## Darstellung von "Nitrenkomplexen" via Säureazide und Azidosäureester

Synthesis of "Nitrene Complexes" via Acid Azides and Azido Acid Esters

Richard Korswagen und Manfred L. Ziegler\*
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Z. Naturforsch. 35b, 1196-1200 (1980); eingegangen am 30. Juni 1980

Nitrene Complexes, Photochemical Reaction, Acid Azides

The photochemical reaction of carboxylic acid azides and azide carboxylic acid esters, respectively, with  $\eta^5\text{-}\mathrm{C}_5H_5\mathrm{Mo}(\mathrm{CO})_3\mathrm{CH}_3$  in  $\mathrm{CH}_2\mathrm{Cl}_2$  seems to be a general route to the nitrene bridged complexes  $\eta^5\text{-}\mathrm{C}_5H_5(\mathrm{O}=)\mathrm{Mo}\cdot\mu(\mathrm{O})\cdot\mu(\mathrm{NCOR})\mathrm{Mo}(=\mathrm{O})\cdot\eta^5\text{-}\mathrm{C}_5H_5$  and  $\eta^5\text{-}\mathrm{C}_5H_5(\mathrm{O}=)\mathrm{Mo}\cdot\mu(\mathrm{O})\cdot\mu(\mathrm{NCOR})\mathrm{Mo}(=\mathrm{O})\cdot\eta^5\text{-}\mathrm{C}_5H_5$ .

In einer vorangegangenen Arbeit [1] untersuchten wir die photolytisch induzierte Reaktion zwischen  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>M(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> (M = Mo (1a), W (1b)) und Azidoameisensäureethylester (2), die zu den Spezies  $\eta^5 - C_5 H_5 (O =) M (\mu - NCOOC_2 H_5)_2 M (= O) - \eta^5 - C_5 H_5$ (M = Mo(3a), W(3b)) und  $\eta^{5}$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(O=)Mo( $\mu$ -NCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)( $\mu$ -O)Mo(=o)- $\eta^{5}$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (4) führte; die Struktur der Verbindungen 3a und 4 war durch Röntgenstrukturanalysen gesichert worden [2]. Durch Umsetzung von 1a,  $\eta^5 - C_5 H_5 Fe(CO)_2 R$  (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>),  $(\eta^5-C_5H_5)_2Ti(CH_3)_2, \ \eta^5-C_5H_5Cr(CO)_3CH_3,$  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(CO)<sub>2</sub>, (CO)<sub>5</sub>MnCF<sub>3</sub> und  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>V(CO)<sub>4</sub> mit den Carbonylaziden 2, Benzoesäureazid (5) und Diglykolbis(azidoameisensäureester) (6) wollten wir nun feststellen, inwieweit Carbonylazide allgemein zur Synthese von  $\mu$ -Imidokomplexen z. B. des Typs 3 bzw. 4 herangezogen werden können. Die Bis-(azido)verbindung 6 sollte zusätzlich auf ihre Eigenschaften als zweizähniger Ligand geprüft werden.

## **Experimenteller Teil**

Es wurde in absolutierten Lösungsmitteln und unter  $N_2$ -Atmosphäre gearbeitet. IR-Spektren: Perkin-Elmer 283, <sup>1</sup>H–NMR-Spektren: Bruker HFX-90, MS: Varian MAT CH7. Die photolytischen Umsetzungen erfolgten in einem käuflichen Quarzphotolysator der Fa. Normag bei R. T. mit einer Quecksilber UV-Lampe TQ 150 der Fa. Original Hanau Quarzlampen G.m.b.H.  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> (1a) [3] und Benzoesäureazid (5) wurden nach Literaturvorschrift hergestellt, wobei stets das reine Azid verwendet wurde.

0340-5087/80/1000-1196/\$ 01.00/0

Darstellung von Diglykol-bis(azidoameisensäureester) (6),  $C_6H_8N_6O_5$  (6)

Zu einer Lösung von 8 g (0,12 mol) NaN<sub>3</sub> in 50 ml H<sub>2</sub>O wurden bei R. T. und unter Rühren 11,55 g (0,05 mol) Diglykol-bis(chlorameisensäureester), (ClCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird gelblich und eine ölige schwere Phase bildet sich aus. Nachdem alles (ClCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O zugetropft war, wurde noch zwei Stunden gerührt. Die ölige Phase wird in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, mit Wasser gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und auf 30 ml eingeengt. Hierzu werden 30 ml Pentan gegeben und die Lösung auf —78 °C abgekühlt; innerhalb von 24 h fällt 6 in Form weißer, nadelförmiger Kristalle aus. Schmp. 42 °C, Ausbeute 85% (bez. auf (ClCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O). IR (Nujol): 2200(s), 2130(vs) [ $\nu$ <sub>N3</sub>], 1705(s) [ $\nu$ <sub>CO</sub>] cm<sup>-1</sup>, <sup>1</sup>H–NMR ( $\delta$ -Werte, TMS int. St., CDCl<sub>3</sub>): 4,40(m, 4 H); 3,75(m, 4 H).

 $C_6H_8N_6O_5$  (6) (244,2)

Ber. C 29,52 H 3,30 N 34,42, Gef. C 29,73 H 3,59 N 34,37.

Darstellung von ( $\mu$ -Phenylcarbonylimido)-( $\mu$ -oxo)-bis[( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)oxomolybdän[(Mo-Mo),  $\eta^5$ - $C_5H_5(O=)Mo(\mu$ - $NCOC_6H_5)(\mu$ -O)MO(=O)- $\eta^5$ - $C_5H_5$ (7)

Im Photolysator wurden eine Lösung von 4 mmol 5 und 500 mg (1,93 mmol) 1a in 400 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 45 min photolysiert. Unter starker Gasentwicklung färbte sich die Reaktionslösung dunkel; sie wurde auf 15 ml eingeengt und chromatographiert (Kieselgel 0.05-0.2, Säule  $50 \times 3.5$  cm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Die erste farblose Zone war C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCO, die zweite orange C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>Cl. Eine dritte gelbliche Zone konnte wegen zu geringer Mengen nicht charakterisiert werden. Nach Elution letzterer wurde das Elutionsmittel (Diethylether/ $CH_2Cl_2$  1:1) gewechselt. Hierdurch konnte eine vierte Fraktion, die eine gelbe und orange Verbindung enthielt, herausgelöst werden. Eine fünfte leicht rötliche Zone wurde mit Aceton als Elutionsmittel erhalten; sie wurde als Benzamid identifiziert (Elementaranalyse, MS, IR-

<sup>\*</sup> Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. L. Ziegler.

Spektrum). Die vierte Zone wurde nochmals chromatographiert (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $20 \times 2$  cm, Diethylether/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3:2); die gelbe Zone ergab nadelförmige farblose Kristalle, die sich als sym-Diphenylharnstoff (12) erwiesen. Die orange-rote Zone enthielt 7, das durch Einengen des Eluats und Zugabe von n-Pentan bei -25 °C kristallin erhalten werden kann.

Ausbeute an 7 20 mg ( $\sim 2\%$  bez. auf 1a), Schmp. > 190 °C (Zers.).

 $C_{17}H_{15}Mo_2NO_4$  (7) (489,2)

Ber. C 41,74 H 3,09 N 2,86, Gef. C 41,49 H 3,17 N 2,95.

Darstellung von { $\mu$ [2([Azidocarbonyloxy]ethoxy)-ethoxy]carbonylimido}-( $\mu$ -oxo)-[bis( $\eta$ 5-cyclopenta-dienyloxomolybdän)](Mo-Mo),  $\eta$ 5- $C_5H_5(O=)Mo-(<math>\mu$ -O)( $\mu$ - $NCOOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCON_3$ )Mo-(=O)- $\eta$ 5- $C_5H_5$ (8) und { $\mu$ [2(2[Amidocarbonyloxy]-ethoxy]ethoxy]carbonylimido}-( $\mu$ -oxo)-[bis( $\eta$ 5-cyclopentadienyloxomolybdän)](Mo-Mo),  $\eta$ 5- $C_5H_5(O=)Mo(<math>\mu$ -O)-( $\mu$ - $NCOOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCONH_2$ )MO(=O)- $\eta$ 5- $C_5H_5$ (9)

Im Photolysator wurden 2,6 g (10,66 mmol) 6 und 1,3 g (5,02 mmol) 1a gelöst in  $CH_2Cl_2$  1 h photolysiert. Die gelbe Reaktionslösung färbt sich dunkelbraun und Gasentwicklung tritt ein. Die Lösung wird bis auf 15 ml eingedampft und ehromatogra-

phiert (Kieselgel 0,05–0,2;  $70 \times 3,5$  cm;  $CH_2Cl_2$ ). Die erste gelbe Zone enthält nicht umgesetztes 1a, die zweite orange ergibt rote Kristalle, die als  $\eta^5$ - $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$  (10) identifiziert wurden. Nach vollständiger Elution von 10 wurde als Elutionsmittel ein Gemisch von Diethylether/Dichlormethan 1:1 verwendet. Damit wurde zunächst eine dritte gelbe Zone herausgelöst, die wegen ihrer geringen Konzentration und öligen Konsistenz nicht charakterisiert werden konnte. Eine darauf folgende orange vierte Zone enthielt 6 und 8. Darauf wurde Aceton als Elutionsmittel herangezogen und eine fünfte orange Zone eluiert, die 9 und das Urethan  $(H_2NCOOCH_2CH_2)_2O$  (11) enthält.

8 kann kristallin erhalten werden, indem der ölige Rückstand der vierten Zone in 20 ml  $\mathrm{CH_2Cl_2}$  aufgenommen wird. Bei —25 °C fällt dabei innerhalb von 2 Tagen der größte Teil des Azids 6 in Form weißer Kristalle aus, die in der Kälte abfiltriert werden. Nach Einengen des orangen Filtrats wird dieses nochmals chromatographiert (Kieselgel 0,05–0,2;  $20\times1,5$  cm; Diethylether) und von der sehr diffusen orangen Zone der Zentralteil gesammelt. Das Lösungsmittel wird bei R.T. verdampft und der ölige Rückstand in 5 ml  $\mathrm{CH_2Cl_2}$  aufgenommen. Nach Zugabe von 2 ml n-Pentan fallen bei —78 °C langsam orange-rote Kristalle aus.

Ausbeute 25 mg ( $\sim 2\%$  bez. auf 1a); Schmp. > 170 °C (Zers.).

Tab. I. IR-Daten der Spezies 7, 8 und 9 (Nujol, cm<sup>-1</sup>).

7	8	9	Zuordnung		
		3380 w, 3320 vw	$\nu_{ m NH}$		
3110 w	3110 w, 3105 w,	$3250 \mathrm{\ m},\ 3180 \mathrm{\ vw} \ 3110 \mathrm{\ w}$	$ u_{\mathrm{CH}}$ $(\eta^5\text{-}\mathrm{C}_5\mathrm{H}_5)$		
	3095 w 2208 m, 2202 m 2182 m, 2145 m		$ u_{ m asymn3}$		
1730 m 1690 sh, 1675 m	1723 s, 1675 s 1655 sh	1721 s, 1678 s 1615 w	$v_{\text{CO}}$ (Carbamat) $v_{\text{symOCN}}$ (Carbamat, Amid)		
	$1258~\mathrm{sh}$	1405 m 1230 vs, 1240 vs	ν <sub>C</sub> -0, ν <sub>N</sub> COO		
1300 sh, 1265 vs,	$1235-1245 \text{ vs} \\ 1140 \text{ m}, 1125 \text{ sh},$	1140 m, 1110 m,			
1215 w, 1180 w,	1115 sh, 1108 m, 1085 m, 1075 sh.	1092 sh, 1075 m,			
1132 m, 1080 m,	1075 sn, 1043 w, 1035 w, 1030 w,	1060  sh, 1025  sh,			
1025 m	1020  sh, 975  m	1010 m			
925 s	932 sh, 922 sh, 913 s, 900 m	932 sh, 918 s, 902 sh, 882 m	$v_{ m asymMo} = 0$		
845 m, 825 m	$868 \mathrm{\ w,\ }875 \mathrm{\ w} \\ 845 \mathrm{\ m,\ }837 \mathrm{\ m,} \\ 822 \mathrm{\ s}$	$960~ m w \ 832~ m sh,\ 828~ m sh,$			
		818 m			
	783 w, 775 w, 760 w	783 w, 775 w			
	$705 \mathrm{w}$	$697 \mathrm{\ m}$	Mo-O-Mo		

 $\begin{array}{ccccc} C_{16}H_{18}Mo_2N_4O_8 \ (8) & (586,2) \\ & Ber. & C \ 32,78 & H \ 3,09 & N \ 9,56, \\ Gef. & C \ 32,86 & H \ 3,17 & N \ 9,37. \end{array}$ 

Der ölige Rückstand der fünften orangen Zone wurde in 10 ml  $\mathrm{CH_2Cl_2}$  aufgenommen, wobei der größte Teil von 11 als weißer Festkörper zurückblieb. Die  $\mathrm{CH_2Cl_2}$ -Lösung wurde chromatographiert (Kieselgel 0,05–0,2;  $20\times1,5$  cm; Diethylether/Aceton 1:1) und nur der Zentralteil der roten Zone gesammelt. Die Lösung wurde auf 5 ml eingeengt und erneut chromatographiert (Kieselgel 0,05–0,2;  $20\times1,5$  cm;  $\mathrm{CH_2Cl_2/Aceton}$  1:1), wobei wiederum nur der Zentralteil der roten Zone gesammelt wurde. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 10 ml  $\mathrm{CH_2Cl_2/n\text{-}Pentan}$  3:2 gelöst; bei —25 °C kristallisieren nach einigen Tagen rote Kristalle aus.

Ausbeute 10 mg ( $\sim$ 1,5% bez. auf 1a), Schmp. > 190 °C (Zers.).

 $\begin{array}{ccccc} C_{16}H_{20}Mo_2N_2O_8 \ (9) & (559,2) \\ & Ber. & C \ 34,37 & H \ 3,42 & N \ 5,01, \\ & Gef. & C \ 33,99 & H \ 3,74 & N \ 4,90. \end{array}$ 

IR-Daten von 7, 8 und 9 bzw.  $^1H$ -NMR-Daten von 8 und 9 sind in Tab. I bzw. II zusammengefaßt, Massenspektren in Tab. III.

## Diskussion

Durch Reaktion gemäß Gleichungen (1) bzw. (2) erhielten wir die Nitrenkomplexe 8 und 9 bzw. 7, die ebenso wie 6 durch Elementaranalyse, IR-,  $^1\text{H-NMR-}$  und Massenspektren charakterisiert wurden; offensichtlich wurde die Bis(Azido)-Verbindung 6 von uns ebenfalls erstmals hergestellt. Die metallorganischen Substrate  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>R (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ti(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>,  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(CO)<sub>2</sub>, (CO)<sub>5</sub>MnCF<sub>3</sub> und  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>V(CO)<sub>4</sub>

Tab. II. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 8 und 9 (δ-Werte, TMS, CDCl<sub>3</sub>).

8	9
6,26 s, $10 \text{H} (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ; 4,47 m, $4 \text{H} (2 \times \text{CH}_2\text{-Gruppen neben NCOO})$ ; 3,92 m, $4 \text{H} (2 \times \text{CH}_2\text{-Gruppen neben O})$	6,22 s, $10 \text{H } (\eta^5 \cdot \text{C}_5 \text{H}_5);$ 4,20 m, $4 \text{H } (2 \times \text{CH}_2 \cdot \text{Gruppen neben NCOO});$ 3,67 m, $4 \text{H } (2 \times \text{CH}_2 \cdot \text{Gruppen neben O});$ 2,3 s, $2 \text{H } (\text{NH}_2)$

Tab. III. Massenspektren der Spezies 7, 8 und 9 (Ionenquellen-Temp. 150 °C, Elektronenenergie 70 eV).

7 (Probentemperatur 180 °C)		8 (135 °C)		9 (15	50 °C)		
m/e	Intens. $[\%]$	Zuordnung	m/e	Intens. $[\%]$	m/e	Intens. [%]	Zuordnung
489	0,7	$(\mathrm{CpMoO})_2(\mu\text{-O})$			517	2,5	$(CpMoO)_2(O)(NCOOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)$
(Molp		$(\mu\text{-NCOC}_6\text{H}_5)$					
386	100	$(CpMoO)_2(\mu - O)_2$	<b>456</b>	1,2	<b>456</b>	1,8	$(CpMoO)_2(O)(NCOOCH_2CH_2)$
368	12,5	$386-\mathrm{H}_2\mathrm{O}$ ?	412	3	<b>412</b>	8,5	$(CpMoO)_2(\mu - O)(-NCO)$
321	20	$CpMo_2O_4$	386	12	386	18	$(CpMoO)_2(\mu-O)_2$
295	13	$(\bar{\mathrm{C}}_{3}\mathrm{H}_{3})\mathrm{MoO}_{4}$	368	9	368	8,5	$[C_5H_4MoO]_2(O)$ oder $(CpMoO)_2N$
244	8	$Cp_2MoO$	321	9	321	8,5	$CpMo_2O_4$
226	6,5	$244 \cdot H_2O$ ?			284	100	$CpMo(O)(OH)(OCH_2CH_2)_2$
195	8	$CpMoO_2$			244	8	· , , , , ,,-
179	17	CpMoO			240	24	
153	5	$(\dot{C}_3H_3)MoO$	237	100	237	28	$CpMoO_2(NCO)$
103	5	$C_6H_5CN$			218	40	$M_0O_2(OCH_2CH_2)_2$
77	37	$C_6H_5$	210	36			
65	7	$C_5H_5$	204	42	204	34	$MoO_2(OCH_2)(OCH_2CH_2)$
00	•	CULLU	-01		196	28	CpMoO(OH)
					179	28	CpMoO
					174	23	$MoO_2(OCH_2CH_2)$
			166	66	1,1	20	11002(001120112)
			114	> 100			$(\mathrm{CH_2})_2\mathrm{OCON_3}$
			98	21	98	5,6	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCON <sub>3</sub> Mo
			90	21	89	>100	$OCH_2CH_2OC_2H_5$
			88	57			
					88	> 100	$(\mathrm{OCH_2CH_2})_2$
			79	96	0.0	- 100	C. II
			66	60		> 100	$\operatorname{CpH}$
			65	> 100	65	> 100	Cp

$$C_{pMo}(CO)_{3}CH_{3} + (N_{3}-C-OCH_{2}-CH_{2}-I_{2}O \xrightarrow{CH_{2}CI_{2}} \xrightarrow{C_{p}} \xrightarrow{C_{p}} \xrightarrow{O} \xrightarrow{O} \xrightarrow{O} C_{p} C_{p} \xrightarrow{O} C_{p} C_{p} \xrightarrow{O} C_{p} C_{p}$$

ergaben photolytisch weder mit 2 noch mit 5 bzw. 6 Reaktionen im gewünschten Sinne. Die Möglichkeit, photolytisch aus Carbonylaziden und metallorganischen Substraten Nitrenkomplexe zu synthetisieren, ist nach unseren Untersuchungen damit auf Spezies mit Molybdän und Wolfram als Zentralatom beschränkt. Eine mögliche Erklärung hierfür ist in der Fähigkeit von Mo und in gewissem Maße auch von W zu sehen, stabile hoch oxidierte Zwischenstufen bilden zu können. Das Vorliegen solcher hoch oxidierter Spezies ist offenbar die Voraussetzung für die Entstehung von Nitrenkomplexen [4]. Bei den Umsetzungen von z. B.

 $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>R bzw.  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> wurden neben den Dimeren [ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>M(CO)<sub>n</sub>]<sub>2</sub> (M = Fe, n=2; Cr, n=3), organischen Produkten und Ferrocen lediglich Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als oxidierte Spezies beobachtet.

Bei den Umsetzungen gemäß Gl. (1) bzw. (2) entsteht ebenso wie bei der Reaktion von 1a mit 2 [1] stets 10; dies beweist, daß das Lösungsmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> an den Reaktionen teilnimmt. Ein weiterer Hinweis ergibt sich durch die Bildung des Urethans 11 (Gl. (1)), was am sinnvollsten durch eine Wasserstoffabstraktion aus dem Lösungsmittel und anschließende Wasserstoffabfangreaktion durch das freie Nitren erklärt wird [1]; auch die Bildung des Amids 13 (Gl. (2)) ist auf diese Weise verständlich. Das Isocyanat 14 (Gl. (2)) ist ein erwartetes Produkt, das auch bei der Photolyse von 5 allein zu etwa 40%–60% durch Curtius-Umlagerung entsteht; aus dem restlichen Azid entsteht freies Car-

bonylnitren; thermisch entsteht kein freies Nitren [5]. Somit ist ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen von freien Nitrenen im Reaktionsmedium die Beobachtung, daß 8 und 9 thermisch und photolytisch, 7 jedoch nur photolytisch entsteht.

Die in den Gleichungen (1) bzw. (2) dargestellten Strukturformeln für 8 und 9 bzw. 7 ergeben sich durch Vergleich der spektroskopischen Daten (Tab. I–III) mit denen der Spezies 3 und 4; die Strukturen der Verbindungen 3a und 4 waren durch Röntgenstrukturanalyse abgesichert worden [2]. Anzumerken ist, daß im Gegensatz zur Reaktion von 1a mit 2 bei den hier beschriebenen Reaktionen keine Produkte des Typs 3 beobachtet wurden; die Bildung der Spezies 4 scheint auch hier bevorzugt zu sein [1].

Das Massenspektrum (Tab. III) von 8 und 9 zeigt ebenso wie das der Verbindungen 3 und 4 als erste Abspaltung die von Cyanat bzw. Isocyanat, die zu den offensichtlich stabilen  $Bis(\mu-O)$ -Spezies 15 führt (Gl. (3)).

Der Abspaltung von Cyanat bzw. Isocyanat bei 8 und 9 entspricht bei 7 die Abspaltung von Benzonitril bzw. Isonitril (Gl. (4)).

Die Zusammensetzung von m/e = 386 wurde simuliert; die Übereinstimmung von berechneter und beobachteter Isotopenverteilung war sehr gut [6].

Dies gilt auch für andere Bruchstücke, z.B. m/e =

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung von Sachmitteln; R. Korswagen ist Stipendiat des DAAD.

<sup>[1]</sup> R. Korswagen und M. L. Ziegler, Z. Naturforsch. 34b, 1507 (1979).

<sup>[2]</sup> R. Korswagen und M. L. Ziegler, Acta Crystallogr.

B 35, 2554 (1979).
[3] J. J. Eisch und R. B. King, Transition-Metal Compounds, Bd. 1, 1. Aufl. Organometallic Synthesis, S. 145, Academic Press, N. Y. 1965.

<sup>[4]</sup> S. Cemini und G. La Monica, Inorg. Chim. Acta 18, 279 (1976).

<sup>[5]</sup> W. Lwoski, Nitrenes, 1. Aufl., S. 198, Interscience

Publishers, New York 1970.
[6] R. W. Olsen, ISTOP-Programm, Space Science Lab. California, Version Universität Heidelberg 1975.