

*Journal of Organometallic Chemistry*, 132 (1977) 255—263  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ELEKTRONENREICHE ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE

### IV \*. DIEN-BIS(PHOSPHIN)-MOLYBDÄNDICARBONYLE

FRANZ HOHMANN<sup>a</sup>, HEINDIRK tom DIECK<sup>\*a</sup>, THOMAS MACK<sup>a</sup> und  
 DIETER LEIBFRITZ<sup>b</sup>

*Institut für Anorganische Chemie<sup>a</sup> und Organische Chemie<sup>b</sup> der Universität Frankfurt,  
 Theodor-Stern-Kai 7, 6000 Frankfurt/Main 70 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 5. November 1976)

#### Summary

Dienes can replace the acetonitrile in  $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Mo}(\text{PBu}_3)_2(\text{CO})_2$  or acetonitrile and the one phosphine *trans* to the CO group in  $(\text{CH}_3\text{CN})\text{Mo}(\text{PBu}_3)_3(\text{CO})_2$  under mild conditions. IR-, H NMR, <sup>13</sup>C NMR and electronic spectra of the new (diene)Mo(PBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub> complexes are discussed and compared with similar compounds of other transition metals.

#### Zusammenfassung

Diene substituieren unter milden Bedingungen in  $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Mo}(\text{PBu}_3)_2(\text{CO})_2$  Acetonitril oder in  $(\text{CH}_3\text{CN})\text{Mo}(\text{PBu}_3)_3(\text{CO})_2$  Acetonitril und das *trans* zu CO stehende Phosphin. IR-, H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und Elektronenspektren der neuen (Dien)Mo(PBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>-Komplexe werden diskutiert und mit ähnlichen Verbindungen anderer Übergangsmetalle verglichen.

#### Einleitung

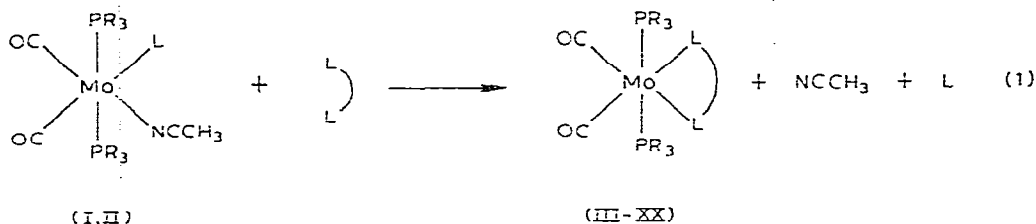
Butadien ist als Komplexligand an Übergangsmetallen schon lange bekannt [1]. Seine Ligandeneigenschaften sowie die ähnlicher Liganden, so auch des Cyclooctatetraens und des Norbornadiens, sind intensiv untersucht worden [2—6]. Das Interesse an diesen Liganden hat bis heute infolge erweiterter Messmethoden (z.B. <sup>13</sup>C-NMR [7—12]) sowie neuer Synthesewege (Photochemie, Metallatomsynthese, Katalyse) nicht nachgelassen [13—18]. Mit den Hexacarbonylen der VI. Nebengruppe reagiert Butadien unter Bildung von Bis(butadien)-

\* III. Mitteilung s. Lit. 32.

metallcarbonylen [2]. Durch Metallatomsynthesen konnten Butadien-tetracarbonyl-chrom [15] und Tris(butadien)-molybdän [16] erhalten werden. Die Bis-(phosphin)-dicarbonyl-molybdän-Gruppe ähnelt der Tricarbonyl-eisen-Gruppe in der Tendenz, Komplexe mit Vierelektronendonatoren zu bilden. Die Eigenschaften von Dien-Komplexen an diesem extrem elektronenreichen System, auch im Hinblick auf mögliche katalytische Aktivierung, sollten untersucht werden.

### Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektren von Dien-bis(tributylphosphin)-molybdändicarbonylen

Die leicht substituierbaren Verbindungen I oder II [19] reagieren bereits bei Raumtemperatur mit Diolefinen nach Gl. 1. Nur einige typische Vertreter (III, IV, V, XVI) wurden kristallin isoliert und genauer untersucht, die übrigen in situ dargestellt und vermessen (Gl. 1).



(I, R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, L = PR<sub>3</sub>)

II, R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, L = NCCH<sub>3</sub>)

$\left. \begin{array}{c} \text{L} \\ \text{L} \end{array} \right\} = \text{Dien}$

Tabelle 1 enthält die  $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen der dargestellten bzw. in situ vermessenen Komplexe.

Die Reaktionsgeschwindigkeit nach Gl. 1 in Methanol oder n-Hexan bei Raumtemperatur ist sehr unterschiedlich (2 min–100 h) und von sterischen Faktoren abhängig; so reagiert Cyclooctatetraen in Methanol bei Raumtemperatur nur mit II. Die orangefarbenen (Butadien) bis dunkelroten (Cyclooctatetraen) Dien-Komplexe III und IV sind unempfindlicher als die Ausgangsverbindung I und II. In organischen Lösungsmitteln sind die Dienkomplexe recht gut löslich. Mit Säuren lassen sich die Komplexe mit konjugiertem Dienteil protonieren. IV (COT) z.B. reagiert mit HCl oder HClO<sub>4</sub> zu gelben Komplexen. Wahrscheinlich entsteht wie beim Eisen(0) [20–24] das Bicyclo-[5.1.0]-octadienyl-bis(phosphin)-dicarbonyl-molybdän-Kation. Der Komplex mit Chloridanion zeigt zwei gleichintensive  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen bei 1942 und 1845 cm<sup>-1</sup>.

Charakteristisch für die Komplexe I–XX sind zwei etwa gleichintensive CO-Absorptionen im IR-Spektrum (*cis*-Dicarbonyl) um 1900 und 1810 cm<sup>-1</sup>. Da die neugebildeten Komplexe gegenüber I und II stark zu höheren Frequenzen verschobene CO-Banden aufweisen, kann ihre Bildung leicht IR-spektroskopisch verfolgt werden. Bei den Nujolspektren von III–XX handelt es sich um Lösungsspektren. Erwartungsgemäss differieren die CO-Banden mit Ausnahme des Perchlorbutadienkomplexes XI wenig und zeigen damit ähnlichen Bindungscharakter für die Diene an. Zum Vergleich bringt Tab. 2 die entsprechenden  $\nu(\text{CO})$ -Fre-

TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ -VALENZFREQUENZEN VON DIEN-BIS(TRIBUTYLPHOSPHIN)-MOLYBDÄNDICARBONYL-KOMPLEXEN III–XX SOWIE DEN AUSGANGSKOMPLEXEN I UND II (in  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>a</sup>

| Nr.   | Dien                           | $\nu(\text{CO})$ Frequenzen in |                    |
|-------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------|
|       |                                | $\text{CH}_3\text{OH}$         | Alkan <sup>b</sup> |
| I     |                                |                                | 1811 1741          |
| II    |                                |                                | 1788 1712          |
| III   | Butadien-(1,3)                 | 1898 1815                      | 1909 1820          |
|       |                                | 1892 1805 (KBr)                |                    |
| IV    | Cyclooctatetraen               | 1905 1812                      | 1908 1822          |
| V     | Norbornadien                   | 1900 1820                      | 1890 1818          |
| VI    | Pentadien-(1,3)                | 1896 1810                      |                    |
| VII   | Isopren                        | 1900 1810                      | 1905 1820          |
| VIII  | 2,3-Dimethylbutadien-(1,3)     | 1890 1790                      |                    |
| IX    | 5-Phenylpentadien-(2,4)        | 1922 1824                      |                    |
| X     | 1,4-Diphenylbutadien-(1,3)     | 1912 1820 (n-Hexan)            |                    |
| XI    | Pentadien-(1,3)carbonsäure-(1) | 1910 1820                      |                    |
| XII   | Hexadien-(1,4)                 | 1930 1822                      |                    |
| XIII  | Hexachlorbutadien-(1,3)        | 1946 1864                      |                    |
| XIV   | Cyclohexadien-(1,4)            | 1915 1815                      | 1905 1810          |
| XV    | Cyclohexadien-(1,3)            | 1915 1815                      | 1903 1814          |
| XVI   | Norbornadien <sup>c</sup>      |                                | 1888 1798          |
| XVII  | Cyclooctadien-(1,3)            | 1910 1811 (Petroläther)        |                    |
| XVIII | Cyclooctadien-(1,5)            | 1900 1785                      | 1900 1820          |
| XIX   | Cycloheptatrien                | 1918 1810                      |                    |
| XX    | Muconsäuremethylester          | 1930 1848                      |                    |

<sup>a</sup> Die Verbindungen wurden mit Ausnahme der kristallin isolierten Komplexe III, IV, V, und XVI in situ vermessen. <sup>b</sup> Lösungsspektren in Nujol, Hexan oder Petroläther. <sup>c</sup> Komplex mit 2  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ; Suspension in Nujol.

quenzen für Heterodien- $\pi$ - und Diheterodien-Chelat-Komplexe.

Man erkennt sofort, dass aus der Lage der  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen kaum Rückschlüsse lediglich auf das  $\pi$ -Akzeptorverhalten eines Liganden möglich sind. Aus Elektronegativitätsgründen sollte dieses bei Aza- und Oxadienen besser sein als bei den C-Systemen [25]. Das Akzeptorvermögen von S-haltigen  $\pi$ -Systemen, selbst von Thiooxamiden [28], ist wegen der relativ schlechten C–S- $\pi$ -Bindung

TABELLE 2

$\nu(\text{CO})$ -VALENZFREQUENZEN VON HETERODIEN-BIS(TRIBUTYLPHOSPHIN)DICARBONYLMOLYBDÄNKOMPLEXEN

| Heterodien   | Komplextyp <sup>a</sup> | $\nu(\text{CO})$ Nujol) |      | Lit.   |
|--|-------------------------|-------------------------|------|--------|
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}=\text{NC}_6\text{H}_5$            | $\pi$                   | 1905                    | 1817 | 25     |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ | $\pi$                   | 1893                    | 1811 | 25     |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}=\text{O}$                         | $\pi$                   | 1920                    | 1830 | 25, 26 |
| $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{O}$                                  | $\pi$                   | 1914                    | 1824 | 25, 26 |
| $(\text{CH}_3)_3\text{CN}=\text{CHCH}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3$              | $\chi$ N,N              | 1869                    | 1780 | 27     |
| $\text{H}_2\text{NN}=\text{CHCH}=\text{NNH}_2$                               | $\chi$ N,N              | 1780                    | 1707 | 25     |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_5$                               | $\chi$ O,O              | 1890                    | 1792 | 25     |
| Phenanthrenchinon  | $\chi$ O,O              | 1912                    | 1818 | 25     |
| $(\text{CH}_3)_2\text{NCSCSN}(\text{CH}_3)_2$                                | $\chi$ S,S              | 1920                    | 1838 | 28     |

<sup>a</sup>  $\pi$ : Butadienartige Koordination;  $\chi$ : Chelat mit Angabe der Koordinationszentren.

erfahrungsgemäss gut, wie die Chemie der Dithiolene erweist [29].

Informativer sind Messungen am komplexierten Liganden selbst. Tab. 3 gibt die Lage der C=C-Valenzfrequenzen einiger Systeme an. Meist findet man für die Mo-Komplexe die niedrigsten Frequenzen, was für den Elektronenreichtum des  $\text{Mo}(\text{PR}_3)_2(\text{CO})_2$ -Systems spricht.

### Kernresonanzspektren

Am Beispiel der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Butadien-, Norbornadien- und Cyclooctatetraenkomplexe, III, IV und V kann die Ähnlichkeit mit entsprechenden Eisen-tricarbonylkomplexen aufgezeigt werden. Tabelle 4 gibt die  $^1\text{H}$ -NMR-Werte wieder.

Tabelle 5 gibt die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von III, V sowie von  $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{CO})_3$  und  $(\text{COT})\text{Fe}(\text{CO})_3$  wieder.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der olefinischen Kohlenstoffatome ähneln weitgehend denen der entsprechenden Eisenkomplexen [7–11], zeigen indes eine um 3–4 ppm geringere Verschiebung nach tiefem Feld. Die  $^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Signale sind deutlich verschieden und auf Grund der in den Eisen- und Molybdänkomplexen vorliegenden anderen Symmetrie nicht miteinander vergleichbar. Die  $^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Signale der "trans" zum Dienliganden stehenden CO-Gruppen liegen (bezogen auf TMS) für 1,4-Diazadien-molybdäntetracarbonyl-Komplexe bei 224 ppm, für Tricarbonylkomplexe bei 234 ppm und für Dicarbonylkomplexe bei 250 ppm [31]. Die  $^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Signale für III (Butadien) findet man bei 238 ppm, für IV (COT) bei 247 ppm. Sie sind durch die beiden äquivalenten Phosphoratome zu einem symmetrischen Triplet (III:  $J(\text{PC})$  20.1 Hz, IV:  $J(\text{PC})$  20.9 Hz) aufgespalten. Tieftemperaturmessungen an IV zeigten in Oktadeuterotoluol bis  $-85^\circ\text{C}$  noch nicht das "Einfrieren" der COT-Ligandenbewegung.

TABELLE 3

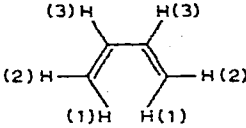
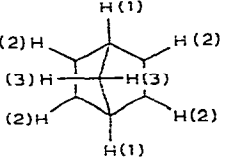
VERGLEICH DER C=C-SCHWINGUNGSFREQUENZEN BEI VERSCHIEDENEN OLEFIN-METALL-KOMPLEXEN<sup>a</sup>

| Nr. |  | C=C-Schwingung ( $\text{cm}^{-1}$ ) |                   |           |
|-----|--|-------------------------------------|-------------------|-----------|
| III | <i>trans</i> -Butadien   | 1638                                | 1599              |           |
|     | $\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3$                   | 1464                                |                   |           |
|     | $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{Mo}(\text{CO})_2$               | 1466                                |                   |           |
|     | $(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{PBu}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_2$ | 1460                                |                   |           |
| IV  | Cyclooctatetraen   | 1613                                | 1513              |           |
|     | $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$                   | 1477                                | 1464              | 1414      |
|     | $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_6$                 | 1553                                | 1486              | 1456 1419 |
|     | $\text{C}_8\text{H}_8\text{CoC}_5\text{H}_5$                   | 1431                                |                   |           |
|     | $\text{C}_8\text{H}_8(\text{PBu}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_2$   | 1540                                | (Phosphinbereich) |           |
| V   | Norbornadien   | 1550                                |                   |           |
|     | $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_4$ <sup>b</sup>      | 1428                                |                   |           |
| XVI | $\text{C}_7\text{H}_8(\text{PBu}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_2$   | 1420                                |                   |           |
|     | $\text{C}_7\text{H}_8(\text{Ph}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_2$    | 1425                                |                   |           |
| XV  | 1,3-Cyclohexadien  | 1621                                |                   |           |
|     | $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$                   | 1469                                |                   |           |
|     | $(\text{C}_6\text{H}_8)_2\text{Mo}(\text{CO})_2$               | 1468                                |                   |           |
|     | $(\text{C}_6\text{H}_8)_2\text{Cr}(\text{CO})_2$               | 1471                                |                   |           |
|     | $(\text{C}_6\text{H}_8)(\text{PBu}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_2$ | 1455                                |                   |           |

<sup>a</sup> Alle Vergleichswerte aus l.c. [2]. <sup>b</sup>  $\text{C}_7\text{H}_8$  = Norbornadien.

TABELLE 4

CHEMISCHE VERSCHIEBUNG  $\delta$  (in ppm gegen i.TMS) DER H-NMR-SPEKTREN VON III, IV, V, XIX, SOWIE ANALOGER KOMPLEXE

|     |   | H <sub>3</sub>   | H <sub>2</sub> | H <sub>1</sub> | Lit.  |
|-----|---|------------------|----------------|----------------|-------|
| III |  |                  |                |                |       |
|     | <chem>C5H5VC4H6(CO)2</chem>   | 4.4              | 2.2            | -0.2           | 2     |
|     | <chem>C5H5MnC4H6(CO)</chem>   | 4.7              | 1.8            | -1.6           | 2     |
|     | <chem>[C4H6Co(CO)2]2</chem>   | 4.0              | 1.7            | 0.7            | 2     |
|     | <chem>C4H6Fe(CO)3</chem>  | 5.28             | 1.68           | 0.22           | 2     |
|     | <chem>(C4H6)2Mo(CO)2</chem>   | 4.2              | 1.4            | 0.2            | 2     |
|     | <chem>C4H6(PBu3)2Mo(CO)2</chem>   | 4.8              | 2.4            | 0.1            | 2     |
|     |   | H <sub>1-8</sub> |                |                | Lit.  |
| IV  |   | 5.7              |                |                | 2, 3  |
|     | COT bei RT  | 5.2              |                |                | 2, 6  |
|     | (COT)Fe(CO) <sub>3</sub> bei RT   | 5.2              |                |                | 3     |
|     | (COT)Mo(CO) <sub>3</sub>  | 4.9              |                |                |       |
|     |   | H <sub>1</sub>   | H <sub>2</sub> | H <sub>3</sub> | Lit.  |
| V   |  |                  |                |                |       |
|     | <chem>C7H8Mo(CO)4</chem> <sup>a</sup>   | 3.50             | 6.62           | 1.95           | 2     |
|     | <chem>C7H8Fe(CO)3</chem>  | 3.82             | 4.97           | 1.35           | 2     |
|     | <chem>C7H8(PBu3)2Mo(CO)2</chem>   | 3.35             | 3.15           | 1.25           | 2, 30 |
|     |   | 3.04             | 3.22           | b              |       |

<sup>a</sup> C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> = Norbornadien. <sup>b</sup> Nicht zu zuordnen, da von Phosphinprotonen überlagert.

### Elektronenspektren

Tabelle 6 enthält die Absorptionsmaxima der Elektronenspektren von III (Butadien), IV (COT) und V (Norbornadien), von entsprechenden Verbindungen mit  $\pi$ -gebundenem Heterodienliganden sowie von COT-Eisentricarbonyl. Figur 1 zeigt die Elektronenspektren von III und IV gemessen in n-Hexan.

Die farbbestimmende Absorption, in den Dienkomplexen mit konjugiertem Dien zwischen 19000 und 21000 cm<sup>-1</sup> gelegen, ist unter der vorliegenden angenäherten Symmetrie C<sub>2v</sub> einem CT-Übergang  $d_{yz} \rightarrow \pi_3$  Dien zuzuordnen. Aus dem Solvatochromiegang ist zu schliessen, dass das ursprüngliche  $\pi_3$  energetisch über  $d_{yz}$  liegt, d.h. die CT-Anregung findet vom Metall auf den Liganden statt [25].

TABELLE 5

<sup>13</sup>C-NMR-WERTE VON III, IV SOWIE VON C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Fe(CO)<sub>3</sub> UND (COT)Fe(CO)<sub>3</sub> BEI 25°C (in ppm bezogen auf TMS)

|     |   | C <sub>1,4</sub> | C <sub>2,3</sub> | C(CO) | Lös. mittel                   | Lit.     |
|-----|---|------------------|------------------|-------|-------------------------------|----------|
| III | <chem>C4H6Mo(PBu3)2(CO)2</chem>                           | 43.2             | 83.2             | 237.9 | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> |          |
|     | <chem>C4H6Fe(CO)3</chem>                                  | 35.4             | 80.4             | 208.4 | CS <sub>2</sub>               | 7, 8, 11 |
|     |   | 41.1             | 86.2             | 212.4 | Aceton                        | 10       |
|     |   |                  | C(COT)           | C(CO) |                               |          |
| IV  | (COT)Mo(PBu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> |                  | 95.5             | 247.2 | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> |          |
|     | (COT)Fe(CO) <sub>3</sub> (-20°C)                          |                  | 99.8             | 211.7 | CS <sub>2</sub>               | 19       |

TABELLE 6

ELEKTRONENSPEKTREN VON DIEN- UND HETERODIEN-MOLYBDÄNDICARBONYLEN SOWIE VON COT-EISENTRICARBONYL

| Komplex   | Lösungsmittel                 | $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) |       |       | Lit. |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------|-------|------|
| III (Butadien)  | n-Hexan                       | 21650                             | 29940 |       |      |
| IV (COT)  | n-Hexan                       | 19920                             | 26250 | 33560 |      |
| V (Norbörnadien)  | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | 29000                             | 30860 |       |      |
| (COT)Fe(CO) <sub>3</sub>  | HCCl <sub>3</sub>             | 23260                             | 33000 |       | 2    |
| Mo(PEu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> -Zimtanil    | n-Hexan                       | 19380                             | 26040 | 28330 | 25   |
| Mo(PEu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> -Zimtaldehyd | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | 20960                             | 27550 | 29940 | 26   |

Der Vergleich zwischen IV und COT-Eisentricarbonyl zeigt den grösseren Elektronenreichtum des Molybdänsystems an, wie er beim Vergleich von Nitrilkomplexen beider Metallsysteme noch wesentlich besser verdeutlicht werden kann [19,32]. Den etwas intensiveren Übergang bei 30000 cm<sup>-1</sup> ordnen wir im Falle von III dem Übergang  $d_{xy} \rightarrow \pi_4$  (Dien) zu, obgleich die Termfolge im freien Liganden dagegen spricht. Gestützt wird diese Zuordnung durch das Elektronenspektrum des Norbornadienkomplexes V, das eine Absorption bei 30860 cm<sup>-1</sup> mit einer Schulter bei etwa 29000 cm<sup>-1</sup> zeigt. Zwei isolierte Olefine, die in *cis*-Position zueinander stehen, besitzen unter  $C_{2v}$  drei Möglichkeiten mit besetzten *d*-Zuständen Rückbindungswechselwirkung einzugehen wie Fig. 2 zeigt.

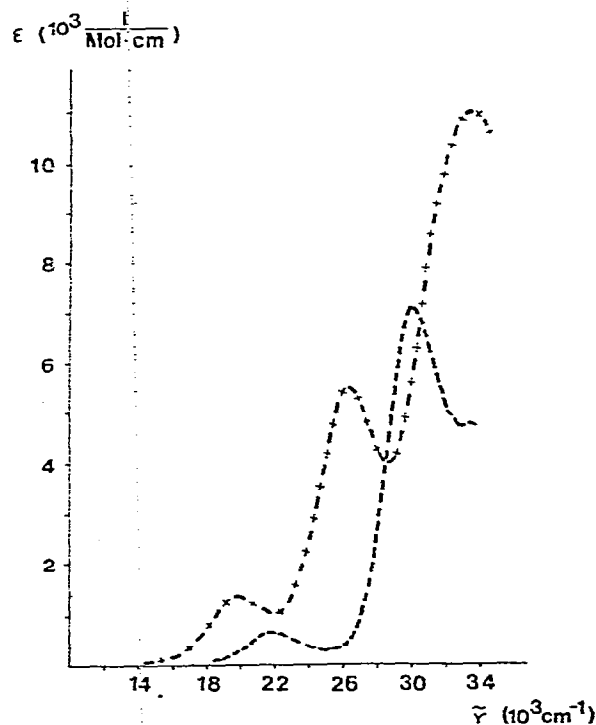


Fig. 1. Elektronenspektren von III und IV in n-Hexan.

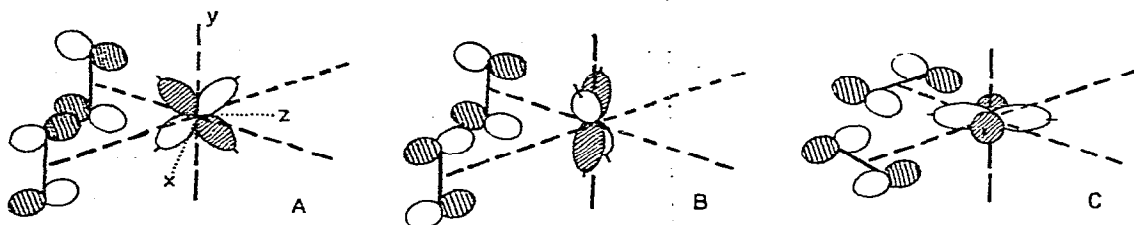


Fig. 2.  $d-\pi^*$ -Wechselwirkung für *cis*-Bis(olefin)-molybdän(0)-Komplexe.

Die Doppelbindungen im Norbornadienkomplex V kann man als zwei angenähert isolierte, sterisch fixierte Olefine ansehen. Norbornadien kann wie Butadien nur mit zwei  $d$ -Orbitalen (Fig. 2) in Wechselwirkung treten. Die Übergänge nach A und B sollten aber energetisch weniger verschieden sein als die "through-space"-Wechselwirkung im freien Norbornadien [33]. Die Anordnung C kann nur durch zwei unabhängige Olefine (C=C-Bindungen in einer Ebene) eingenommen werden. Elektronenspektren entsprechender Bis(äthylen)-Komplexe könnten zur weiteren Klärung beitragen.

### Experimenteller Teil

Bei der Darstellung und den Untersuchungen der Verbindungen wurden die üblichen Vorsichtsmaßnahmen für luftempfindliche Substanzen beachtet. IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Infrarotspektrographen Modell 325 aufgenommen.

Zur Messung von Elektronenspektren diente ein Cary-N-14. Die Elektronenspektren wurden mit Hilfe eines Rechenprogrammes, das von Dr. W. Ensslin, Univ. Düsseldorf, erstellt wurde, ausgewertet und gezeichnet.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden an einem Varian-T-60 gemessen.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-HX90/4-15"-Gerät nach Puls-Fourier-Transform Technik gemessen.

Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Phosphor wurden mikroanalytisch im analytischen Laboratorium der Farbwerke Hoechst bestimmt. Die Ausgangskomplexe I und II wurden nach Literaturvorschrift gewonnen [27].

#### *Butadien-dicarbonyl-bis(tributylphosphin)-molybdän(0) (III)*

80 ml luftfreies Methanol werden mit Butadien gesättigt. Man versetzt mit 4.0 g (5 mMol) Acetonitril-dicarbonyl-tris(tributylphosphin)-molybdän(0) (I). Nach etwa 1 h Rühren bei RT ist alles I in Lösung gegangen; wenig später beginnt III in orangefarbenen Nadeln auszufallen. Filtration, Waschen mit Methanol, Einengen der Mutterlauge, Kühlen auf  $-20^\circ\text{C}$  und erneutes Aufarbeiten führt zu einer Gesamtausbeute von 2.0 g (65% d. Th.). Analyse: Gef.: C, 59.2; H, 10.2; P, 10.1  $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{MoO}_2\text{P}_2$  ber.: C, 59.0; H, 9.9; P, 10.1%; Mol.-Masse, 610.71.

#### *Norbornadien-dicarbonyl-bis(tributylphosphin)-molybdän(0) (V)*

1.2 g (1.9 mMol) Bis(acetonitril)-dicarbonyl-bis(tributylphosphin)-molybdän(0) werden mit 0.2 ml (1.9 mMol) Norbornadien in 20 ml Methanol 48 h bei RT gerührt. Danach wird auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. Es fallen gelbe Kristalle aus, die man

absaugt, mit Methanol wäscht und im Vakuum trocknet. Ausbeute 0.7 g (68% d. Th.). Analyse: Gef.: C, 61.5; H, 9.7; Mo, 14.4; P, 9.7.  $C_{33}H_{62}MoO_2P_2$  ber.: C, 61.1; H, 9.6; Mo, 14.8; P, 9.6%; Mol.-Masse, 648.76.

*Norbornadien-dicarbonyl-bis(triphenylphosphin)-molybdän(0) (XVI)*

Man lässt eine Suspension von 30 ml Methanol, 4 ml Norbornadien und 1.1 g (1.5 mMol) Bis(acetonitril)-dicarbonyl-bis(triphenylphosphin)-molybdän(0) (Synthese nach [27]) 72 h bei RT rühren. An den Wänden des Reaktionsgefäßes setzt sich ein gelber Niederschlag ab, den man absaugt, mit Methanol wäscht und im Vakuum trocknet. Ausbeute 0.9 g (81% d. Th) Analyse: Gef.: C, 70.5; H, 5.3.  $C_{45}H_{38}MoO_2P_2$  ber.: C, 70.3; H, 5.0%; Mol.-Masse, 768.70.

*Cyclooctatetraen-dicarbonyl-bis(tributylphosphin)-molybdän(0) (IV)*

5.8 g II (9 mMol) werden in 40 ml Methanol mit 1.1 ml (9 mMol) Cyclooctatetraen 12 h bei RT gerührt. Die entstandenen dunkelroten Kristalle werden abgesaugt, mit Methanol gewaschen und in Vakuum getrocknet. Ausbeute 5.5 g (90% d. Th.). Analyse: Gef.: C, 61.7; H, 9.5.  $C_{34}H_{62}MoO_2P_2$  ber.: C, 61.8; H, 9.5%; Mol.-Masse, 660.77.

*Komplexe VI—XV und XVII—XX*

Gleiche Teile von I und dem betreffenden Dien wurden über Nacht bei Raumtemperatur in Methanol oder n-Hexan umgesetzt und danach IR-spektroskopisch vermessen. Für Nujolspektren wurden die Lösungen eingeeengt und die verbleibenden, schlecht kristallisierenden Substanzen mit Nujol verrieben, es handelt sich um Lösungsspektren.

Dank

Diese Arbeit wurde gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie. Der BASF-A.G. Ludwigshafen, danken wir für die grosszügige Spende von  $Mo(CO)_6$ . Die mikroanalytischen Bestimmungen wurden in der analytischen Abteilung der Farbwerke Hoechst durchgeführt; für diese wertvolle Hilfe sagen wir besonderen Dank.

Literatur

- 1 H. Reihlen, A. Grühl, G. von Hessling und O. Pfrengle, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 482 (1930) 161.
- 2 E.O. Fischer und H. Werner, *Metall- $\pi$ -Komplexe mit di- und oligoolefinischen Liganden*, Verlag Chemie, Weinheim, 1963.
- 3 C.G. Kreiter, A. Maasböhl, F.A.L. Anet, H.D. Kaesz und S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3444.
- 4 R. Grubbs, R. Breslow, R. Herber und S.J. Lippard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 6864.
- 5 F.A. Cotton, A. Davison, T.J. Marks und A. Musco, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6589.
- 6 C.E. Keller, B.A. Shoulders und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4760.
- 7 H.G. Preston, Jr. und J.C. Davies, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1585.
- 8 L. Kruczynski und J. Takats, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 932.
- 9 G. Rigatti, G. Boccalon, A. Cecon und G. Giacometti, *Chem. Commun.*, (1972) 1165.
- 10 C.G. Kreiter, S. Stüber und L. Wackerle, *J. Organometal. Chem.*, 66 (1974) C49.
- 11 L.J. Todd und J.R. Wilkinson, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) 1.
- 12 J.D. Warren und R.J. Clark, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 373.
- 13 A. Carbonaro und A. Greco, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 477.
- 14 (a) E.A. Koerner von Gustorf, J. Buchkremer, Z. Pfajfer und F.W. Grevels, *Angew. Chem.*, 83 (1971)



- 249; Int. Ed., 10 (1971) 260; (b) C. Krüger und Yi-Hung Tsay, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 250; Int. Ed., 10 (1971) 261.
- 15 E.A. Koerner von Gustorf, O. Jaenicke, O. Wolfbeis und C.R. Eady, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 300; Int. Ed., 14 (1975) 278.
- 16 P.S. Skell and M.J. McGlinchey, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 215; Int. Ed., 14 (1975) 195.
- 17 (a) H. Bönemann, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 1024; Int. Ed., 12 (1973) 964. (b) P. Heimbach, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 1035; Int. Ed., 12 (1973) 975.
- 18 M. Herberhold und A. Razavi, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 351; Int. Ed. 14 (1975) 351.
- 19 F. Hohmann und H. tom Dieck, *J. Organometal. Chem.*, 85 (1975) 47.
- 20 A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4821.
- 21 J.D. Holmes und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2531.
- 22 S. Winstein, H.D. Kaesz, C.G. Kreiter und E.C. Friedrich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3267.
- 23 M. Brookhart und R.E. Davies, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 7622.
- 24 R. Aumann, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 628; Int. Ed., 12 (1973) 574.
- 25 F. Hohmann, H. tom Dieck, K.D. Franz und K.A. Ostoja Starzewski, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) 321.
- 26 (a) F. Hohmann, Dissertation, Universität Frankfurt, 1976; (b) H. tom Dieck, F. Hohmann, M. Form, Th. Mack und I.W. Renk, 2. Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum, Oxford, 1976. im Druck.
- 27 H. tom Dieck, K.D. Franz und F. Hohmann, *Chem. Ber.*, 108, (1975) 163.
- 28 H. tom Dieck und M. Form, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 245; Int. Ed., 14 (1975) 250.
- 29 J.A. McCleverty, *Progr. Inorg. Chem.*, 10 (1968) 49.
- 30 D.R. Falkowski, D.F. Hunt, C.P. Lillya und M.D. Rausch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 6387.
- 31 (a) W. Majunke, D. Leibfritz, T. Mack und H. tom Dieck, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 3025; (b) W. Majunke, pers. Mitteilung.
- 32 F. Hohmann und H. tom Dieck, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) C35.
- 33 R. Hoffmann, E. Heilbronner und R. Gleiter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 706.