205.0	155.1 (C1) 128.2 125.1	130.5 126.9 (C2) 122.6	69.3 $\text{Me}$ : 19.0
VI-E <sup>a</sup>	349.8	215.1	205.5	151.0 (C1) 126.0 <sup>b</sup>	128.0 119.3 <sup>b</sup>	64.4 $\text{Me}$ : 18.7
VII-Z <sup>a</sup>	358.3	213.5	204.9	153.9 (C1) 127.4	127.9 (C3, C5) 126.0	69.5 $\text{Me}$ : 19.17
VII-E	354.7	214.7	205.8	149.6 (C1) 127.3	128.2 (C3, C5) <sup>b</sup>	64.6 $\text{Me}$ : 19.21
VIII	362.0	214.6	205.6	150.3  137.5	149.0  122.8 (C3, C5)	69.4 $\text{ortho}$ : $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ : 38.5; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ : 34.4 $\text{para}$ : $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ : 34.6; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ : 31.3

<sup>a</sup> Gemessen bei  $-20^\circ\text{C}$ . <sup>b</sup> Signal vom Z-Isomer verdeckt.



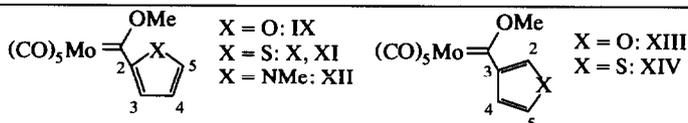
zugetropft; dann wird noch 1 h bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Diese Lösung wird bei  $-20^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von 5.4 g (20.5 mmol) Hexacarbonylmolybdän in 50 ml Diethylether gegeben. Nach 1 h wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in 100 ml Dichlormethan aufgenommen. Bei  $-30^\circ\text{C}$  werden 4.0 g (27.0 mmol) zerstoßenes Trimethyloxoniumtetrafluoroborat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird sodann kurzzeitig auf Raumtemperatur gebracht; anschließend wird in der Kälte über Kieselgel filtriert, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und bei  $-30^\circ\text{C}$  chromatographiert ( $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man 5.7 g (15.4 mmol) rotes, kristallines III.

*Pentacarbonyl[methoxy(4-methoxy-phenyl)carben]molybdän (IV)*. 20.0 ml einer 1.6 molaren Lösung von n-Butyllithium (32.0 mmol) in Hexan werden mit 20 ml

Tabelle 5

$^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Komplexe IX bis XIV, gemessen in  $\text{CDCl}_3$  (chemische Verschiebung  $\delta$  in ppm rel.  $\text{TMS}_{\text{int}}$ )

Komplex	$\text{C}_{\text{Carben}}$	$\text{CO}_{\text{trans}}$	$\text{CO}_{\text{cis}}$	$\text{C}_{\text{Aryl}}$		-OMe	-Me
IX	303.5	213.3	206.1	164.4 (C2) 114.9	150.1 (C5) 113.3	67.7	
X	309.7	212.7	206.1	156.1 (C2) 136.1	141.6 129.0	67.8	
XI	305.9	212.8	206.3	153.8 143.2	153.7 (C2, C5) 128.4 (C3, C4)	67.5	16.3
XII	295.5	213.1	206.9	144.8 (C2) 135.1	136.3 111.4	66.9	40.5
XIII	318.0	212.6	206.1	153.0 142.1 (C3)	143.8 106.7 (C4)	68.1	
XIV	320.3	212.8	206.1	155.9 (C3) 126.4	136.0 125.3	68.3	



Diethylether verdünnt. Anschließend werden bei  $-25^\circ\text{C}$  innerhalb von 5 min 3.8 ml (30.3 mmol) 4-Bromanisol zugetropft. Die Lösung wird bei  $+10^\circ\text{C}$  20 min gerührt und dann langsam in eine bei  $-25^\circ\text{C}$  vorliegende Suspension von 5.7 g (21.6 mmol) Hexacarbonylmolybdän in 70 ml Diethylether überführt. Die sich tiefrot färbende Lösung wird noch 10 min bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Das Lösungsmittel wird sodann im Hochvakuum entfernt. Die Methylierung und Reinigung wird wie für III beschrieben durchgeführt (Chromatographie:  $-20^\circ\text{C}$ ; PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 3/1) Es werden 4.5 g (11.7 mmol) IV in Form eines roten, kristallinen Feststoffs erhalten.

*Pentacarbonyl[methoxy(3-methyl-phenyl)carben]molybdän (V)*. Zu einer Lösung von 24.8 mmol n-Butyllithium in 15 ml Hexan und 15 ml Tetrahydrofuran werden bei  $-30^\circ\text{C}$  langsam 2.5 ml (20.5 mmol) 3-Bromtoluol zugetropft. Nach 10 min wird die Lösung auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und zu einer Suspension von 4.5 g (17.0 mmol) Hexacarbonylmolybdän in 10 ml THF gegeben. Nach 2 h Rühren wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt; anschließend wird der Rückstand in 20 ml gekühltem Dichlormethan aufgenommen und bei  $-30^\circ\text{C}$  mit 3.1 g (21.0 mmol)  $\text{Me}_3\text{OBF}_4$  versetzt. Nach 90 min wird das Lösungsmittel bei  $-30^\circ\text{C}$  im Hochvakuum entfernt. Chromatographie an Kieselgel bei  $-35^\circ\text{C}$  (PE/ $\text{Et}_2\text{O}$ : 4/1) liefert 1.8 g (4.9 mmol) V als leicht zersetzlichen roten Feststoff.

*Pentacarbonyl[methoxy(2-methyl-phenyl)carben]molybdän (VI)*. Zu einer Lösung von 13.0 ml einer 1.5 molaren n-Butyllithiumlösung (19.5 mmol) in n-Hexan werden 15 ml Diethylether gegeben. Bei  $-30^\circ\text{C}$  werden 2.4 ml (19.8 mmol) 2-Bromtoluol zugetropft. Anschließend wird 30 min bei  $-30^\circ\text{C}$  und 15 min bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Die Lösung wird langsam in eine auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlte Suspension von 4.4 g (16.7 mmol) Hexacarbonylmolybdän in 30 ml Diethylether überführt. Nach 1 h werden bei dieser Temperatur 3.0 g (20.2 mmol)  $\text{Me}_3\text{OBF}_4$  zugefügt. Die Aufarbeitung wird analog der Vorschrift zur Darstellung von III durchgeführt (Chromatographie:  $-20^\circ\text{C}$ , PE/ $\text{Et}_2\text{O}$ : 5/1). Es wird VI als orangefarbener Feststoff isoliert (1.6 g (4.3 mmol)).

Tabelle 6

## Analytische Daten von III–XIV

Komplex	Ausbeute (%) <sup>a</sup>	Summenformel	Molmasse Gef. <sup>b</sup> (ber.)	Analysendaten (Gef. (ber.) (%))	
				C	H
III	75	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> MoO <sub>6</sub>	372 (370.17)	45.36 (45.43)	2.69 (2.72)
IV	54	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> MoO <sub>7</sub>	388 (386.17)	43.69 (43.54)	2.07 (2.61)
V	28	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> MoO <sub>6</sub>	372 (370.17)		
VI	26	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> MoO <sub>6</sub>	372 (370.17)	46.07 (45.43)	2.77 (2.72)
VII	70	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> MoO <sub>6</sub>	386 (384.19)	47.00 (46.89)	3.15 (3.15)
VIII	70	C <sub>25</sub> H <sub>32</sub> MoO <sub>6</sub>	526 (524.46)	57.42 (57.25)	5.87 (6.15)
IX	73	C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> MoO <sub>7</sub>	348 (346.10)	38.10 (38.17)	1.75 (1.75)
X	70	C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> MoO <sub>6</sub> S	364 (362.16)	36.32 (36.48)	1.53 (1.67)
XI	72	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> MoO <sub>6</sub> S	378 (376.19)	38.46 (38.31)	2.26 (2.14)
XII	42	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> MoNO <sub>6</sub>	361 (359.15)	40.24 (40.13)	2.44 <sup>c</sup> (2.53)
XIII	80	C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> MoO <sub>7</sub>	348 (346.10)	38.59 (38.17)	1.86 (1.75)
XIV	59	C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> MoO <sub>6</sub> S	364 (362.16)	36.38 (36.48)	1.59 (1.67)

<sup>a</sup> Bez. auf Mo(CO)<sub>6</sub>. <sup>b</sup> Massenspektrometrisch, bez. auf <sup>98</sup>Mo. <sup>c</sup> N: 3.95 (3.90).

*Pentacarbonyl[methoxy(2,6-dimethyl-phenyl)carben]molybdän (VII)*. Zu einer Lösung von 2.8 ml (21.0 mmol) 2-Brom-1,3-dimethyl-benzol in 40 ml Tetrahydrofuran werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  langsam 16 ml einer 1.6 molaren n-Butyllithiumlösung (25.6 mmol) zugegeben. Es wird noch 90 min bei dieser Temperatur gerührt; dann werden 4.5 g (17.0 mmol) Hexacarbonylmolybdän portionsweise zugegeben. Über Nacht läßt man das Reaktionsgemisch auf  $+10^{\circ}\text{C}$  kommen. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in wenig Methylenchlorid aufgenommen und bei  $-15^{\circ}\text{C}$  mit 4.4 g (29.7 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat versetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird bei  $-25^{\circ}\text{C}$  chromatographisch gereinigt. Es werden 4.6 g (12.0 mmol) VII in Form orange-gelber Kristalle erhalten.

*Pentacarbonyl[2,4,6-tri-t-butyl-phenyl(methoxy)carben]molybdän (VIII)*. Die Reaktion wird analog der Darstellung von VII durchgeführt. Ausgangsverbindungen: 3.3 g (12.5 mmol) Hexacarbonylmolybdän, 4.6 g (14.1 mmol) 2,4,6-Tri(t-butyl)brombenzol, 10.5 ml (15.8 mmol) 1.5 molare n-Butyllithiumlösung, 3.0 g (20.3 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat. Nach chromatographischer Reinigung (PE/Et<sub>2</sub>O: 20/1) bei  $-15^{\circ}\text{C}$  wird VIII als gelber Feststoff erhalten. Ausbeute: 4.6 g (8.8 mmol).

*Pentacarbonyl[2-furyl(methoxy)carben]molybdän (IX)*. Zu 1.1 ml (15 mmol) Furan, gelöst in 100 ml Diethylether, werden bei Raumtemperatur langsam 10 ml

einer 1.6 molaren n-Butyllithiumlösung zugetropft. Es wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt, anschließend 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Lösung wird langsam zu einer Suspension von 2.7 g (10.2 mmol) Hexacarbonylmolybdän in 100 ml Diethylether gegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt. Die weiteren Handhabungen werden analog der Synthese von III ausgeführt (Chromatographie:  $-10^{\circ}\text{C}$ , PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 4/1). Es werden 2.6 g (7.5 mmol) IX in Form dunkelroter Kristalle erhalten.

*Pentacarbonyl[methoxy(2-thienyl)carben]molybdän (X)*. 14 ml einer 1.6 molaren n-Butyllithiumlösung (22.4 mmol) werden mit 16 ml THF verdünnt. Bei  $0^{\circ}\text{C}$  werden innerhalb von 3 min 2.1 ml (26.4 mmol) Thiophen zugetropft, anschließend wird das Reaktionsgemisch 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird zu einer bei  $-10^{\circ}\text{C}$  vorliegenden Suspension von 4.6 g (17.4 mmol) Hexacarbonylmolybdän in 70 ml THF gegeben. Dann läßt man 1 h bei dieser Temperatur rühren. Die weiteren Reaktions- und Aufarbeitungsschritte werden analog der Darstellung von III durchgeführt (Chromatographie: PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 3/1). Nach Umkristallisation aus Pentan werden 4.4 g (12.1 mmol) dunkelrotes, kristallines X erhalten.

*Pentacarbonyl[methoxy-(2-(5-methylthienyl)carben]molybdän (XI)*. Die Reaktion wird analog der Darstellung von X durchgeführt. Das Produkt wird jedoch ausschließlich durch Umkristallisation aus Pentan gereinigt. Ausgangsverbindungen: 4.1 g (15.5 mmol) Molybdänhexacarbonyl, 2.2 ml (22.3 mmol) 2-Methylthiophen, 11.5 ml (18.4 mmol) 1.6 molare n-Butyllithiumlösung, 3.2 g (21.6 mmol) Trimethylxoniumtetrafluoroborat. Ausbeute: 4.2 g (11.2 mmol).

*Pentacarbonyl[methoxy(2-(N-methylpyrrol)carben]molybdän (XII)*. 9.5 ml (15.2 mmol) einer 1.6 molaren n-Butyllithiumlösung werden bei Raumtemperatur zunächst mit 40 ml Tetrahydrofuran versetzt; dann werden innerhalb von 1 min 2.6 ml (29.3 mmol) N-Methylpyrrol zugetropft. Nachdem die Reaktionslösung 30 min bei Raumtemperatur und 90 min bei  $35^{\circ}\text{C}$  gerührt wurde, wird sie langsam zu einer bei  $-15^{\circ}\text{C}$  vorliegenden Suspension von 2.65 g (10.0 mmol) Hexacarbonylmolybdän in 40 ml THF gegeben. Man läßt noch 5 min bei dieser Temperatur rühren. Die weiteren Handhabungen werden wie bei der Darstellung von III beschrieben durchgeführt. Nach der Chromatographie werden 1.5 g (4.2 mmol) XII als gelbes Pulver erhalten.

*Pentacarbonyl[3-furyl(methoxy)carben]molybdän (XIII)*. Zu einer Lösung von 0.76 ml (8.5 mmol) 3-Bromfuran in 13 ml THF werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  5.3 ml (8.5 mmol) einer 1.6 molaren n-Butyllithiumlösung gegeben. Bei dieser Temperatur wird noch 10 min gerührt; dann wird die Lösung zu einer bei derselben Temperatur vorliegenden Suspension von 2.2 g (8.3 mmol) Hexacarbonylmolybdän in 20 ml THF gegeben. Innerhalb von 1 h wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Methylierung und Reinigung werden wie für III beschrieben durchgeführt. Es werden 2.3 g (6.6 mmol) tiefrotes, kristallines XIII erhalten.

*Pentacarbonyl[methoxy(3-thienyl)carben]molybdän (XIV)*. Zu 9.2 ml (14.7 mmol) einer 1.6 molaren n-Butyllithiumlösung werden 9 ml THF hinzugefügt. Bei  $-60^{\circ}\text{C}$  werden 1.27 ml (13.6 mmol) 3-Bromthiophen innerhalb von 8 min zugetropft. Die Lösung wird bei  $-50^{\circ}\text{C}$  15 min gerührt und dann langsam zu einer bei  $-60^{\circ}\text{C}$  vorliegenden Suspension von 3.2 g (12.1 mmol) Hexacarbonylmolybdän in 40 ml THF gegeben. Innerhalb 1 h wird die Lösung auf  $0^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Alkylierung

und Reinigung des Produkts werden wie für VII beschrieben durchgeführt. 2.6 g (7.2 mmol) XIV werden als roter, kristalliner Feststoff erhalten.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260), dem Graduiertenkolleg "Metallorganische Chemie" und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 K.H. Dötz, T.O. Schäfer und K. Harms, *Synthesis*, 1992, (1992) 146.
- 2 Neuere Übersichten: (a) K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 573; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 587; (b) W.D. Wulff, in L. Liebeskind (Hrsg.), *Advances in Metal-Organic Chemistry*, Vol. 1, JAI Press, Greenwich, 1989; (c) K.H. Dötz, *New J. Chem.*, 14 (1990) 433.
- 3 K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 672; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 644.
- 4 Ausgewählte Beispiele: (a) K.H. Dötz, I. Pruskil und J. Mühlemeier, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1278; (b) A. Yamashita, A. Toy und T.A. Scahill, *J. Org. Chem.*, 54 (1989) 3625; (c) W.D. Wulff, J.S. McCallum und F.A. Kunng, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 7419; (d) D.L. Boger und I.C. Jacobson, *J. Org. Chem.*, 55 (1990) 1919.
- 5 K.H. Dötz und I. Pruskil, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 2059.
- 6 A. Yamashita, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 5915.
- 7 K.H. Dötz, H.-G. Erben und K. Harms, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 692.
- 8 K.H. Dötz, D. Grotjahn und K. Harms, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1425; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1384.
- 9 K.H. Dötz, T. Schäfer und K. Harms, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 188; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 176.
- 10 K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, U. Schubert und K. Weiß, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- 11 (a) K.H. Dötz und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1356; (b) E.O. Fischer und K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3966.
- 12 D.F. Harvey und M.F. Brown, *Tetrahedron Lett.*, 31 (1990) 2529.
- 13 D.F. Harvey und M.F. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 7806.
- 14 K.H. Dötz und H. Larbig, *J. Organomet. Chem.*, 405 (1991) C38.
- 15 C.P. Casey und M.C. Cesa, *Organometallics*, 1 (1982) 87.
- 16 E.O. Fischer und A. Maasböl, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445.
- 17 E.O. Fischer und C.G. Kreiter, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 780.
- 18 E.O. Fischer, C.G. Kreiter, H.J. Kollmeier, J. Müller und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 28 (1971) 237.