

Organometall-Imide – Höhervalente Derivate der d-Metall-Säuren, 2^[4]

Alkyl-, Aryl- und Cyclopentadienyl-substituierte Molybdän(VI)- und Wolfram(VI)-Imide

Udo Radius und Jörg Sundermeyer*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 11. März 1992

Key Words: Imido complexes / Molybdenum complexes / Tungsten complexes

Organometallic Imido Complexes – Highervalent Derivatives of the d-Metal Acids, 2^[4]. – Alkyl-, Aryl-, and Cyclopentadienyl-Substituted Molybdenum(VI) and Tungsten(VI) Imido Complexes

$\text{CpMo}(\text{NtBu})_2\text{Cl}$ (**1a**) and $\text{CpW}(\text{NtBu})_2\text{Cl}$ (**1b**) ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) react with organolithium reagents to form alkyl and aryl complexes of the type $\text{CpMo}(\text{NtBu})_2\text{R}$ **2a–4a** and $\text{CpW}(\text{NtBu})_2\text{R}$ **2b–4b**, resp., ($\text{R} = \text{Me}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{Ph}$), highly volatile organometallic compounds, which were isolated as analytically and

spectroscopically pure oils by vacuum distillation. On the other hand, the protolysis reaction of **1a** and **1b** with excess of HCl gas affords monoimido complexes $\text{CpMo}(\text{NtBu})\text{Cl}_3$ (**5a**) and $\text{CpW}(\text{NtBu})\text{Cl}_3$ (**5b**), respectively.

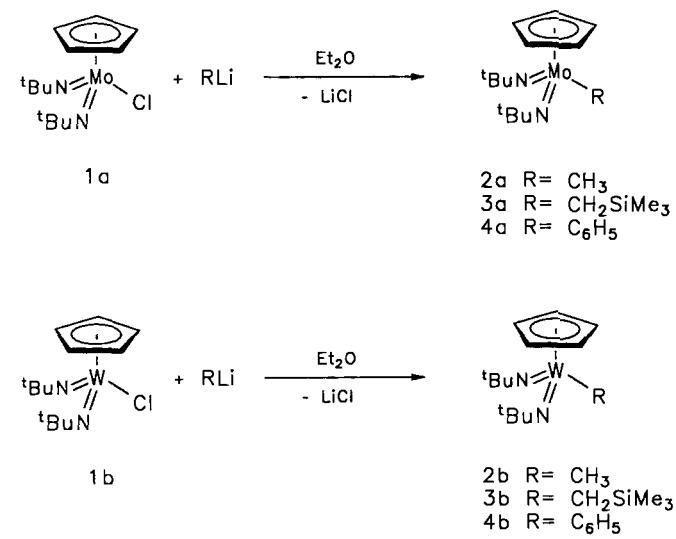
Auf der Suche nach reaktiven, am Stickstoffatom basischen [Mo=NR]- bzw. [W=NR]-Bindungsfunktionen sind wir bemüht, Imidokomplexe mit hoher Elektronendichte am Metall zu synthetisieren. Dies kann prinzipiell auf zweierlei Weise geschehen: zum einen durch Reduktion des Metallzentrums oder aber durch Einführung weiterer starker p_π-Donor-Liganden. Wird an einem Metallkomplex eine [M–Cl]-Bindungsfunktion gegen das Komplexfragment [M(η⁵-C₅R₅)] ausgetauscht, so ist die Elektronendichte am Metallzentrum erhöht. Als Konsequenz sollte eine Schwächung der allgemein recht starken N(p_π)→M(d_π) Donorbindungen in d⁰-Molybdän- und Wolframimidokomplexen erwartet werden.

Höhervalente Diimidomolybdän- und -wolframdiorganyle vom Typ $M(NR_2)_2R^1R^2$ stellen attraktive Startverbindungen für die Synthese metatheseaktiver Alkylenkomplexe dar^[1,2]. Bis vor kurzem beschränkten sich die Untersuchungen auf wenige, symmetrisch substituierte ($R^1 = R^2$) Dialkyl- oder Dimesityl-Derivate dieses Typs^[1–3]. Wir berichteten bereits, daß sich höhervalente Organomolybdän- und -wolframimide vom Halbsandwich-Typ ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $M(\text{NtBu})_2\text{Cl}$ (**1a**) und ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $W(\text{NtBu})_2\text{Cl}$ (**1b**) in sehr guten Ausbeuten ausgehend von MoO_3 und WCl_6 darstellen lassen^[4]. Die eng verwandten, sterisch jedoch stärker abgeschirmten Komplexe ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $M(\text{NtBu})_2\text{Cl}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) stellen wichtige Schlüsselsubstanzen für die Präparation von Diimido-, Monoimido- und Oxo-Halbsandwichkomplexen des Molybdäns und Wolframs dar^[5a]. Nachfolgend beschreiben wir die Darstellung bislang unbekannter gemischtsubstituierter Diimidomolybdän(VI)- und -wolfram(VI)-diorganyle ($R^1 \neq R^2$) vom Typ ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $M(\text{NtBu})_2R$ mit $R = \text{Alkyl}$ und Aryl ^[6].

Ergebnisse

Während sich die beiden Oxokomplexe ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)M-(O)₂Cl (M = Mo, W) nur in speziellen Fällen und in meist-

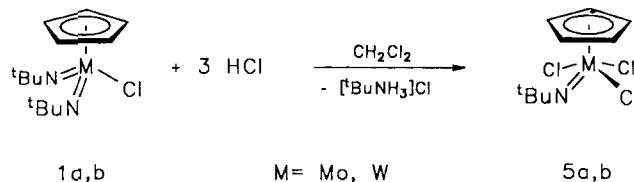
unbefriedigender Ausbeute mit Grignardreagenzien zu den entsprechenden Organyldioxo-Komplexen umsetzen lassen^[7,8], verlaufen Alkylierungs- und Arylierungsreaktionen an den Imidokomplexen **1a** und **1b** in der Regel selektiv und ohne Mehrfachsubstitution oder Reduktion des Metallzentrums. Bei der Umsetzung mit Organolithiumverbindungen RLi in Diethylether werden die unterschiedlich substituierten Diorganyle ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{NtBu})_2\text{R}$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$) **2a**–**4a** bzw. **2b**–**4b** in guter Ausbeute erhalten.



Außer **4a**, einem leicht sublimierbaren kristallinen Feststoff, werden die hier beschriebenen Metallorganyle am besten durch Kurzweg-Destillation bei 10^{-2} mbar als analyesenreine Öle isoliert. Sie lösen sich ausgezeichnet in Pentan.

Sehr schlecht pentanlöslich sind dagegen die Monoimido-Halbsandwich-Komplexe (η^5 -C₅H₅)M(NtBu)Cl₃ **5a** und **5b**. Sie entstehen in guter Ausbeute bei der Protolyse von **1a** bzw. **1b** mit überschüssigem HCl-Gas^[5b]. Offensichtlich ist

der Imidoligand in diesen Komplexen für eine weitere Protonierung nicht mehr basisch genug, ein erstes Indiz für den Dreifachbindungscharakter der Metall-Stickstoff-Bindung. Ein ähnliches Reaktivitätsmuster wurde auch bei der Hydrohalogenierung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{O})_2\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) zu $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MOCl}_3$ gefunden^[8].



In Organoimidokomplexen mit einer linearen $[\text{M}=\text{N}-\text{C}]$ -Bindung muß mit einer starken Schwingungskopplung der $\nu(\text{M}=\text{N})$ - und $\nu(\text{N}-\text{C})$ -Streckschwingungen gerechnet werden^[9a]. Daher werden $\nu(\text{M}=\text{N}-\text{C})$ -Absorptionen höherwellig im Bereich $1200-1360 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet und nicht im Erwartungsbereich einer reinen $\nu(\text{M}=\text{N})$ -Streckschwingung^[9b]. In der Tat zeigen die IR-Spektren der Monoimidokomplexe eine sehr starke Absorption bei 1204 (5a) bzw. 1244 cm^{-1} (5b), die jeweils der Streckschwingung $\nu(\text{M}=\text{N}-\text{C})$ zugeordnet werden kann. Die *cis*-Diimidokomplexe weisen typischerweise zwei intensitätsstarke, scharfe Banden im Bereich $1200-1300 \text{ cm}^{-1}$ auf (vgl. Tab. 1). Bei den Molybdänkomplexen 1a-4a ist die Separierung beider Banden etwas geringer ($32-36 \text{ cm}^{-1}$) als bei den analogen Wolframkomplexen 1b-4b ($40-44 \text{ cm}^{-1}$). Folgt man der Ansicht, daß eine klare Unterscheidung zwischen reinen $\nu(\text{M}=\text{N})$ - und $\nu(\text{N}-\text{C})$ -Moden aufgrund der starken Schwingungskopplung wenig sinnvoll ist, so lassen sich beide Banden der symmetrischen Valenzschwingung $\nu_s(\text{M}=\text{N}-\text{C})$ unter Berücksichtigung von „in-phase“- und „out-of-phase“-Schwingungsmoden des Bindungsskeletts $\text{C}-\text{N}=\text{M}=\text{N}-\text{C}$ zuordnen^[9c].

Ein weniger kontrovers diskutiertes und auch besser mit Strukturdaten korrelierbares Kriterium für die Abschätzung der $\text{M}-\text{N}$ -Bindungsordnung bietet sich in der Auswertung der ^{13}C -NMR-Spektren. Der Grad der Entschirmung des

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen (Film und Nujol*, cm^{-1}) und ^{13}C -NMR-Resonanzen (δ -Werte, CDCl_3 , 25°C) der Komplexe $\text{Mo}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2$ ^[2], $\text{W}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2(\text{Py})_2$ ^[4] und 1a,b-5a,b

Verbindung	$\nu(\text{M}=\text{N}-\text{C})$	$\delta(\text{NCCH}_3)$	$\delta(\text{NCCH}_3)$	$\Delta\delta$
$\text{Mo}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2$	1255, 1200*	74.13	30.11	44.02
Cp $\text{Mo}(\text{NtBu})_2\text{Cl}$ (1a)	1246, 1214*	71.02	30.20	40.82
Cp $\text{Mo}(\text{NtBu})_2\text{CH}_3$ (2a)	1260, 1224	67.22	31.05	36.17
Cp $\text{Mo}(\text{NtBu})_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ (3a)	1252, 1216	67.73	31.42	36.31
Cp $\text{Mo}(\text{NtBu})_2\text{Ph}$ (4a)	1240, 1208*	68.69	31.25	37.44
Cp $\text{Mo}(\text{NtBu})\text{Cl}_3$ (5a)	1204*	84.62	27.47	57.15
$\text{W}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2(\text{py})_2$	1287, 1246*	67.70	31.06	36.64
Cp $\text{W}(\text{NtBu})_2\text{Cl}$ (1b)	1282, 1240*	67.35	31.85	35.77
Cp $\text{W}(\text{NtBu})_2\text{CH}_3$ (2b)	1292, 1248	65.78	31.96	33.82
Cp $\text{W}(\text{NtBu})_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ (3b)	1284, 1240	66.09	32.34	33.75
Cp $\text{W}(\text{NtBu})_2\text{Ph}$ (4b)	1288, 1248	66.88	32.13	34.75
Cp $\text{W}(\text{NtBu})\text{Cl}_3$ (5b)	1244*	77.53	28.42	49.11

quartären Kohlenstoffatoms der *tert*-Butylimidogruppe ist eine Sonde für die Lewis-Acidität des d^0 -Metallzentrums und damit einhergehend auch ein Maß für den Dreifachbindungsanteil in der Metall-Stickstoff-Bindung^[10]. Die Veränderung der Elektronendichte am Metallzentrum nach Substitution der Chloroliganden in 1a bzw. 1b lässt sich durch einen Vergleich der Differenz $\Delta\delta$ der chemischen Verschiebung des quartären α - und des β -Kohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR-Spektrum belegen (vgl. Tab. 1).

Aufgrund des ausgeprägten σ -Donorcharakters der Organylliganden R liegen die $\Delta\delta$ -Werte der Verbindungen 2a,b-4a,b deutlich niedriger als die der chlorfunktionellen Edukte 1a,b. Überraschenderweise bewirkt die Einführung einer Alkylgruppe eine anteilmäßig vergleichbare Kompen-sation der Metall-Lewis-Acidität wie die Substitution eines Chloroliganden durch den Sechselektronen-Donor $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]^-$. Hingegen tragen Phenylgruppen aufgrund ihres induktiven Effektes deutlich weniger zur Destabilisierung der $\text{N}(p_\pi)$ -Donorbindungen in den hier beschriebenen Komplexen bei. Die Substitution eines Imidoliganden in 1a,b durch zwei vergleichsweise viel schwächer π -basische Chloroliganden führt zu einer deutlich verminderten Elektronendichte am Metallzentrum und damit einhergehend zu einer wesentlich stärkeren Einbindung des freien N-Elektronenpaares des verbliebenen Imidoliganden in die Metall-Stickstoff-Bindung. Die hohen $\Delta\delta$ -Werte in den Komplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NtBu})\text{Cl}_3$ (5a,b) sind ein zweites, sicheres Indiz dafür, daß in diesen Komplexen eine $[\text{M} \equiv \text{N}]$ -Dreifachbindung mit nahezu ideal sp-hybridisiertem Stickstoffatom vorliegt. Eine kürzlich durchgeführte Röntgenstrukturanalyse an $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{NtBu})\text{Cl}_3$ beweist die Richtigkeit dieser Schlußfolgerungen und belegt auch die pseudo-quadratisch-pyramidal Struktur dieser Verbindungen^[5a]. Schließlich ist aus der vergleichenden Gegenüberstellung in Tab. 1 auch der Einfluß des Metalls auf die Entschirmung des α -C-Atoms zu erkennen. Die durchweg höheren $\Delta\delta$ -Werte bei den Molybdänkomplexen deuten auf ihren höheren $[\text{M} \equiv \text{N}]$ -Dreifachbindungsanteil im Vergleich zu den Wolframkomplexen hin.

Leicht flüchtige und gut handhabbare Metallorganyle wie 2a,b-4a,b sollten sich für Untersuchungen zur Gasphasenabscheidung von carbidischen und nitridischen Keramikschichten nach dem MOCVD-Verfahren eignen. Die Zerfalls muster unter massenspektroskopischen Bedingungen liefern Hinweise auf die leichte Abspaltung von Cyclopentadien, RH und Isobuten.

Die hier beschriebenen Halbsandwichverbindungen des sechswertigen Molybdäns und Wolframs zeigen eine variationsreiche Folgechemie, die sich inzwischen auch auf Komplexe mit der Elektronenkonfiguration d^1 und d^2 erweitern ließ^[11].

Herrn Prof. Dr. H. Werner danken wir sehr für seine stete Förderung, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Universitätsbund Würzburg für die Unterstützung mit Sachmitteln und Stipendien. Die Firma H. C. Starck, Berlin, förderte diese Arbeit in dankenswerter Weise durch eine Chemikalienspende. Unser Dank richtet sich außerdem an Frau R. Schedl, Frau U. Neumann und Herrn C. P. Kneis für die

Durchführung der Elementaranalysen, an Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn Dr. W. Buchner sowie Frau M. L. Schäfer für die Aufnahme einiger NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem Argon (P_4O_{10}) durchgeführt. Die Standard-Schlenk-Gefäße wurden im Vakuum (10^{-2} mbar) ausgeheizt und Lösungsmittel nach üblichen Methoden getrocknet und frisch destilliert. — Schmelz- und Zersetzungspunkte: verschlossene Kapillaren (Büchi-SMP 20) oder Differential-Thermostoanalyse (DuPont 9000). — IR: (Nujol)-Verreibungen bei Feststoffen, sonst Film zwischen KBr-Fenstern, KBr gegenüberkomponiert: Perkin-Elmer 283, Bruker IFS 25. — 1H -NMR: Jeol FX 90 Q und Bruker AMX 400. — ^{13}C -NMR: Bruker AMX 400. — EI-MS (70 eV): Finnigan MAT 90; die m/z Werte beziehen sich immer auf Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit; das Isotopenmuster der angegebenen charakteristischen Signale steht jeweils im Einklang mit deren natürlicher Isotopenverteilung. — Elementaranalysen: Analytisches Laboratorium des Institutes für Anorganische Chemie der Universität Würzburg.

Bis(tert-butylimido)(η^5 -cyclopentadienyl)methylmolybdän(VI) (2a): Eine Lösung von 339 mg (1.00 mmol) (η^5 -C₅H₅)Mo(NtBu)₂Cl (1a) in 20 ml Diethylether wird bei $-78^\circ C$ mit 1.30 ml (1.12 mmol) einer 0.86 M etherischen MeLi-Lösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 30 min auf Raumtemp. erwärmt. Nach 1 h bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mit 30 ml Hexan extrahiert. Der Extrakt wird i. Vak. zu einem Öl eingedampft. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Destillation bei $50^\circ C / 6 \cdot 10^{-3}$ mbar an einen auf $-60^\circ C$ gekühlten Finger. Orangefarbenes Öl, das bei $-30^\circ C$ kristallisiert; Ausb. 267 mg (84%). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3104 \text{ cm}^{-1}$ w v(C—H_{ar}), 2968 s, 2941 m, 2920 m, 2896 s, 2855 m, 1452 m, 1356 s, 1260 vs und 1224 vs v(Mo=N—C), 1152 m, 1120 m, 1020 m, 892 w, 840 w, 796 s δ (C—H_{ar})_{oop}, 584 m, 552 m, 500 m, 468 m. — 1H -NMR (89.6 MHz, C₆D₆, 25°C): $\delta = 1.00$ (s, 3 H, MoCH₃), 1.21 (s, 18 H, tBu), 5.80 (s, 5 H, C₅H₅). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, C₆H₆, 25°C): $\delta = -4.99$ (MoCH₃), 31.05 (NCCH₃), 67.22 (NCCH₃), 105.77 (C₅H₅). — EI-MS: m/z (%): 320 (19) [M⁺], 305 (100) [M⁺ — CH₃].

C₁₄H₂₆MoN₂ (318.3) Ber. C 52.83 H 8.23 N 8.80
Gef. C 52.45 H 8.44 N 9.02

Bis(tert-butylimido)(η^5 -cyclopentadienyl)[(trimethylsilyl)methyl]molybdän(VI) (3a): Eine Lösung von 339 mg (1.00 mmol) 1a in 20 ml Diethylether wird bei $-78^\circ C$ mit 2.80 ml (1.11 mmol) einer 0.40 M etherischen Me₃SiCH₂Li-Lösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 30 min auf Raumtemp. erwärmt. Nach 5 h bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mit 30 ml Hexan extrahiert. Der Extrakt wird i. Vak. zu einem Öl eingedampft. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Destillation bei $70^\circ C / 6 \cdot 10^{-3}$ mbar an einen auf $-54^\circ C$ gekühlten Finger. Rotbraunes Öl, das bei $-40^\circ C$ langsam durchkristallisiert; Ausb. 314 mg (80%). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3107 \text{ cm}^{-1}$ w v(C—H_{ar}), 2968 vs, 2920 vs, 2895 vs, 2664 s, 1452 m, 1356 m, 1252 vs und 1216 vs v(Mo=N—C), 1112 m, 1064 w, 1020 m, 980 m, 948 m, 852 s, 828 vs δ (Si—C), 796 vs δ (C—H_{ar})_{oop}, 748 m, 728 m, 680 w, 612 w, 548 w, 468 w. — 1H -NMR (89.6 MHz, C₆D₆, 25°C): $\delta = 0.27$ [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 0.84 (s, 2 H, MoCH₂), 1.22 (s, 18 H, NtBu), 5.81 (s, 5 H, C₅H₅). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 25°C): $\delta = 2.19$ (MoCH₂), 2.71 [Si(CH₃)₃], 31.42 (NCCH₃), 67.73 (NCCH₃), 105.46 (C₅H₅). — EI-MS: m/z (%): 392 (3) [M⁺], 377 (100) [M⁺ — CH₃], 319 (12) [M⁺ — SiMe₃].

C₁₇H₃₄MoN₂Si (390.5) Ber. C 52.29 H 8.78 N 7.17
Gef. C 51.94 H 9.01 N 7.06

Bis(tert-butylimido)(η^5 -cyclopentadienyl)phenylmolybdän(VI) (4a): Eine Lösung von 339 mg (1.00 mmol) 1a in 20 ml Diethylether wird bei $-78^\circ C$ mit 0.60 ml (1.20 mmol) einer 2.0 M PhLi-Lösung in Cyclohexan/Diethylether versetzt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 30 min auf Raumtemp. erwärmt. Nach 1 h bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mit 30 ml Hexan extrahiert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand bei $55^\circ C / 6 \cdot 10^{-3}$ mbar an einen auf $-20^\circ C$ gekühlten Finger sublimiert, orangefarbenes Pulver; Ausb. 278 mg (73%), Schmp. 55°C. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3120 \text{ cm}^{-1}$ vw, 3096 vw, 3056 m v(C—H_{ar}), 1568 w, 1240 vs und 1208 vs v(Mo=N—C), 1096 s, 1060 m, 1016 s, 796 vs, 732 s, 700 m δ (C—H_{ar})_{oop}, 588 m, 544 w. — 1H -NMR (400.3 MHz, C₆D₆, 25°C): $\delta = 1.23$ (s, 18 H, tBu), 5.87 (s, 5 H, C₅H₅), 7.10 (tt, 1 H, p-H_{ar}), $^3J_{HH} = 7.8$, $^4J_{HH} = 1.3$ Hz), 7.19 (t, 2 H, m-H_{ar}), $^3J_{HH} = 7.8$ Hz), 7.73 (dd, 2 H, o-H_{ar}), $^3J_{HH} = 7.8$, $^4J_{HH} = 1.3$ Hz). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 25°C): $\delta = 31.25$ (NCCH₃), 68.69 (NCCH₃), 106.61 (C₅H₅), 124.93 (p-C_{ar}), 127.16 (m-C_{ar}), 144.53 (o-C_{ar}), 159.65 (i-C_{ar}). — EI-MS: m/z (%): 382 (38) [M⁺], 382 (100) [M⁺ — CH₃].

C₁₉H₂₈MoN₂ (380.4) Ber. C 59.99 H 7.42 N 7.36
Gef. C 60.25 H 7.65 N 7.33

(tert-Butylimido)trichloro(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän(VI) (5a): In eine Lösung von 339 mg (1.00 mmol) 1a in 20 ml CH₂Cl₂ wird 5 min bei $-15^\circ C$ getrocknetes HCl-Gas eingeleitet. Die HCl-gesättigte Lösung wird innerhalb von 20 min auf Raumtemp. erwärmt, wobei sich die zunächst orangefarbene Lösung rot färbt und sich ein voluminöser Niederschlag bildet, der nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. körnig wird. Nach Filtrieren über eine Schicht von ausgeheiztem Celite® wird das Filtrat auf 5 ml eingeengt und mit 15 ml Toluol versetzt. Nach 24 h bei $-30^\circ C$ ist ein orangefarbenes, kristallines Pulver ausgefallen, das abfiltriert und mit 2 ml Pentan gewaschen wird; Ausb. 299 mg (88%), Schmp. 112°C (Zers.). — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3128 \text{ cm}^{-1}$ m, 3084 m v(C—H_{ar}), 1424 m, 1360 m, 1272 sh, 1204 vs v(Mo=N—C), 1124 w, 1068 w, 944 vw, 896 vw, 868 m, 844 s δ (C—H_{ar})_{oop}, 796 w, 724 vw, 588 w, 398 w, 368 vw, 355 vw, 322 m v(Mo=Cl). — 1H -NMR (89.6 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 1.57$ (s, 9 H, tBu), 6.81 (s, 5 H, C₅H₅). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 27.47$ (NCCH₃), 84.62 (NCCH₃), 117.97 (C₅H₅). — EI-MS: m/z (%): 304 (6) [M⁺ — Cl].

C₉H₁₄Cl₃MoN (338.5) Ber. C 31.93 H 4.17 N 4.14
Gef. C 32.06 H 4.13 N 4.00

Bis(tert-butylimido)(η^5 -cyclopentadienyl)methylwolfram(VI) (2b): Eine Lösung von 426 mg (1.00 mmol) (η^5 -C₅H₅)W(NtBu)₂Cl (1b) in 25 ml Diethylether wird bei $-78^\circ C$ mit 1.30 ml (1.12 mmol) einer 0.86 M etherischen MeLi-Lösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 30 min auf Raumtemp. erwärmt. Nach 2 h bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mit 30 ml Hexan extrahiert. Der Extrakt wird i. Vak. eingedampft. Die Reinigung des zurückbleibenden Öls erfolgt durch Destillation bei $50^\circ C / 6 \cdot 10^{-3}$ mbar an einen auf $-30^\circ C$ gekühlten Finger: Gelbes Öl, das bei $-30^\circ C$ langsam kristallisiert; Ausb. 319 mg (79%). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3096 \text{ cm}^{-1}$ m v(C—H_{ar}), 2964 s, 2920 s, 2896 s, 2860 m, 1452 m, 1400 m, 1356 s, 1292 s und 1248 vs v(W=N—C), 1212 vs, 1140 m, 1020 m, 908 w, 804 vs δ (C—H_{ar})_{oop}, 572 m, 544 m, 512 m, 472 m. — 1H -NMR (89.6 MHz, C₆D₆, 25°C): $\delta = 1.10$ (s, 3 H, WCH₃), $^2J_{WH} = 9.8$ Hz), 1.23 (s, 18 H, tBu), 5.80 (s, 5 H, C₅H₅), $^2J_{WH} = 1.2$ Hz). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 25°C): $\delta = -6.02$ (WCH₃), $^1J_{WC} = 123.8$ Hz), 31.96 (NCCH₃), 65.78 (NCCH₃), $^2J_{WC} = 34.2$ Hz), 106.32 (C₅H₅), $^1J_{WC} = 150.9$ Hz). — EI-MS: m/z (%): 406 (10) [M⁺], 391 (100) [M⁺ — CH₃].

C₁₄H₂₆N₂W (406.2) Ber. C 41.39 H 6.45 N 6.90
Gef. C 41.29 H 6.58 N 7.18

Bis(tert-butylimido)(η^5 -cyclopentadienyl)/(trimethylsilyl)methyl/wolfram(VI) (3b**):** Eine Lösung von 426 mg (1.00 mmol) **1b** in 25 ml Diethylether wird bei -78°C mit 2.80 ml (1.11 mmol) einer 0.40 M etherischen $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ -Lösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 30 min auf Raumtemp. erwärmt. Nach 6 h bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mit 30 ml Hexan extrahiert. Der Extrakt wird fraktioniert destilliert, wobei sich das saubere Produkt bei $40^\circ\text{C}/4 \cdot 10^{-5}$ mbar an einem auf -30°C gekühlten Finger abscheidet; orangebraunes Öl, das bei -30°C kristallisiert; Ausb. 334 mg (70%). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3099 \text{ cm}^{-1}$ vw v(C—H_{ar}), 2968 vs, 2920 s, 2860 m, 1452 m, 1404 w, 1356 m, 1284 s und 1240 vs v(W=N—C), 1212 s, 1136 w, 1048 w, 1000 m, 964 w, 846 st, 828 vs δ (Si—C), 804 vs δ (C—H_{ar})_{oop}, 732 m, 680 m, 600 w, 544 w, 476 w. — $^1\text{H-NMR}$ (89.6 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 0.28$ [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.21 (s, 2 H, WCH₂), 1.25 (s, 18 H, tBu), 5.82 (s, 5 H, C₅H₅). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 0.96$ (WCH₂, $J_{\text{WC}} = 113.5$ Hz), 2.77 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 32.34 (NCCH₃), 66.09 (NCCH₃), 105.26 (C₅H₅). — EI-MS: m/z (%): 478 (5) [M^+], 463 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 405 (8) [$\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$].

$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{SiW}$ (478.4) Ber. C 42.68 H 7.16 N 5.87
Gef. C 42.99 H 6.90 N 5.61

Bis(tert-butylimido)(η^5 -cyclopentadienyl)phenylwolfram(VI) (4b**):** Eine Lösung von 426 mg (1.00 mmol) **1b** in 25 ml Diethylether wird bei -78°C mit 0.55 ml (1.10 mmol) einer 2.0 M PhLi-Lösung in Cyclohexan/Diethylether versetzt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 30 min auf Raumtemp. erwärmt. Nach 3 h bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mit 30 ml Hexan extrahiert. Der Extrakt wird zu einem Öl eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Destillation bei $35^\circ\text{C}/4 \cdot 10^{-5}$ mbar an einem auf -20°C gekühlten Finger; gelbes Öl, das bei -20°C langsam kristallisiert; Ausb. 337 mg (72%). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3120 \text{ cm}^{-1}$ w, 3056 m v(C—H_{ar}), 2968 s, 2920 s, 2892 s, 2860 m, 2804 w, 1572 w, 1452 m, 1424 m, 1356 s, 1288 vs und 1248 vs v(W=N—C), 1212 s, 1140 w, 1060 m, 1020 m, 808 vs, 732 s, 700 s δ (C—H_{ar})_{oop}, 572 m, 544 m, 472 m. — $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 1.25$ (s, 18 H, tBu), 5.85 (s, 5 H, C₅H₅), 7.09 (tt, 1 H, p-H_{ar}, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz), 7.21 (t, 2 H, m-H_{ar}, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz), 7.87 (dd, 2 H, o-H_{ar}, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 32.13$ (NCCH₃), 66.88 (NCCH₃), 106.23 (C₅H₅), 125.05 (p-C_{ar}), 127.49 (m-C_{ar}), 145.99 (o-C_{ar}), 158.71 (i-C_{ar}). — EI-MS: m/z (%): 468 (0.4) [M^+], 453 (4) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$].

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{W}$ (468.3) Ber. C 48.73 H 6.03 N 5.98
Gef. C 48.63 H 5.99 N 5.79

(tert-Butylimido)trichloro(η^5 -cyclopentadienyl)wolfram(VI) (5b**):** In eine Lösung von 426 mg (1.00 mmol) **1b** in 25 ml CH_2Cl_2 wird 5 min bei -25°C getrocknetes HCl-Gas eingeleitet. Die HCl-gesättigte Lösung wird innerhalb von 25 min auf Raumtemp. erwärmt, wobei sich die zunächst gelbe Lösung orange färbt und sich ein zunächst voluminöser, nach 1 h bei Raumtemp. dann kristalliner Niederschlag bildet. Nach Filtrieren über eine Schicht von

ausgeheiztem Celite® wird das Filtrat auf 5 ml eingeengt und mit 10 ml Toluol versetzt. Nach 24 h bei -25°C ist ein orangefarbenes, kristallines Pulver ausgefallen, das abfiltriert und mit 2 ml Pentan gewaschen wird; Ausb. 348 mg (80%), Schmp. 168°C (Zers.). — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3128 \text{ cm}^{-1}$ m, 3088 m v(C—H_{ar}), 1244 vs v(W=N—C), 1148 m, 1124 m, 1072 m, 1028 m, 944 vw, 872 m, 852 vs δ (C—H_{ar})_{oop}, 800 vw, 720 w, 592 w, 524 w, 460 w, 325 w v(Mo—Cl). — $^1\text{H-NMR}$ (89.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.50$ (s, 9 H, tBu), 6.70 (s, 5 H, C₅H₅). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 28.42$ (NCCH₃), 77.53 (NCCH₃), 115.19 (C₅H₅). — EI-MS: m/z (%): 392 (7) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$].

$\text{C}_{9}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{NW}$ (426.4) Ber. C 25.35 H 3.30 N 3.28
Gef. C 25.08 H 3.35 N 3.50

- [¹¹] R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, K. B. Yap, D. C. Yang, W. M. Davis, L. Park, M. DiMare, M. Schofield, J. Anhaus, E. Walborsky, E. Evitt, C. Krüger, P. Betz, *Organometallics* **1990**, *9*, 2262–2275; R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875–3886.
- [¹²] G. Schoettel, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1062–1063.
- [¹³] N. Bryson, M.-T. Youinou, J. A. Osborn, *Organometallics* **1991**, *10*, 3389–3392; M. B. Hursthouse, M. Mottevalli, A. C. Sullivan, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1398–1399; A. C. Sullivan, G. Wilkinson, M. Mottevalli, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 53–60; W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1759–1760; D. L. Thorn, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *ibid.* **1981**, *103*, 357–363.
- [¹⁴] 1. Mitteilung: J. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1977–1979.
- [^{15a}] J. Sundermeyer, U. Radius, C. Burschka, *Chem. Ber.* im Satz. — [^{15b}] Komplex **5a** kann auch durch Chlorierung von $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{NtBu})\text{Cl}_2$ synthetisiert werden: M. L. H. Green, P. C. Konidaris, P. Mountford, S. J. Simpson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 256–259.
- [¹⁶] U. Radius, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **1991**; unabhängig von uns wurde soeben der auf andere Weise synthetisierte Bis(imido)-Halbsandwich-Komplex $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{NPh})_2\text{Me}$ vorgestellt: T. E. Glassman, M. G. Vale, R. R. Schrock, *Organometallics* **1991**, *10*, 4046–4057.
- [¹⁷] J. W. Faller, Y. Ma, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 59–69; J. W. Faller, Y. Ma, *Organometallics* **1988**, *7*, 559–561.
- [¹⁸] J. W. Faller, Y. Ma, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 45–56.
- [^{19a}] K. Dehncke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 451–464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 413–426. — [^{19b}] W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, John Wiley & Sons, New York, **1988**, S. 122ff. — [^{19c}] W. P. Griffith, A. J. Nielsen, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 647–649, und dort zitierte Literatur.
- [²⁰] W. A. Nugent, R. J. McKinney, R. V. Kasowski, F.-A. Van-Catledge, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *65*, L91–L93.
- [²¹] J. Sundermeyer, U. Radius, Publikation in Vorbereitung.

[120/92]

CAS-Registry-Nummern

1a: 134782-36-8 / **1b:** 134782-39-1 / **2a:** 142133-56-0 / **2b:** 142133-59-3 / **3a:** 142133-57-1 / **3b:** 142133-60-6 / **4a:** 142133-58-2 / **4b:** 142133-61-7 / **5a:** 140693-44-3 / **5b:** 142133-62-8