

JOM 23186

Darstellung und Struktur von 1-Metalla-2,3,4-triazolen des Molybdäns und Wolframs

Claudia M. Stegmair, Wolfgang Schütt, Waldtraud Ullrich, Paul Kiprof, J. Ostermeier und Fritz R. Kreißl

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

(Eingegangen den 5. August 1992)

Abstract

The reaction of cyclopentadienyl substituted carbyne complexes of molybdenum and tungsten $C_5H_5(CO)_{2-n}(PMe_3)_nM\equiv C-R$ ($M = Mo, W$; $R = C_6H_5, C_6H_4CH_3, CH_3, n = 0, 1$) (**1a–3c**) with azides N_3R' ($R' = CO_2CH_3, CH_2CO_2CH_3$) results in a [3 + 2]-cycloaddition to the electron-rich metal carbon triple bond, producing neutral 1-metalla-2,3,4-triazole complexes $C_5H_5(CO)_{2-n}(PMe_3)_nM=C(R)-N=N-NR'$ ($M = Mo, W$; $R = C_6H_5, C_6H_4CH_3, CH_3, n = 0, 1$) (**4a–7c**) in high yields. The new compounds were identified by X-ray structure analysis (**5b**), elemental analyses, NMR, IR and mass spectra.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von cyclopentadienyl-substituierten Carbinkomplexen von Molybdän und Wolfram $C_5H_5(CO)_{2-n}(PMe_3)_nM\equiv C-R$ ($M = Mo, W$; $R = C_6H_5, C_6H_4CH_3, CH_3, n = 0, 1$) (**1a–3c**) mit Aziden N_3R' ($R' = CO_2CH_3, CH_2CO_2CH_3$) führt zu einer [3 + 2]-Cycloaddition an die elektronenreiche Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung unter Ausbildung neutraler 1-Metalla-2,3,4-triazol-Verbindungen $C_5H_5(CO)_{2-n}(PMe_3)_nM=C(R)-N=N-NR'$ ($M = Mo, W$; $R = C_6H_5, C_6H_4CH_3, CH_3, n = 0, 1$) (**4a–7c**). Die neuen Verbindungen werden durch eine Röntgenstrukturuntersuchung bei (**5b**), elementaranalytisch sowie durch NMR-, IR- und Massenspektren charakterisiert.

1. Einleitung

Zur Darstellung von Triazolen [1,2] eignen sich [3 + 2]-Cycloadditionen substituierter Azide N_3R' an Kohlenstoff-Mehrfachbindungen im besonderen Maße. Durch eine thermisch oder photochemisch induzierte Eliminierung von Distickstoff gelingt darüber hinaus zusätzlich die Synthese von Aziridinen [3], wie Umsetzungen mit Azidoameisensäuremethylester [4,5] zeigen: Intermediär gebildetes Nitren wird hierbei unter Bildung des entsprechenden Aziridins abgefangen. Nachteilig erweist sich jedoch bei Alkinen die z. T. unzulänglich ausgeprägte Regiospezifität [3]. Hingegen verlaufen [3 + 2]-Cycloadditionen von Aziden mit reaktiven, heteroatomhaltigen Mehrfachbindungssystemen

wie Phosphaalkine [6–8], instabilen Sila-, Germa- und Stannaethenen [9–11] sowie Sila- und Germaininen [12] in der Regel regiospezifisch. Wir berichten nun über die Einbeziehung von Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindungssystemen in diese [3 + 2]-Cycloadditionen. Azidoameisen-[5] sowie Azidoessigsäuremethylester [17] lagern sich an die Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung in cyclopentadienyl-substituierten Carbinkomplexen von Molybdän und Wolfram [13–16] **1a–3c** [$C_5H_5(CO)LM\equiv C-R$ ($M = Mo, W$; $R = CH_3, C_6H_5, C_6H_4CH_3$; $L = CO, P(CH_3)_3$)] unter Ausbildung neuartiger 1-Metalla-2,3,4-triazole (**4a–7c**) an [18]. Die 1-Metalla-2,3,4-triazole **4a–7c** sowie die als Ausgangsverbindungen neu dargestellten Carbinkomplexe **1b–2b** werden IR-, 1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{31}P -NMR-, massenspektroskopisch und elementaranalytisch eindeutig charakterisiert. Im Falle von **5b** liefert eine

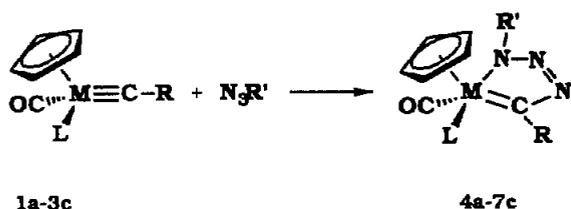
Correspondence to: Prof. Dr. F.R. Kreißl.

TABELLE 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe **4a–7c** (Relative Intensitäten, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten (Hz) in Klammern) **4a–5c** in CD_3NO_2 , **6a–7c** in CD_2Cl_2

	$\text{C}_6\text{H}_4,5$	C_5H_5	CO_2CH_3	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	CH_3	CH_2
4a	–	5.49 (5H, s)	4.02 (3H, s)	–	3.17 (3H, s)	–
4b	7.70 (5H, m)	5.69 (5H, s)	4.08 (3H, s)	–	–	–
4c	7.61 (4H, m)	5.67 (5H, s)	4.07 (3H, s)	–	2.42 (3H, s)	–
5a	–	5.23 (5H, d/1.0)	3.96 (3H, s)	1.30 (9H, d/9.3)	3.05 (3H, s)	–
5b	7.53 (5H, m)	5.42 (5H, d/1.5)	4.00 (3H, s)	1.29 (9H, d/9.8)	–	–
5c	7.51 (4H, m)	5.40 (5H, d/1.0)	4.00 (3H, s)	1.29 (9H, d/9.3)	2.39 (3H, s)	–
6a	–	5.44 (5H, s)	4.04 (3H, s)	–	3.28 (3H, s)	–
6b	7.55 (5H, m)	5.62 (5H, s)	4.09 (3H, s)	–	–	–
6c	7.54 (4H, m)	5.60 (5H, s)	4.08 (3H, s)	–	2.43 (3H, s)	–
7a	–	5.42 (5H, s)	3.75 (3H, s)	–	3.12 (3H, s)	5.56 (2H, br)
7b	7.53 (5H, m)	5.56 (5H, s)	3.79 (3H, s)	–	–	5.64 (2H, br)
7c	7.57 (4H, m)	5.54 (5H, s)	3.78 (3H, s)	–	2.41 (3H, s)	5.62 (2H, br)

TABELLE 2. $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **4a–7c** bei $25^\circ\text{C}/^*$ bei -60°C (Multiplizitäten und Kopplungskonstanten (Hz) in Klammern). **4a–5c** in CD_3NO_2 , **6a–7c** in CD_2Cl_2

	M=C	CO	CO_2	$\text{C}_6\text{H}_4,5$	C_5H_5	CO_2CH_3	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	CH_3	CH_2
4a	281.8	236.3	162.2	–	95.0	55.6	–	39.3	–
4b	272.3	235.9 228.7 227.6	162.5	152.3/130.7 130.3/129.5	95.6	55.7	–	–	–
4c	272.2	236.2 227.8	162.5	149.7/141.8 130.6/130.2	95.6	55.7	–	21.4	–
5a	272.8	248.4 (d, 19.1 Hz)	163.8 (d, 2.2)	–	93.9	55.0	19.8 (d, 27.1)	37.5	–
5b	264.8	249.8 (d, 19.1)	164.1 (d, 2.2)	153.7/129.8 129.0/128.7	94.4	55.0	19.5 (d, 27.9)	–	–
5c	265.1	248.1 (d, 19.3)	163.0 (d, 2.8 Hz)	149.8/138.1 128.9/128.7	93.0	54.5	19.6 (d, 27.6)	21.3	–
6a	264.1	–	162.0	–	92.0	55.3	–	39.8	–
6b	257.2	223.8	162.2	152.5/129.6 129.3/128.4	92.4	55.4	–	–	–
6b *	255.0	224.4 213.4	161.0	151.3/128.8 128.6/127.8	91.7	55.2	–	–	–
6c	257.3	–	162.2	140.1/129.9 129.2/129.1	92.5	55.4	–	21.4	–
7a	256.2	–	169.9	–	91.5	52.6	–	38.4	69.9
7b	250.5	224.0	169.8	151.2/129.4 129.1/128.4	91.9	52.6	–	–	69.9
7c	250.6	224.3	169.9	148.6/139.7 129.7/129.2	91.9	52.6	–	21.3	69.9
7c *	248.5	225.2 222.0	169.5	147.2/139.2 128.8/128.5	91.4	52.6	–	20.8	68.7



	Mo/CO	Mo/PMe ₃	W/CO	Me	Ph	Tol
≡C-R	1	2	3	a	b	c
CO ₂ Me	4	5	6			
CH ₂ CO ₂ Me			7			

Röntgenstrukturanalyse zusätzliche Informationen über die Bindungsverhältnisse im Komplex und insbesondere über die spektroskopisch nicht eindeutig abzuleitende Orientierung des Azidoesters im Additionsprodukt.

2. Spektroskopische Untersuchungen

Die Überbrückung der Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung in 1a-3c durch den Azidoester führt in den Infrarotlösungspektren (CH₂Cl₂) der 1-Metalla-2,3,4-triazole 4a-7c zu einer Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Strettschwingungen um ca. 30–50 cm⁻¹ nach höheren Wellenzahlen. Die Integrale der Carbonylbanden weisen ebenso wie das KBr-Spektrum von 7c auf eine gegenseitige *cis*-Anordnung beider Carbonylliganden hin. Der Alkoxy-carbonylsubstituent selbst zeigt im Bereich von 1705–1720 cm⁻¹ eine Strettschwingung mittlerer Intensität.

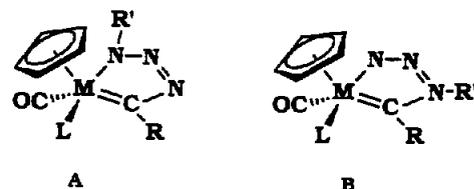
In den ¹H-NMR-Spektren (Tabelle 1) von 4a-7c bewirkt die Anlagerung des Azidoesters eine deutliche zusätzliche Entschirmung aller bereits in den Ausgangscarbinkomplexen vorhandener Protonen. Ferner findet sich ein neues Signal für die Estermethylgruppe, dessen chemische Verschiebung weder vom Liganden L, vom Metall M noch vom Substituenten R am ehemaligen Carbinkohlenstoffatom entscheidend beeinflusst wird.

Die Umwandlung des acyclischen Carbin- in einen cyclischen Carbenkohlenstoff äußert sich in den ¹³C-NMR-Spektren (Tabelle 2) der 1-Metalla-2,3,4-triazol-Komplexe (4a-7c) in einer deutlichen magnetischen Entschirmung des Carbenkohlenstoffatoms. Seine Lage stimmt mit $\delta = 250\text{--}280$ ppm sehr gut mit den Werten überein, welche für acyclische Aminocarbenkomplexe [19] (CO)₅M=C(OR')NR₂ gefunden werden. Die Carbonylliganden ergeben im Falle der Wolframverbin-

dungen bei -60°C in Übereinstimmung mit ihrer gegenseitigen *cis*-Anordnung am Zentralmetall zwei getrennte Signale im Bereich von $\delta = 210\text{--}226$ ppm, während bei Raumtemperatur nur ein (verbreitertes) Carbonylsignal auftritt. Die restlichen Resonanzen der aromatischen, der Ester- sowie der Methyl- und Methylen-Kohlenstoffatome erscheinen in den zu erwartenden Verschiebungsbereichen.

Bei der massenspektroskopischen Untersuchung gelingt mittels Elektronenstoßionisation oder Chemischer Ionisation (Isobutan) für alle 1-Metalla-2,3,4-triazol-Verbindungen 4a-7c sowie für die neu dargestellten Ausgangscarbinkomplexe 1b-2b der Nachweis des Molekülions [M]⁺ bzw. Pseudomolekülions [M + H]⁺.

Wenn auch spektroskopische und elementaranalytische Untersuchungen die [3 + 2]-Cycloaddition des Azidoesters an die Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung belegen, so erlauben sie nicht die eindeutige Festlegung der Position der Estergruppierung an der Triazabrücke. Die Entscheidung zwischen beiden in Betracht zu ziehenden Konstitutionsisomeren A und B (vergl. Lit. [7]) ermöglicht die an einem Einkristall von 5b durchgeführte Röntgenstrukturanalyse [20-23]. Die Lage- und Temperaturparameter, die wichtigsten Abstände und Winkel sowie ein ORTEP-Plot von 5b sind in der Tabelle 3 und in der Abb. 1 wiedergegeben.



Von besonderem Interesse sind die Bindungslängen und -winkel im Molybdän-Stickstoff-Kohlenstoff-Fünfring sowie die Stellung des Alkoxy-carbonylsubstituenten. Von beiden möglichen Konstitutionsiso-

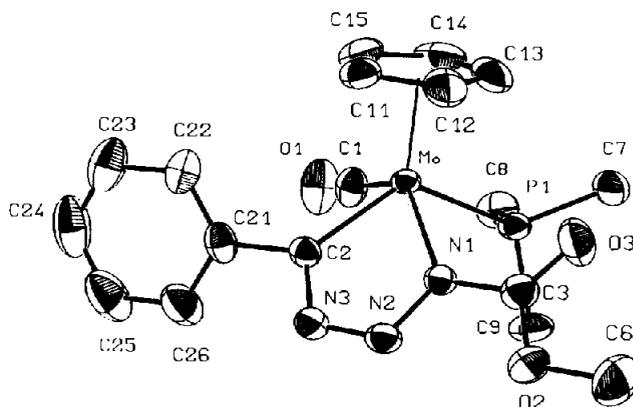


Abb 1. Struktur von 5b.

TABELLE 3. Die wichtigsten Abstände (pm) und Winkel (°) von **5b**

Mo–C(1)	194.6(4)	Mo–C(15)	229.3(4)
Mo–C(2)	207.9(3)	N(1)–N(2)	135.5(4)
Mo–N(1)	210.6(3)	N(2)–N(3)	128.8(4)
Mo–P(1)	250.8(1)	N(3)–C(2)	137.8(4)
Mo–C(11)	233.3(3)	N(1)–C(3)	140.4(4)
Mo–C(12)	236.8(4)	C(3)–O(2)	133.0(4)
Mo–C(13)	235.1(4)	C(3)–O(3)	120.8(4)
Mo–C(14)	228.1(4)	O(2)–C(6)	144.1(5)
C(1)–Mo–P(1)	82.6(1)	Mo–N(1)–C(3)	126.2(2)
C(1)–Mo–C(2)	74.3(1)	N(2)–N(1)–C(3)	112.2(2)
P(1)–Mo–N(1)	83.8(1)	N(3)–C(2)–C(21)	109.6(3)
C(2)–Mo–N(1)	70.7(1)	Mo–C(2)–C(21)	131.2(2)
Mo–N(1)–N(2)	121.0(2)	N(1)–C(3)–O(2)	114.4(3)
N(1)–N(2)–N(3)	112.8(2)	N(1)–C(3)–O(3)	122.6(3)
N(2)–N(3)–C(2)	116.1(3)	O(3)–C(3)–O(2)	123.0(3)
N(3)–C(2)–Mo	119.2(2)	C(3)–O(2)–C(6)	115.8(3)

meren A und B wird die Form A verwirklicht—eine Orientierung, wie sie u. a. auch bei der Reaktion von $P\equiv C-{}^tBu$ mit organischen Aziden N_3R gefunden wird [7]. Die Addition der Azidogruppe an die Molybdän-Kohlenstoff-Dreifachbindung führt zu einer Umwandlung des Carbin- in einen Carbenkohlenstoff mit einer Winkelsumme von 360° am C2-Carbenkohlenstoff und einem Metall-Kohlenstoff-Abstand von 207.9(3) pm. Dieser ist länger als die Molybdän-Kohlenstoff-Dreifachbindung in $\eta^5-C_5H_5(CO)_2Mo\equiv C-Tol$ [24] (Mo–C 181.8(5) pm) und liegt eindeutig im Bereich von $M=C_{carben}$ -Doppelbindungen [25]. Innerhalb des planaren Fünfringes stimmen die Bindungslängen von C2–N3 (137.8(4) pm), N3–N2 (128.8(4) pm) und N1–N2 (135.5(4) pm) gut mit den Werten überein, welche für organische 1,2,3-Triazole [26] gefunden werden. Die Ligandenanordnung am Molybdän in **5b** läßt sich als verzerrte quadratische Pyramide beschreiben, wobei der Cyclopentadienylligand nicht zentrosymmetrisch über dem Molybdänzentrum angeordnet vorliegt, sondern entsprechend den signifikant unterschiedlichen Abständen zwischen den Ringkohlenstoffatomen und dem Molybdän [Mo–C12 = 236.8(4) pm, Mo–C14 = 228.1(4) pm] ein leichte Kippung aufweist.

3. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in gereinigter (CuO-Katalysator der Fa. BASF, Molekularsieb) Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den gängigen Methoden sorgfältig getrocknet und anschließend unter Stickstoff über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt.

Infrarotspektren: Lösungsmittelfilme unter Verwen-

dung von CaF_2 -Küvetten, FT-Infrarot-Spektrometer der Fa. Perkin Elmer vom Typ FT 1600. Kernresonanzspektren: FT-NMR-Spektrometer vom Typ JEOL-JNM-GX 270 mit Kühleinrichtung (Meßfrequenzen: 1H -NMR: 270.27 MHz, ${}^{13}C$ -NMR: 67.94 MHz, ${}^{31}P$ -NMR: 109.37 MHz). Die Angabe der chemischen Verschiebungen erfolgte in ppm, bei den 1H -NMR-Spektren relativ zum Restsignal des deuterierten Lösungsmittels ($CD_2HNO_2 = 4.33$ ppm, $CDHCl_2 = 5.32$ ppm). Bei den ${}^{13}C$ -NMR-Spektren diente das Lösungsmittel als interner ($CD_2Cl_2 = 53.8$ ppm, $CD_3NO_2 = 62.8$ ppm), bei den ${}^{31}P$ -NMR-Spektren 85 %ige Phosphorsäure als externer Standard. Massenspektren: Varian MAT 311 A bzw. Finnigan MAT90. Die elementaranalytischen Bestimmungen erfolgten am mikroanalytischen Labor des Anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Universität München.

3.1. Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(phenylcarbin)molybdän (**1b**)

6.00 g (15.91 mmol) *trans*-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)molybdän werden bei $-78^\circ C$ in 150 ml Diethylether suspendiert und unter Rühren bei $-30^\circ C$ mit 2.00 g (22.70 mmol) Natriumcyclopentadienyl versetzt. Nach 3 bis 4 h ist die Gasentwicklung (CO) beendet. Das sich abscheidende Rohprodukt wird durch Filtration über eine kurze Kieselgelschicht bei $-60^\circ C$ vorgereinigt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bei $-20^\circ C$ am Hochvakuum wird der Rückstand bei $-40^\circ C$ über Kieselgel chromatographiert. Ausb.: 1.71 g (35% bez. $Br(CO)_4Mo\equiv R$). IR: $\nu(CO)$ (CH_2Cl_2): 1922vs, 1996vs, cm^{-1} . 1H -NMR (CD_2Cl_2 , $-50^\circ C$): $\delta(C_6H_5) = 7.34$ (5, s), $\delta(C_5H_5) = 5.64$ (5, s). ${}^{13}C$ -NMR (CD_2Cl_2 , $-50^\circ C$): $\delta(Mo\equiv C) = 309.4$, $\delta(CO) = 229.5$, $\delta(C_6H_5) = 146.1$, 129.4, 129.1, 128.0, $\delta(C_5H_5) = 93.1$. Gef.: C, 55.09; H, 3.39; Mo, 31.45. $C_{14}H_{10}MoO_2$ (306.2) ber.: C, 54.92; H, 3.29; Mo, 31.33%. Molmasse EI 308 $[M]^+$ (MS, bez. auf ${}^{98}Mo$).

3.2. Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(methylcarbin)(trimethylphosphin)-molybdän (**2a**)

2.50 g (10.24 mmol) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(methylcarbin)molybdän (**1a**) werden bei $-40^\circ C$ in Pentan suspendiert und unter Rühren mit 1.5 ml (14.70 mmol) Trimethylphosphin versetzt. Nach 15 min wird der Ansatz aus dem Kühlbad genommen und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Man rührt 24 Stunden, filtriert vom ausgefallenen gelben Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^1 -methylketenyl)(trimethylphosphin)molybdän-Komplex ab und entfernt das Lösungsmittel sowie überschüssiges Phosphin am Hochvakuum. Die Reinigung des in Pentan aufgenommenen öligen Rohproduktes erfolgt durch Fil-

tration über eine mit silanisierendem Kieselgel beschickte Fritte. Trocknen am Hochvakuum liefert gelbe Kristalle. Ausb.: 1.65 g (55% bez auf **1a**). IR: $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 1871vs, cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.33$ (s), $\delta(\text{CH}_3) = 2.13$ (d, $^4J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 4.4$ Hz), $\delta(\text{PMe}_3) = 1.50$ (d, $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 8.8$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta(\text{Mo}\equiv\text{C}) = 305.8$ (d, $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 20.6$ Hz), $\delta(\text{CO}) = 249.5$ (d, $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 13.2$ Hz), $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 91.9$, $\delta(\text{CH}_3) = 36.5$, $\delta(\text{PMe}_3) = 24.3$ (d, $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 28.6$ Hz). $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta(\text{PMe}_3) = 21.20$. Gef.: C, 48.45; H, 6.52; Mo, 31.10. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{MoOP}(292.2) \times 0.35\text{C}_5\text{H}_{12}$ ber.: C, 48.24; H, 6.73; Mo, 30.22%. Molmasse CI 294 $[\text{M}]^+$ (MS, bez. auf ^{98}Mo).

3.3. Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(phenylcarbin)(trimethylphosphin)-molybdän (**2b**)

Wie unter 3.2 beschrieben werden 4.00 g (13.06 mmol) Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)(phenylcarbin)molybdän (**1b**) mit 2 ml (19.6 mmol) Trimethylphosphin umgesetzt. Nach der Reinigung und der Trocknung am Hochvakuum erhält man **2b** als orangefarbenes Pulver. Ausb.: 2.78 g (60% bez. auf **1b**). IR $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 1879vs, cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7.25$ (s), $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.47$ (s), $^3J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 1.0$ Hz), $\delta(\text{PMe}_3) = 1.53$ (d, $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 8.8$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta(\text{Mo}\equiv\text{C}) = 294.1$ (d, $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 20.5$ Hz), $\delta(\text{CO}) = 248.7$ (d, $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 13.2$ Hz), $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 148.2, 128.1, 128.0, 126.6$, $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 91.9$, $\delta(\text{PMe}_3) = 24.3$ (d, $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 28.6$ Hz). $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta(\text{PMe}_3) = 20.76$. Gef.: C, 54.50; H, 5.59; Mo, 26.21. $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{MoOP}(354.2)$ ber.: C, 54.25; H, 5.41; Mo, 27.08%. Molmasse CI 356 $[\text{M}]^+$ (MS, bez. auf ^{98}Mo).

3.4. 1-Dicarboxyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2-methoxycarbonyl-5-methyl-1-molybda-2,3,4-triaza-cyclopenta-3,5-dien (**4a**)

Eine Lösung von 0.49 g (2.00 mmol) Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)(methylcarbin)molybdän (**1a**) in 50 ml Pentan wird bei -40°C mit 0.20 g (2.00 mmol) Azidoameisensäuremethylester versetzt und unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich ein roter Feststoff abzuschleiden beginnt. Nach ca. acht Stunden läßt man das ausgefallene Produkt absitzen, dekantiert die überstehende klare Lösung ab und wäscht den Niederschlag mehrmals mit je 10 ml Pentan. Trocknen am Hochvakuum ergibt **4a** als intensiv rotes Pulver. Ausb.: 0.68 g (99% bez. auf **1a**). IR $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2025vs, 1952s, 1742sh, 1725w, cm^{-1} . Gef.: C, 38.45; H, 3.23; N, 12.54; Mo, 27.59. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{MoN}_3\text{O}_4$ (345.2) ber.: C, 38.28; H, 3.21; N, 12.17; Mo, 27.79%. Molmasse CI 348 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (MS, bez. auf ^{98}Mo).

3.5. 1-Dicarboxyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2-methoxycarbonyl-5-phenyl-1-molybda-2,3,4-triaza-cyclopenta-3,5-dien (**4b**)

Analog zu **4a** werden bei -40°C 0.90 g (2.94 mmol) Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)(phenylcarbin)molybdän (**1b**) in 50 ml Pentan und 0.30 g (2.94 mmol) Azidoameisensäuremethylester zur Reaktion gebracht. Nach analoger Aufarbeitung fällt **4b** als intensiv rotes Pulver an. Ausb.: 1.17 g (98% bez. auf **1b**). IR $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2027vs, 1963s, 1742sh, 1725w, cm^{-1} . Gef.: C, 47.97; H, 3.41; N, 10.40; Mo, 23.23. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{MoN}_3\text{O}_4$ (407.2) ber.: C, 47.19; H, 3.22; N, 10.32; Mo, 23.56%. Molmasse CI 410 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (MS, bez. auf ^{98}Mo).

3.6. 1-Dicarboxyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2-methoxycarbonyl-5-(4-methylphenyl)-1-molybda-2,3,4-triaza-cyclopenta-3,5-dien (**4c**)

Wie bei 4. werden bei -40°C 0.80 g (2.50 mmol) Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)(4-methyl-phenylcarbin)molybdän (**1c**) in 50 ml Pentan mit 0.25 g (2.50 mmol) Azidoameisensäuremethylester umgesetzt. Nach analoger Aufarbeitung erhält man **4c** in Form eines intensiv roten Pulvers. Ausb.: 0.92 g (98% bez. auf **1c**). IR $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2024vs, 1958s, 1740sh, 1723w, cm^{-1} . Gef.: C, 48.26; H, 3.64; N, 10.11; Mo, 2.64. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{MoN}_3\text{O}_4$ (421.3) ber.: C, 48.47; H, 3.59; N, 9.97; Mo, 22.77%. Molmasse CI 423 $[\text{M}]^+$ (MS, bez. auf ^{98}Mo).

3.7. 1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2-methoxycarbonyl-5-methyl-1-trimethylphosphin-1-molybda-2,3,4-triaza-cyclopenta-3,5-dien (**5a**)

Analog zu **4a** läßt man 0.78 g (0.67 mmol) Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(methylcarbin)(trimethylphosphin)molybdän (**2a**) in 50 ml Pentan bei -40°C mit 0.27 g (2.67 mmol) Azidoameisensäuremethylester reagieren. Nach mehrmaligem Waschen mit Pentan und anschließendem Trocknen am Hochvakuum erhält man **5a** als intensiv grünes Pulver. Ausb.: 1.03 g (89% bez. auf **2a**). IR $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 1895vs, 1716m, cm^{-1} . $^{13}\text{P-NMR}$ (CD_3NO_2): 3.93 ppm. Gef.: C, 39.58; H, 5.20; N, 10.55; Mo, 24.57. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{MoN}_3\text{O}_3\text{P}$ (393.2) ber.: C, 39.71; H, 5.13; N, 10.69; Mo, 24.40%. Molmasse CI 396 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (MS, bez. auf ^{98}Mo).

3.8. 1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2-methoxycarbonyl-5-phenyl-1-trimethylphosphin-1-molybda-2,3,4-triaza-cyclopenta-3,5-dien (**5b**)

Zu einer Lösung von 0.65 g (1.83 mmol) Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(phenylcarbin)(trimethylphosphin)molybdän (**2b**) in 50 ml Pentan gibt man bei -40°C 0.18 g (1.83 mmol) Azidoameisensäuremethylester. Anschließend wird der Ansatz langsam auf Raumtemperatur erwärmt und analog 3.7 aufgear-

beitet. **5b** fällt als intensiv grünes Pulver an. Ausb.: 0.81 g (97% bez. auf **2b**). IR $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 1916vs, 1716m, cm^{-1} . ^{13}P -NMR (CD_3NO_2): 6.28 ppm. Gef.: C, 47.07; H, 4.90; N, 8.58; Mo, 21.60. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{MoN}_3\text{O}_3\text{P}$ (455.3) ber.: C, 47.48; H, 4.87; N, 9.23; Mo, 21.07%. Molmasse CI 457 $[\text{M}]^+$ (MS, bez. auf ^{98}Mo).

3.9. 1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2-methoxy-carbonyl-5-(4-methyl-phenyl)-1-trimethylphosphin-1-molybda-2,3,4-triaza-cyclopenta-3,5-dien (**5c**)

Entsprechend **4a** wird eine Lösung von 0.74 g (2.01 mmol) Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(4-methyl-phenyl-carbin)(trimethylphosphin)molybdän (**2c**) in 50 ml Pentan bei -40°C mit 0.20 g (2.01 mmol) Azidoameisensäuremethylester versetzt. Nach analoger Aufarbeitung liegt **5c** als intensiv grünes Pulver vor. Ausb.: 0.92 g (98% bez. auf **2c**). IR $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 1911vs, 1713m, cm^{-1} . ^{13}P -NMR (CD_3NO_2): 6.37 ppm. Gef.: C, 47.86; H, 5.10; N, 8.68; Mo, 20.45. $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{MoN}_3\text{O}_3\text{P}$ (469.3) ber.: C, 48.62; H, 5.15; N, 8.95; Mo, 20.44%. Molmasse CI 472 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (MS, bez. auf ^{98}Mo).

3.10. 1-Dicarbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2-methoxy-carbonyl-5-methyl-1-wolframa-2,3,4-triaza-cyclopenta-3,5-dien (**6a**)

Bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 0.30 g (0.90 mmol) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(methyl-carbin)wolfram (**3a**) in 40 ml Pentan unter Rühren mit 0.15 g (1.48 mmol) Azidoameisensäuremethylester versetzt. Nach wenigen Minuten beginnt ein roter Niederschlag auszufallen. 20 Stunden später dekantiert man die überstehende, fast farblose Lösung ab und entfernt das restliche Lösungsmittel am Hochvakuum. Dann wird das Rohprodukt in 2 ml Dichlormethan gelöst, auf silanisierter Kieselgel aufgezogen und durch Säulenchromatographie (mit Leitungswasser gekühlt) gereinigt. Die orangefarbenen Verunreinigungen laufen mit Dichlormethan/Pentan voraus, anschließend wird mit Dichlormethan/Diethylether (1:1) eine dunkelrote Zone eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels, Umkristallisieren aus Dichlormethan/Diethylether/Pentan und Trocknen am Hochvakuum erhält man **6a** als dunkelrotes Pulver. Ausb.: 0.27 g (70% bez. auf **3a**). IR $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2017vs, 1942s, 1724m, cm^{-1} . Gef.: C, 30.53; H, 2.70; N, 9.26. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4\text{W}$ (433.1) ber.: C, 30.51; H, 2.56; N, 9.70%. Molmasse CI 433 $[\text{M}]^+$ (MS, bez. auf ^{184}W).

3.11. 1-Dicarbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2-methoxy-carbonyl-5-phenyl-1-wolframa-2,3,4-triaza-cyclopenta-3,5-dien (**6b**)

Entsprechend 3.10 werden bei Raumtemperatur 0.40 g (1.02 mmol) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(phenyl-

carbin)wolfram (**3b**) in 30 ml Pentan aufgenommen und mit 0.20 g (1.98 mmol) Azidoameisensäuremethylester versetzt. Nach analoger Aufarbeitung fällt **6b** als dunkelrotes Pulver an. Ausb.: 0.35 g (70% bez. auf **3b**). IR $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2020vs, 1953s, 1721m, cm^{-1} . Gef.: C, 38.01; H, 2.59; N, 8.16; Cl, 1.40. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4\text{W}$ (495.1) $\times 0.1 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ ber.: C, 38.39; H, 2.64; N, 8.34; Cl, 1.41%. Molmasse CI 496 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (MS, bez. auf ^{184}W).

3.12. 1-Dicarbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2-methoxy-carbonyl-5-(4-methylphenyl)-1-wolframa-2,3,4-triaza-cyclopenta-3,5-dien (**6c**)

Wie unter 3.10 beschrieben werden bei Raumtemperatur 0.30 g (0.74 mmol) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(4-methylphenylcarbin)wolfram (**3c**) in 30 ml Pentan aufgenommen und mit 0.15 g (1.48 mmol) Azidoameisensäuremethylester versetzt. Nach analoger Aufarbeitung fällt **6c** als dunkelrotes Pulver an. Ausb.: 0.30 g (80% bez. auf **3c**). IR $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2018vs, 1950s, 1721m, cm^{-1} . Gef.: C, 39.63; H, 2.97; N, 8.41. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4\text{W}$ (509.2) ber.: C, 40.10; H, 2.97; N, 8.25%. Molmasse EI 509 $[\text{M}]^+$ (MS, bez. auf ^{184}W).

3.13. 2-Methoxyacetyl-1-dicarbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-5-methyl-1-wolframa-2,3,4-triaza-cyclopenta-3,5-dien (**7a**)

Entsprechend 3.10 bringt man 0.50 g (1.50 mmol) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(methylcarbin)wolfram (**3a**) gelöst in 40 ml Pentan mit 0.23 g (2.00 mmol) Azidoessigsäuremethylester bei Raumtemperatur zur Reaktion und arbeitet den Ansatz nach 48 Stunden analog auf. Man erhält **7a** als orangerotes Pulver. Ausb.: 0.57 g (85% bez. auf **3a**). IR $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 1992vs, 1922s, 1754m, cm^{-1} . Gef.: C, 31.69; H, 2.97; N, 9.21. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4\text{W}$ (447.1) ber.: C, 32.24; H, 2.93; N, 9.40%. Molmasse CI 448 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (MS, bez. auf ^{184}W).

3.14. 2-Methoxyacetyl-1-dicarbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-5-phenyl-1-wolframa-2,3,4-triaza-cyclopenta-3,5-dien (**7b**)

Wie unter 3.10 beschrieben bringt man 0.47 g (1.20 mmol) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(phenylcarbin)wolfram (**3b**) gelöst in 40 ml Pentan mit 0.20 g (1.74 mmol) Azidoessigsäuremethylester bei Raumtemperatur zur Reaktion und arbeitet den Ansatz nach 48 Stunden analog auf. Man erhält **7b** als orangerotes Pulver. Ausb.: 0.55 g (90% bez. auf **1b**). IR $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 1995vs, 1930s, 1750m, cm^{-1} . Gef.: C, 40.31; H, 3.13; N, 8.47. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4\text{W}$ (509.2) ber.: C, 40.10; H, 2.97; N, 8.25%. Molmasse CI 510 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (MS, bez. auf ^{184}W).

3.15. 2-Methoxyacetyl-1-dicarbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-5-(4-methylphenyl)-1-wolframa-2,3,4-triaza-cyclopenta-3,5-dien (7c)

Entsprechend 3.10 bringt man 0.41 g (1.00 mmol) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(4-methyl-phenylcarbin)wolfram (3c) gelöst in 40 ml Pentan mit 0.20 g (1.74 mmol) Azidoessigsäuremethylester bei Raumtemperatur zur Reaktion und arbeitet den Ansatz nach 48 Stunden analog auf. Man erhält 7c als leuchtend orangerote Kristalle. Ausb.: 0.44 g (85% bez. auf 3a). IR- ν (CO) (CH_2Cl_2): 1993vs, 1923s, 1738m, cm^{-1} ; (KBr): 1996vs, 1907vs, 1722s, cm^{-1} . Schmelzpunkt der Kristalle an Luft: 189°C. Gef.: C, 41.34; H, 3.29; N, 8.26. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4\text{W}$ (523.2) ber.: C, 41.32; H, 3.27; N, 8.03%. Molmasse $\text{CI } 524 [\text{M} + \text{H}]^+$ (MS, bez. auf ^{184}W).

Dank

Wir danken Frau I. Liß und Herrn M. Barth für die Durchführung der Elementaranalysen, Frau R. Dumitrescu und Frau I. Werner für die Aufnahmen der Massenspektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- J. Bastide und O. Henri-Rousseau, in S. Patai (Hrsg.), *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond*, John Wiley, New York, 1978, S. 447.
- R. Huisgen, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 604.
- I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley, London, 1976.
- A. Hassner (Hrsg.), *Heterocyclic Chemistry*, John Wiley, New York, 1983, Band 42/1.
- A. Bertho, *J. Prakt. Chem.*, 116 (1925) 101.
- E. P. O. Fuchs, M. Hermesdorf, W. Schnurr, W. Rösch, H. Heydt, M. Regitz und P. Binger, *J. Organomet. Chem.*, 338 (1988) 329.
- W. Rösch und M. Regitz; *Angew. Chem.*, 96 (1984) 898; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 900.
- Y. Y. C. Yeung Lam Ko, R. Carrié, A. Muench und G. Becker; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1634.
- N. Wiberg und S.-K. Vasisht, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 105.
- N. Wiberg und C.-K. Kim, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 2980.
- N. Wiberg, G. Preiner und O. Schieda, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3518.
- N. Wiberg, G. Preiner, P. Karampatses, C.-K. Kim und K. Schurz, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1357.
- E. O. Fischer, T. L. Lindner und F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) C27.
- F. R. Kreißl, W. Uedelhoven und D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.*, 334 (1988) C27.
- H. Fischer, in H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, R. R. Schrock, U. Schubert und K. Weiss (Hrsg.), *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim, 1988, S. 1.
- C. Stegmair; *Dissertation*, Technische Universität München, 1992.
- E. Muller (Hrsg.), *Methoden der organischen Chemie*, Houben-Weyl, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, 4. Auflage, Band 10/3, S. 796.
- C. G. Kreiter und V. Formacek, *Angew. Chem.*, 4 (1972) 155; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 142.
- C. M. Stegmair, W. Ullrich, W. Schütt, P. Kiprof, J. Ostermeier und F. R. Kreißl; *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- Grüne Nadeln aus Nitromethan. Systematische Auslöschungen: $h0l$ ($l = 2n + 1$), $0k0$ ($k = 2n + 1$); Raumgruppe $P2_1/c$ (Int. Tab. Nr. 14); Gitterkonstanten aus einer least-squares-Verfeinerung von 15 Reflexen bei hohen Beugungswinkeln: $a = 111.4(1)$, $b = 1615.0(2)$, $c = 1443.4(2)$ pm, $\beta = 110.59(1)^\circ$; $V = 2429.10^6$ pm 3 ; Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{MoPO}_3\text{N}_3 \cdot 1.5\text{CH}_3\text{NO}_2$ (546.8 a.m.u.), $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.49$ g cm $^{-3}$; $F(000) = 1120$; Gerät: Syntex P2 $_1$, Mo K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm), Graphitmonochromator: $T = -50 \pm 3^\circ\text{C}$; Meßbereich: $1.0^\circ < \theta < 25^\circ$; ω -scan; Scangeschwindigkeit 0.8–29.3°/min; 4599 gemessene Reflexe ($\pm h$, $+k$, $+l$); empirische Absorptionskorrektur (9 Reflexe), $\mu = 6.3$ cm $^{-1}$; Strukturlösung: Pattersonmethode, Differenzfouriertechnik; 4241 unabhängige Reflexe, davon 4241 mit $I > 0.0 \sigma(I)$ zur Verfeinerung benutzt; 467 Parameter full-matrix least squares verfeinert; $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o| = 0.045$; $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w F_o^2]^{1/2} = 0.041$ ($w = 1/\sigma^2|F_o|$); Shift/err < 0.01 im letzten Verfeinerungszyklus; $e_0/A^2 = +0.75$, -0.61 ; Wasserstofflagen in idealer Geometrie berechnet ($d(\text{C}-\text{H}) = 95$ pm) und alle außer am Nitromethan frei verfeinert, anomale Dispersion berücksichtigt.
- Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information, mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56401, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- R. E. Schmidt, M. Birkhan, W. Massa, P. Kiprof und E. Herdtweck, *STRUX-III Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten*, Universität Marburg, 1980, und Technische Universität München, 1985/89.
- G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, 1978.
- G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Universität Göttingen, 1986.
- W. Uedelhoven, *Dissertation*, Technische Universität München, 1979.
- U. Schubert, in K. D. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, U. Schubert und K. Weiss (Hrsg.), *Transition Metal Carbene Complexes*, VCH, Weinheim, 1983, S. 73.
- K. T. Potts (Hrsg.), *Heterocyclic Chemistry*, Pergamon, Oxford, 1984, Band 5.