

Reaktionen von Komplexliganden, LI^[1]

Synthese und Reaktionen stabiler (Carben)tetracarbonyl-Chelatkomplexe des Molybdäns

Karl Heinz Dötz*, Harald Larbig und Klaus Harms

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

Eingegangen am 20. Februar 1992

Key Words: Molybdenum complexes / Chelate complexes / Carbene ligands**Reactions of Complex Ligands, LI^[1]. – Synthesis and Reactions of Stable (Carbene)tetracarbonyl Chelate Complexes of Molybdenum**

The stable (carbene-C,O, -C,N, and -C,S)tetracarbonyl chelate complexes of molybdenum **2b–2c** have been obtained by mild decarbonylation of their corresponding pentacarbonyl precursors **1b–1c**. The chelate complexes have been characterized by elemental analyses and spectroscopic data. In addition, the structure of C,N chelate **2c** has been confirmed by X-ray analysis. In contrast to its C,N and C,S analogues, the

C,O chelate complex **2a** undergoes ring opening at temperatures as low as -40°C upon addition of triphenylphosphane. At 20°C the phosphane-substituted chelate complex **4a** is obtained. C,N and C,S chelate complexes require higher temperatures for the reaction to give similar *fac*-tricarbonyl complexes **4b–4c**.

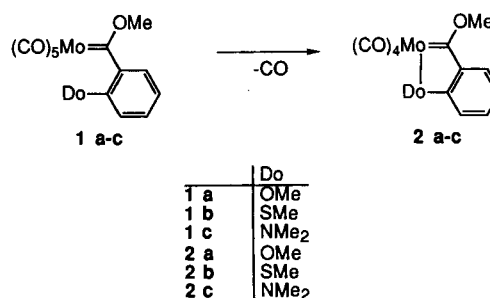
Carben-Komplexe sind in den vergangenen 25 Jahren zu vielseitigen Reagentien für Transformationen organischer Verbindungen entwickelt worden^[2]. Carbenchrom-Komplexe wurden in großer Zahl dargestellt, ihr Reaktionsverhalten – insbesondere gegenüber Alkenen – ist eingehend studiert worden. Von besonderem Interesse ist dabei der regiospezifische Aufbau von Hydrochinon-Derivaten, ausgehend von Aryl-substituierten (Alkoxy)carben-Komplexen unter Einbau eines Alkins und eines Carbonyl-Liganden.

Carbenmolybdän-Komplexe haben hingegen bisher kaum Beachtung gefunden. Sie wurden zur Cyclopropanierung von Alkenen herangezogen^[3–6]; über die Möglichkeit der Cocyclisierung von Alkenen mit Carben- und CO-Liganden an einem Molybdän-Templat ist jedoch erst kürzlich berichtet worden^[7]. Darüber hinaus sind nur vereinzelt (Alkoxy)carbenmolybdän-Komplexe beschrieben worden^[8], was auf die Thermolabilität dieser Verbindungsklasse zurückzuführen^[9] ist. Primärer Zerfallsschritt ist dabei wahrscheinlich die Abspaltung eines CO-Liganden. Daher sollte der Austausch eines Carbonyl-Liganden durch eine Ligandenfunktion mit größerem σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis zu einer verstärkten Metall–CO-Rückbindung und infolgedessen einer gesteigerten Thermostabilität der Verbindungen führen^[10,11]. Wir berichten im folgenden über Darstellung und Reaktionen stabiler (Carben)tetracarbonyl-Chelatkomplexe von Molybdän.

Synthese von Tetracarbonyl-Chelatkomplexen des Molybdäns

Ausgehend von Pentacarbonyl[*methoxy*(2-*methoxyphenyl*)carben]molybdän (**1a**) läßt sich die Chelatverbindung **2a** durch schonende Decarbonylierung darstellen^[11] (Schema 1).

Schema 1



Wir untersuchten nun, wie sich der Ersatz der Sauerstoff-Donorfunktion in **2a** durch Schwefel- und Stickstoff-haltige Gruppen auswirkt. Die Donorfunktion des Chelatrings muß bereits beim Aufbau des Carben-Liganden eingeführt werden. Die Synthesen der Pentacarbonyl-Komplexe **1b–c** erfolgen nach der klassischen Fischer-Route. Da die Verbindungen thermolabil sind, müssen alle Handhabungen bei Temperaturen von -30°C oder tiefer durchgeführt werden. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel fallen orangefarbene, mikrokristalline Pulver an.

Aus diesen Pentacarbonyl-Komplexen läßt sich unter sehr milden Bedingungen ein Äquiv. CO eliminieren: Während **1b** innerhalb von 90 Minuten in siedendem Dichlormethan vollständig zu **2b** reagiert, setzt sich **1c** binnen einer Stunde schon bei Raumtemperatur zum Chelatkomplex **2c** um. Es werden braune, metallisch glänzende Feststoffe erhalten, die problemlos handhabbar sind: Selbst nach mehrtägiger La-

gerung bei Raumtemperatur an Luft ist keine Zersetzung feststellbar.

Festkörperstruktur von 2c

Zur Untersuchung der Molekülstruktur derartiger Chelat-Komplexe wurde ein geeigneter Kristall der Verbindung 2c der Röntgenstrukturanalyse unterworfen (Abb. 1).

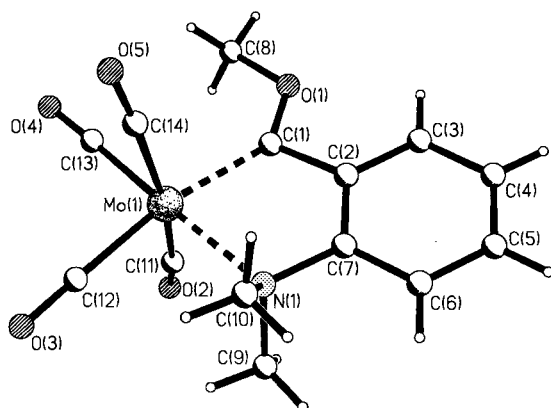


Abb. 1. Kristallstruktur des Chelatkomplexes 2c; Bindungslängen [pm]: Mo(1)–C(1) 212.1(4), Mo(1)–C(11) 203.7(5), Mo(1)–C(12) 200.5(5), Mo(1)–C(13) 196.4(4), Mo(1)–C(14) 205.1(5), Mo(1)–N(1) 238.4(4), C(1)–C(2) 150.3(5), C(2)–C(7) 138.9(6), N(1)–C(7) 145.7(5); Bindungswinkel [°]: N(1)–Mo(1)–C(1) 76.3(1), N(1)–Mo(1)–C(11) 96.2(2), N(1)–Mo(1)–C(14) 96.3(2), C(11)–Mo(1)–C(14) 167.5(2); Torsionswinkel [°]: C(1)–Mo(1)–N(1)–C(7) 1.6(3), C(2)–C(1)–Mo(1)–N(1) –2.4(3)

Die Ausbildung des fünfgliedrigen Metallacyclus erzwingt für das Zentralatom eine erhebliche Abweichung von der idealen Oktaedersymmetrie. Der N–Mo–C_{Carben}-Winkel ist mit 76.3° deutlich verkleinert und fast identisch mit dem entsprechenden O–Cr–C_{Carben}-Winkel in Tetracarbonyl[methoxy(2-methoxyphenyl)carben-C,O]chrom^[12]. Die Amino-Gruppe ist nahezu ideal tetraedrisch konfiguriert. Die Mo–N-Bindung ist mit 238.4 pm deutlich länger als in fac-[(CO)₃Mo(dien)]^[13] (dien: Diethylentriamin).

Die beiden senkrecht auf der Ebene des Metallacyclus stehenden CO-Gruppen sind von dem Chelatliganden weggebogen. Die Mo–C13-Bindung ist mit 196.4 pm deutlich gegenüber den anderen Mo–CO-Bindungen verkürzt, was einen signifikanten *trans*-Effekt – verursacht durch die Stickstoff-Chelatfunktion – anzeigt.

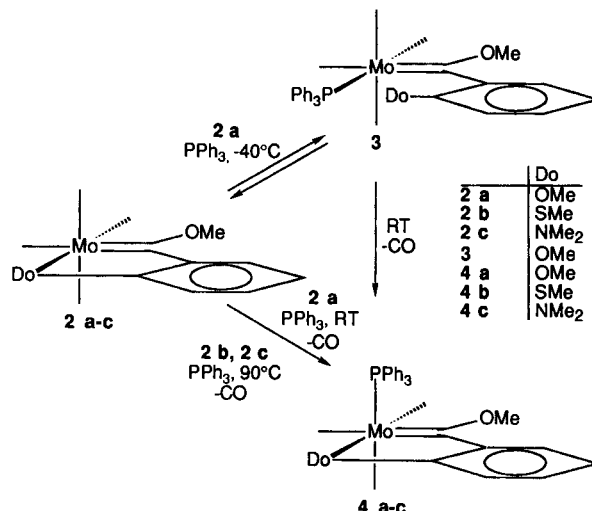
Der anellierte Aromat und der Metallacyclus sind annähernd planar. Im Kristall liegt bezüglich der C_{Carben}–O-Bindung das (*Z*)-Isomer vor. Der Mo–C_{Carben}-Bindungsabstand ist mit 212.1 pm ca. 7 pm kürzer als der in Pentacarbonyl[ethoxy(*p*-tolyl)carben]molybdän^[14].

Reaktionen der Carben-Chelatkomplexe 2a–c mit Triphenylphosphan

Der *o*-Anisyl-Chelatkomplex 2a reagiert bereits bei –40°C mit Triphenylphosphan unter Öffnung des Chelatrings zu 3 (Schema 2); die Reaktion ist begleitet von einem Farbwechsel von Tiefbraun nach Rot. Der Carben(phosphan)-Komplex 3 ist extrem thermolabil und bildet bereits

unterhalb 0°C unter Abspaltung des Phosphan-Liganden den Chelatkomplex 2a zurück. Dieser reagiert bei 25°C mit einem Überschuß Phosphan zum tiefbraunen (Carben)tricarbonyl(phosphan)-Komplex 4a (Schema 2).

Schema 2



Mo–: Mo–CO; RT: Raumtemp.

Wird während der Reaktion die Lösung dünnstschichtchromatographisch untersucht, kann neben den Edukten und dem Produkt noch eine rote Zone beobachtet werden, die 3 zuzuschreiben ist. Offensichtlich wird im ersten Reaktionsschritt PPh₃ reversibel unter Öffnung des Chelatrings an das Metallzentrum addiert, und in einem zweiten, irreversiblen Schritt wird dann ein CO-Ligand substituiert.

Die C,S- und C,N-Chelatkomplexe 2b und 2c reagieren mit Triphenylphosphan bei tiefen Temperaturen nicht unter Öffnung des Chelatrings. Erst bei 90°C wird eine Reaktion beobachtet, die zu den *fac*-Tricarbonyl-Komplexen 4b und 4c führt. Die Tricarbonyl-Komplexe 4a–4c fallen als dunkelbraune, metallisch glänzende Feststoffe an und sind relativ thermostabil, jedoch luftempfindlich.

Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren von 1b und 1c zeigen im CO-Valenzschwingungsbereich das für Pentacarbonyl-Fragmente mit weitgehend intakter C_{4v}-Lokalsymmetrie typische Absorptionsmuster (Tab. 1). Der Übergang zu den Tetracarbonyl-Chelatkomplexen 2b und 2c ist begleitet von einer Symmetrierniedrigung nach C_{2v}. Dem Carbonyl-Fragment von Komplex 3 ist ebenfalls diese Lokalsymmetrie zuzuordnen, allerdings sind hier die A₁²- und B₁-Banden im IR-Spektrum nicht aufgelöst.

Legt man das Konzept der Lokalsymmetrie auch für die *fac*-L¹L²L³Mo(CO)₃-Komplexe 4a–c zugrunde, so sind zwei IR-aktive CO-Valenzschwingungen zu erwarten (Rasse E und A). Tatsächlich werden aber drei starke Absorptionen gefunden. Die Koordination von drei sehr unterschiedlichen Liganden bedingt offensichtlich eine Erniedrigung der Symmetrie nach C₁.

Tab. 1. $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsfrequenzen (in cm^{-1}) von **1b**, **1c**, **2b**, **2c** und **3**

	A_1^1	A_1^2	B_1	B_2	E
1b ^[a]	2075m	1950s	1995vw		1964vs
1c ^[a]	2071m	1939vw	1995vw		1963vs
2b ^[b]	2029m	1956m	1936s	1892m	
2c ^[b]	2022m	1938m	1924s	1873m	
3 ^[c]	2026s	1932vs		1848m	

^[a] In Petrolether. — ^[b] In *n*-Hexan. — ^[c] In Dichlormethan in vorgekühlten Küvetten.

Die ^1H -NMR-Spektren der thermolabilen Komplexe **1b**, **1c** und **3** wurden bei -40°C aufgenommen (Tab. 2). Bei diesen Temperaturen wird ein doppelter Signalsatz beobachtet, der auf die (*E*)/(*Z*)-Isomerie an der $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{O}$ -Bindung zurückzuführen ist. Die Zuordnung der Signale zu den (*E*)- bzw. (*Z*)-Isomeren wurde auf der Grundlage früherer NMR-Untersuchungen an Carbenchrom-Komplexen vorgenommen^[15,16]. Der Übergang zu den Tetracarbonyl-Verbindungen **2b** und **2c** ist von einer deutlichen Entschirmung der an die Donoratome gebundenen Methyl-Gruppen begleitet. Für Komplex **4c** läßt sich anhand des ^1H -NMR-Spektrums die *fac*-Geometrie beweisen: Für die beiden am Stickstoff-Atom gebundenen Methyl-Gruppen werden zwei Singulets im Spektrum gefunden, in dem isomeren *mer*-

Tab. 2. ^1H -NMR-Daten von **1–4** (δ -Werte, CDCl_3 , int. TMS)

	H_{Aryl}	$\text{OMe}_{\text{Carben}}$	SMe/NMe_2 OMe_{Aryl}
(<i>E</i>)- 1b ^[a]	6.67 (d, 1H)	3.97 (s, 3H)	2.45 (s, 3H)
	7.14–7.24 (m, 3H) ^[b]		
(<i>Z</i>)- 1b ^[a]	6.96 (d, 1H)	4.79 (s, 3H)	2.40 (s, 3H)
(<i>E</i>)- 1c ^[c]	6.69 (d, 1H) [d]	4.12 (s, 3H)	2.70 (s, 6H)
(<i>Z</i>)- 1c ^[c]	7.22 (ddd, 1H)	4.78 (s, 3H)	2.62 (s, 6H)
2b	7.59–7.63 (m, 2H)	4.79 (s, 3H)	2.79 (s, 3H)
2c ^[e]	7.96 (d, 1H)	4.77 (s, 3H)	3.29 (s, 6H)
(<i>E</i>)- 3 ^[f]	7.05–7.50 (m) ^[b]	3.73 (s, 3H)	3.40 (s, 3H) ^[g]
(<i>Z</i>)- 3 ^[f]	6.68 (m) ^[b]	4.26 (s, 3H) ^[g]	3.24 (s, 3H) ^[g]
4a	6.83–7.38 (m, 18H)	4.50 (s, 3H)	3.75 (s, 3H)
4b	7.10–7.57 (m, 19H)	4.57 (s, 3H)	2.54 (s, 3H)
4c ^[h]	7.15–7.34 (m, 18H)	4.56 (s, 3H)	2.85 (s, 3H)
			2.45 (s, 3H)

^[a] Gemessen bei -40°C , (*E*)/(*Z*) = 1:7. — ^[b] Signale der (*E*)- und (*Z*)-Isomeren nicht unterscheidbar. — ^[c] Gemessen bei -40°C , (*E*)/(*Z*) = 1:15. — ^[d] Weitere Signale von denen des (*Z*)-Isomers verdeckt. — ^[e] Gemessen bei -40°C in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$. — ^[f] Gemessen bei -40°C , (*E*)/(*Z*) = 1:3. — ^[g] Signal verbreitert. — ^[h] Bei -40°C gemessen.

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Daten von **1b**, **1c**, **2b** und **2c** (δ -Werte, CDCl_3 , int. TMS)

	C_{Carben}	CO_{trans}	CO_{cis}	C_{Aryl}	$-\text{OMe}$	SMe/NMe_2
(<i>E</i>)- 1b ^[a]	[b]	215.4	205.5	128.1, 124.8, 119.3, [b][c]	64.7	15.4
(<i>Z</i>)- 1b ^[a]	346.5	214.0	204.9	153.3, 128.5, 128.5, 125.8	69.2	16.3
				124.4, 122.3		
(<i>E</i>)- 1c ^[a]	[b]	[b]	205.8	119.8, 117.3, [b]	[b]	43.9
(<i>Z</i>)- 1c ^[1]	344.2	214.3	205.1	148.2, 147.2, 129.7, 120.2	69.5	44.8
				120.2, 117.6		
2b	327.0	221.9, 220.2	206.7	149.5, 147.3, 132.5, 129.7,	69.4	29.8
				128.6, 120.4		
2c	326.5	224.9, 224.6	208.7	161.4, 143.1, 133.6, 127.6,	69.2	58.8
				120.0, 118.6		

^[a] Bei -40°C aufgenommen. — ^[b] Signal(e) aufgrund zu geringer Intensität nicht zu erkennen. — ^[c] Signal von dem des (*Z*)-Isomers verdeckt.

Komplex wären beide Methyl-Gruppen hingegen magnetisch äquivalent.

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **1b**, **1c** und **3**, die bei -40°C aufgenommen wurden, zeigen ebenfalls das Vorliegen von (*E*)- und (*Z*)-Isomeren (Tab. 3, 4). Da aber der Anteil der (*E*)-Isomeren in der Lösung teilweise nur gering ist, können nicht alle Signale im Spektrum aufgefunden werden. Beim Übergang von den Pentacarbonyl-Komplexen zu den Tetracarbonyl-Analoga **2b** und **2c** wird eine Hochfeldverschiebung der Signale der Carben-Kohlenstoff-Atome um ca. 20 ppm beobachtet, die eine effiziente Absättigung des inhärenten Elektronenmangels am Carben-Kohlenstoff-Atom anzeigt. Durch die Chelatisierung kann sich einerseits der Aromat in die $\text{Mo}-\text{C}_{\text{Carben}}-\text{OMe}$ -Ebene hindrehen, andererseits wird ein CO-Ligand gegen ein Heteroatom mit einem größeren σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis ausgetauscht.

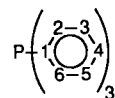
Für die Tricarbonyl-Komplexe **4a–c** werden im ^{13}C -NMR-Spektrum jeweils drei Dubletts im Carbonyl-Bereich beobachtet, zwei davon mit Kopplungskonstanten von ca. 10 Hz und ein weiteres mit $^2J_{\text{P,C}} > 25$ Hz (Tab. 4). Das Signal des Carben-Kohlenstoff-Atoms erscheint ebenfalls als Dublett mit einer kleinen Kopplungskonstanten. Aus diesen

Beobachtungen läßt sich nur eine faciale Geometrie des Carbonylmittel-Fragments folgern. Ein *mer*- $\text{L}^1\text{L}^2\text{L}^3\text{M}(\text{CO})_3$ -Komplex würde im Spektrum mit nur zwei Signalen für die Carbonyl-Kohlenstoff-Atome in Erscheinung treten; die Kopplungskonstanten müßten klein sein. Für die beiden *N*-Methyl-Gruppen im *C,N*-Chelatkomplex **4c** erscheinen entsprechend der *fac*-Geometrie zwei Singulets im Spektrum.

Für die Verbindungen **1b**, **1c**, **2b** und **2c** kann im EI-Massenspektrum der $[\text{M}^+]$ -Peak beobachtet werden; anschließend wird die Eliminierung aller CO-Liganden registriert. Teilweise tritt schon während der Kohlenmonoxid-Abspaltung der Verlust von Formaldehyd oder einer Methyl-Gruppe auf.

In den elektronenstoßinduzierten Massenspektren der Phosphan-substituierten Carben-Komplexe (**3**, **4a–c**) können die Peaks der Molekülonen nicht detektiert werden. Es werden stets nur Signale der Fragmente beobachtet, die entweder durch Abspaltung des Carben- oder des Phosphan-Liganden entstehen. Der weitere Zerfall setzt dann mit der Eliminierung von Kohlenmonoxid-Liganden ein. In den FD-Spektren von **4b** und **4c** hingegen werden die M^+ -Peaks mit einer relativen Intensität von 100% beobachtet. Für den Phosphan-substituierten *C,O*-Chelatkomplex **4a**

Tab. 4. ^{13}C -NMR-Daten von **3** und **4a–c** (δ -Werte, CDCl_3 , int. TMS, $J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstanten in Hz)



	C_{Carben}	CO_{trans}	CO_{cis}	$\text{OMe}_{\text{Carben}}$	PPh_3	$\text{C-Aryl}_{\text{Carben}}$
(<i>E</i>)- 3 [a,e] [b]		221.0 [c] 215.9 (25.2) [d]	[b]	63.1	136.3 (33.2, C1), 133.0 (C2, C6) [b], 128.0 (8.7, C3, C5), 129.4 (C4)	147.7, 140.2, 128.6, 122.8, 119.6, 109.7
(<i>Z</i>)- 3 [a,f] 339.2		220.0 (8.2) [c] 213.6 (22.5) [d]	209.4	67.4	135.4 (33.8, C1), 132.8 (12.7, C2, C6), 128.3 (9.1, C3, C5) 129.7 (C4)	150.6, 144.7, 128.7, 122.6, 119.3, 110.4
4a [g] 316.1 (7.2)		232.3 (10.3) [c,h] 217.1 (27.4) [d]	229.6 (10.1) [h]	67.1	134.9 (31.0, C1), 133.2 (12.5, C2, C6), 128.1 (9.0, C3, C5), 129.5 (C4)	162.6, 134.9, 131.0, 121.8, 117.9, 110.7
4b [i] 321.3 (7.4)		228.6 (10.6) [c,h] 220.6 (26.0) [d]	225.6 (10.5) [h]	67.4	135.0 (31.4, C1), 133.1 (12.2, C2, C6), 128.0 (9.0, C3, C5), 129.2 (C4)	150.3, 144.7, 131.0, 129.7, 128.9, 119.6
4c [j] 321.4 (6.8)		230.9 (9.4) [c,h] 224.0 (8.3) [d]	229.9 (10.8) [h]	67.0	135.6 (29.5, C1), 132.9 (12.1, C2, C6), 128.0 (8.7, C3, C5), 129.0 (C4)	158.4, 144.3, 130.2, 126.8, 118.9, 117.3

[a] Bei -40°C gemessen. — [b] Signal von dem des (*Z*)-Isomers verdeckt. — [c] *trans* zu Carben-Ligand. — [d] *trans* zu PPh_3 . — [e] OMe_{Aryl} : 54.6. — [f] OMe_{Aryl} : 54.3. — [g] OMe_{Aryl} : 64.4. — [h] Nicht eindeutig zuzuordnen. — [i] SMe_{Aryl} : 31.1. — [j] $(\text{NMe}_2)_{\text{Aryl}}$: 63.6, 50.2.

wird der $[M^+ + 1]$ -Peak mit einer relativen Intensität von ebenfalls 100% beobachtet.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden, wenn nicht anders erwähnt, unter N_2 durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt, getrocknet und anschließend unter N_2 aufbewahrt. — IR: Nicolet 510. — 1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR: Bruker AC 300 und AC 400. — MS: Varian MAT CH 7A und 711.

Pentacarbonyl{methoxy[2-(methylthio)phenyl]carben}molybdän (1b): Zu einer Lösung von 3.10 ml (23.4 mmol) 2-Bromthioanisol in 20 ml Diethylether wird bei 0°C innerhalb von 15 min eine äquimolare Menge einer 1.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan getropft. Die Lösung wird noch 45 min bei Raumtemperatur gerührt, dann auf -78°C abgekühlt und zu einer auf -50°C gekühlten Suspension von 6.18 g (23.4 mmol) Hexacarbonylmolybdän in 40 ml Diethylether gegeben. Eine Lösung von 3.55 ml (23.4 mmol) Tetramethylethylendiamin in 10 ml Diethylether wird bei -50°C langsam zu dieser Suspension getropft. Die sich tiefrot färbende Lösung wird danach 45 min bei -50°C gerührt, anschließend wird das Lösungsmittel entfernt. Der gelbe Rückstand wird in 50 ml auf -50°C vorgekühltem Dichlormethan suspendiert und dann mit 4.82 g (32.5 mmol) Trimethylxonium-tetrafluoroborat versetzt. Der Reaktionsverlauf wird IR-spektroskopisch verfolgt. Nach Filtration durch Kieselgel und Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum wird **1b** säulenchromatographisch [Petrolether/Dichlormethan (2:1)] bei -60°C gereinigt. Nach Entfernung des Lösungsmittels bei tiefen Temperaturen wird das thermolabile Produkt als orangefarbenes, mikrokristallines Pulver erhalten; Ausb. 4.83 g [51% bez. auf $Mo(CO)_6$].

$C_{14}H_{10}MoO_6S$ (402.23) Ber. C 41.81 H 2.51
Gef. C 41.46 H 2.21
Molmasse 404 (MS; bez. auf ^{98}Mo)

Pentacarbonyl{methoxy[2-(dimethylamino)phenyl]carben}molybdän (1c): Zu 21.8 ml einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung (34.9 mmol) werden innerhalb von 2 min 5.30 ml (35.1 mmol) Tetramethylethylendiamin, dann 5.10 ml (40.2 mmol) *N,N*-Dimethylanilin innerhalb von 5 min getropft. Nach 3stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird die intensiv gelbe Lösung gekühlt und langsam zu einer bei -30°C vorliegenden Suspension von 7.30 g (27.7 mmol) Hexacarbonylmolybdän in 150 ml Diethylether gegeben. Es wird noch 1 h gerührt, dann wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Die Alkylierung und die Reinigung des Produkts werden wie bei Verbindung **1b** durchgeführt. Es wird orangefarbenes, mikrokristallines, leicht zersetzliches **1c** erhalten; Ausb. 3.70 g [34% bez. auf $Mo(CO)_6$].

$C_{15}H_{13}MoNO_6$ (399.21) Ber. C 45.13 H 3.28 N 3.51
Gef. C 44.72 H 3.25 N 3.32
Molmasse 401 (MS; bez. auf ^{98}Mo)

cis-Tetracarbonyl{methoxy[2-(methylthio)phenyl]carben-*C,S*}-molybdän (2b): 1.90 g (4.70 mmol) **1b** werden in 40 ml Dichlormethan 90 min unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird anschließend im Hochvakuum entfernt und das Produkt säulenchromatographisch [Petrolether/Dichlormethan (1:2)] gereinigt. Es werden braune, metallisch glänzende Kristalle erhalten; Ausb. 1.68 g [95% bez. auf $Mo(CO)_6$].

$C_{13}H_{10}MoO_5S$ (374.22) Ber. C 41.72 H 2.69
Gef. C 41.93 H 2.68
Molmasse 376 (MS; bez. auf ^{98}Mo)

cis-Tetracarbonyl{methoxy[2-(dimethylamino)phenyl]carben-*C,N*}-molybdän (2c): 1.60 g (4.00 mmol) **1c**, gelöst in 30 ml Dichlor-

methan, werden 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch bei -20°C [Petrolether/Dichlormethan (1:3)] gereinigt. Es werden braune, glänzende Nadeln erhalten; Ausb. 1.39 g [93% bez. auf $Mo(CO)_6$].

$C_{14}H_{13}MoNO_5$ (371.20) Ber. C 45.30 H 3.53 N 3.77
Gef. C 45.26 H 3.49 N 3.77
Molmasse 373 (MS; bez. auf ^{98}Mo)

Tab. 5. Kristall- und Strukturdaten für **2c**^[a]

Summenformel: $C_{14}H_{13}MoNO_5$; monoklin; Raumgruppe: $P2_1/c$; $a = 8.370(2)$, $b = 15.438(3)$, $c = 12.661(3)$ Å; $\beta = 106.43(3)^\circ$; $V = 1569.2(6)$ Å³; $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.571$ g/cm³; Gerät: Enraf-Nonius CAD4; $Mo-K_\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å); $T = 293$ K; Graphit-Monochromator, 2 θ -Bereich: 2.6–50.0°; Reflexzahl: 3165 gemessene, davon 2714 unabhängige, 2124 mit $F > 5.0\sigma(F)$; Lösung: Direkte Methoden; Anzahl der verfeinerten Parameter: 199

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320275, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 6. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^{-1}$) [pm²] von **2c**

	x	y	z	U(eq) *
Mo(1)	2246(1)	1820(1)	4004(1)	44(1)
O(1)	2354(3)	256(2)	2368(2)	53(1)
O(2)	4042(5)	3052(2)	2683(3)	86(2)
O(3)	2434(5)	3354(2)	5682(3)	84(2)
O(4)	5962(4)	1350(2)	5206(3)	82(2)
O(5)	1606(5)	499(3)	5769(3)	100(2)
N(1)	-574(4)	2170(2)	3069(3)	55(1)
C(1)	1574(5)	889(3)	2721(3)	42(2)
C(2)	-188(5)	912(3)	1992(3)	41(1)
C(3)	-801(6)	333(3)	1129(3)	59(2)
C(4)	-2425(6)	415(4)	441(4)	74(2)
C(5)	-3439(6)	1065(3)	630(4)	74(2)
C(6)	-2871(5)	1634(3)	1476(4)	63(2)
C(7)	-1230(5)	1560(3)	2174(3)	47(2)
C(8)	4143(5)	135(3)	2885(4)	71(2)
C(9)	-687(7)	3053(3)	2620(6)	101(3)
C(10)	-1619(6)	2120(5)	3863(5)	109(3)
C(11)	3292(6)	2622(3)	3108(4)	56(2)
C(12)	2361(5)	2788(3)	5078(4)	53(2)
C(13)	4567(6)	1509(3)	4746(4)	57(2)
C(14)	1719(6)	971(3)	5106(4)	62(2)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

cis-Tetracarbonyl{methoxy[2-methoxyphenyl]carben}(triphenylphosphan)molybdän (3): Zu einer Lösung von 130 mg (0.36 mmol) **2a** in 10 ml Dichlormethan werden bei -40°C 110 mg (0.42 mmol) Triphenylphosphan gegeben. Das Reaktionsende wird an der Rotfärbung der zunächst intensiv braunen Lösung erkannt. Das Lösungsmittel wird bei -40°C im Hochvakuum entfernt, der Rückstand bei -70°C säulenchromatographisch gereinigt [Petrolether/Dichlormethan (2:1)]; **3** wird als rotes, sehr thermolabiles Öl erhalten, das noch erhebliche Mengen Lösungsmittel enthält. Die Ausbeute kann nicht bestimmt werden. Die Charakterisierung erfolgt IR- und NMR-spektroskopisch. Die thermolabile Substanz

zeigt im Massenspektrum nur Signale, die Triphenylphosphan und dem Komplex **3** zuzuordnen sind.

fac-Tricarbonyl[methoxy(2-methoxyphenyl)carben-C,O](triphenylphosphan)molybdän (**4a**): Zu einer Lösung von 180 mg (0.50 mmol) **2a** in 14 ml Dichlormethan werden bei Raumtemperatur 160 mg (0.61 mmol) Triphenylphosphan gegeben. Nach 3.5 h wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, der Rückstand wird mit Petrolether/Dichlormethan (1:2) bei -30°C chromatographiert; Ausb. 205 mg (69% bez. auf **1a**). — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 1948\text{ cm}^{-1}$ (vs), 1876 (s), 1809 (s) [$\nu(\text{CO})$].

$\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{MoO}_5\text{P}$ (592.44) Ber. C 60.82 H 4.25
Gef. C 61.46 H 4.08
Molmasse 595 ($[\text{M} + 1]^+$ -Ion im
FD-Spektrum; bez. auf ^{98}Mo)

fac-Tricarbonyl[methoxy[2-(methylthio)phenyl]carben-C,S](triphenylphosphan)molybdän (**4b**): Zu einer Mischung von 330 mg (0.88 mmol) **2b** und 350 mg (1.34 mmol) Triphenylphosphan werden 2 ml Tetrahydrofuran und 2 ml Di-*n*-butylether hinzugefügt. Im geschlossenen Gefäß wird 3 h auf 90°C erwärmt, dann wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird bei -30°C an Kieselgel chromatographiert [Petrolether/Dichlormethan (1:3)]; Ausb. 490 mg (91% bez. auf **2b**). — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 1950\text{ cm}^{-1}$ (vs), 1880 (s), 1828 (s) [$\nu(\text{CO})$].

$\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{MoO}_4\text{PS}$ (608.50) Ber. C 59.22 H 4.14
Gef. C 59.96 H 4.28
Molmasse 610 (MS; bez. auf ^{98}Mo)

fac-Tricarbonyl[methoxy[2-(dimethylamino)phenyl]carben-C,N](triphenylphosphan)molybdän (**4c**): Eine Lösung von 170 mg (0.46 mmol) **2c** und 170 mg (0.65 mmol) Triphenylphosphan in 2 ml Tetrahydrofuran/Di-*n*-butylether (1:1) wird in einem geschlossenen Gefäß 2 h auf 90°C erwärmt. Danach wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und bei -30°C mit Petrolether/Dichlormethan (1:2) an Kieselgel chromatographiert; Ausb. 200 mg (72% bez. auf **2c**). — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 1924\text{ cm}^{-1}$ (vs), 1865 (s), 1807 (s) [$\nu(\text{CO})$].

$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{MoNO}_4\text{P}$ (605.48) Molmasse 607 (MS; bez. auf ^{98}Mo)

[1] L. Mitteilung: K. H. Dötz, H. Larbig, eingereicht zur Veröffentlichung in *Bull. Soc. Chim. Fr.*

[2] Neuere Übersichten: [2a] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 587. — [2b] W. D. Wulff, in *Advances in Metal-Organic Chemistry* (Hrsg.: L. Liebeskind), JAI Press, Greenwich **1989**, Bd. 1. — [2c] R. Aumann, in *Advances in Metal Carbene Chemistry* (Hrsg.: U. Schubert), Kluwer, Dordrecht **1989**. — [2d] H. Rudler, A. Parlier, B. Denise, R. Yefsah, C. Alvarez, J.-C. Daran, J. Vaissermann, C. Knobler, in *Advances in Metal Carbene Chemistry* (Hrsg.: U. Schubert), Kluwer, Dordrecht **1989**. — [2e] L. S. Hegehus, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 691; [2f] K. H. Dötz, *New J. Chem.* **1990**, 14, 433.

[3] K. H. Dötz, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 1356.

[4] K. H. Dötz, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 3966.

[5] D. F. Harvey, M. F. Brown, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 2529.

[6] D. F. Harvey, M. F. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7806.

[7] K. H. Dötz, H. Larbig, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 405, C38.

[8] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiß, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, **1983**.

[9] C. P. Casey, M. C. Cesa, *Organometallics* **1982**, 1, 87.

[10] E. O. Fischer, R. Aumann, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 1495.

[11] K. H. Dötz, H.-G. Erben, W. Staudacher, K. Harms, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 355, 177.

[12] K. H. Dötz, W. Sturm, M. Popall, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 277, 267.

[13] F. A. Cotton, R. M. Wing, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 314.

[14] X. Dai, G. Li, Z. Chen, Y. Tang, J. Chen, G. Lei, W. Xu, *Jiegou Huaxue* **1988**, 7, 22.

[15] E. O. Fischer, C. G. Kreiter, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 780; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 761.

[16] E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. J. Kollmeier, J. Müller, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 28, 237.

[89/92]

CAS-Registry-Nummern

(*E*)-**1b**: 141249-78-7 / (*Z*)-**1b**: 141317-23-9 / (*E*)-**1c**: 141249-79-8 / (*Z*)-**1c**: 141317-24-0 / **2a**: 122780-72-7 / **2b**: 141249-80-1 / **2c**: 141249-81-2 / (*E*)-**3**: 141249-82-3 / (*Z*)-**3**: 141317-25-1 / **4a**: 141249-83-4 / **4b**: 141249-84-5 / **4c**: 141249-85-6 / 2-Bromthioanisol: 19614-16-5 / *N,N*-Dimethylanilin: 121-69-7