

ZUR KOMPLEXCHEMIE VON VIERZENTREN- π -SYSTEMEN

VII*. 1-AZABUTADIEN-KOMPLEXE DES MOLYBDÄNS

F. HOHMANN, H. TOM DIECK, K. D. FRANZ und K. A. OSTOJA STARZEWSKI
Fachbereich Chemie der Universität Frankfurt/Main (Deutschland)
(Eingegangen den 6. November 1972)

SUMMARY

1-Azabutadienes, $R_1N=CH-CH=CHR_2$, substitute the acetonitrile in $(CH_3CN)_2Mo(PBu_3)_2(CO)_2$ under mild conditions and yield 1-azabutadiene π -complexes, which can be protonated reversibly. IR spectroscopic data of butadiene-, 1-heterobutadiene- and 1,4-diheterobutadiene-molybdenum dicarbonyls as well as electron spectroscopic data on butadiene complexes and their aza analogues are compared.

ZUSAMMENFASSUNG

1-Azabutadiene, $R_1N=CH-CH=CHR_2$, substituieren das Acetonitril in $(CH_3CN)_2Mo(PBu_3)_2(CO)_2$ unter milden Bedingungen und geben 1-Azabutadien- π -Komplexe, die reversibel protonierbar sind. IR-spektroskopische Daten von Butadien-, 1-Heterobutadien- und 1,4-Diheterobutadien-molybdän-dicarbonylen sowie elektronen-spektroskopische Daten von Butadienkomplexen und ihren Aza-analogen werden verglichen.

EINLEITUNG

Während die Komplexchemie konjugierter Diene bereits ein eigenes chemisches Arbeitsgebiet geworden ist, sind die Metallverbindungen einfacher Mono- und Diheterobutadiene kaum bearbeitet worden. Wenige 1-Azabutadienkomplexe des Eisens² und Nickels³ sind bekannt. Über umfangreiche Untersuchungen an Diazabutadienkomplexen der Carbonyle der 6. Nebengruppe haben wir kürzlich berichtet¹.

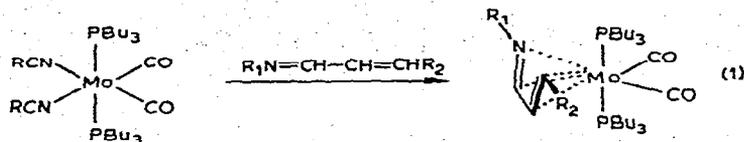
Der ausgezeichnete π -Akzeptorcharakter dieser Ligandengruppe veranlasste unsere Untersuchungen mit Monoheterobutadiensystemen, da Vergleiche von Komplexen chemisch ähnlicher π - und n-Liganden bisher kaum existieren.

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON 1-AZABUTADIEN-BIS(TRIBUTYLPHOSPHIN)-MOLYBDÄN(0)-DICARBONYLEN

Friedels Komplex, der durch reduktive Entallylierung aus π -Allyl-bis(acetoni-

* Für die vorangehenden Mitteilungen s. Ref. 1

tril)-dicarbonyl-bromo-molybdän(0) mit Tributylphosphin gewonnen wird⁴, reagiert mit 1-Azabutadienen unter Verdrängung des Acetonitrils zu roten Komplexen nach Gl. (1):

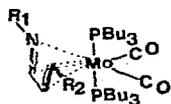


Die Verbindungen sind in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich. Im festen Zustand sind sie mässig luftstabil. Butadiene und 1-Oxabutadiene reagieren ebenfalls nach Gl. (1)⁵. Die Reaktion gelang bisher nicht mit dem analogen Triphenylphosphin-komplex.

Als Folgeprodukt der Reaktion nach Gl. (1) entsteht in vielen Fällen *mer*-Tris(tributylphosphin)-tricarbonyl-molybdän(0) (XIX). Die gleichzeitige Bildung von carbonylfreien Komplexen ist zu erwarten. XIX zeigt im IR-Spektrum nur zwei statt der theoretisch vorhergesagten drei CO-Absorptionen, wie auch Cotton⁶ und King⁷ fanden. Die Banden liegen bei 1954 cm^{-1} (schwach) und 1843 cm^{-1} (stark). Die Bildung von (XIX) erfolgt nach unserer Erfahrung immer dann, wenn das zunächst gebildete Dicarbonyl thermisch empfindlich ist, und auch bei Luftzutritt.

TABELLE 1

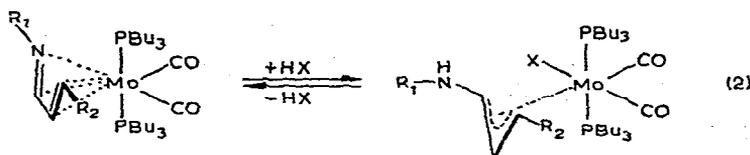
CO-VALENZSCHWINGUNGEN UND SCHMELZPUNKTE DER 1-AZABUTADIEN-BIS(TRIBUTYLPHOSPHIN)-DICARBONYL-MOLYBDÄN(0)-KOMPLEXE



Nr.	R ₁	R ₂	$\nu(\text{CO}) (\text{cm}^{-1})$	Fp. (°C)
(I)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1905, 1817	77
(II)	<i>p</i> -FC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1911, 1826	78
(III)	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1907, 1822	79
(IV)	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1910, 1829	102
(V)	<i>p</i> -JC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1908, 1820	95
(VI)	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1904, 1814	99
(VII)	<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1908, 1818	86
(VIII)	<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1910, 1829	97
(IX)	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1898, 1811	89
(X)	<i>p</i> -CO ₂ C ₂ H ₅ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1932, 1835	
(XI)	<i>p</i> -CNC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1918, 1820	94
(XII)	<i>p</i> -N ₂ C ₆ H ₅ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1919, 1825	128
(XIII)	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1893, 1807	108
(XIV)	<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1911, 1831	89
(XV)	C ₆ H ₅	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	1900, 1800	106
(XVI)	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	1901, 1813	106
(XVII)	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1893, 1811	66
(XVIII)	NHCHCHC ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1883, 1778	85

1,4-Diazabutadiene verdrängen aus den 1-Azabutadienkomplexen und aus Dienkomplexen den π -Liganden, während die meisten *o*-Chinone zu persubstituierten "Tris(chinon)-molybdän-komplexen" führen⁸.

Mit Säuren reagieren die 1-Azabutadienkomplexe unter Protonierung des Stickstoffs zu gelben, recht stabilen Komplexen nach Gl. (2):



Mit Basen wie Methylamin oder methanolischer Kalilauge ist die Reaktion umkehrbar.

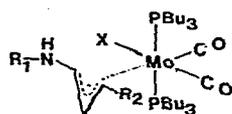
Ob es sich bei diesem noch nicht beschriebenen Komplextyp um protonierte 1-Azabutadienkomplexe (4-Elektronendonator) oder um 1-Aminoallylkomplexe (2-Elektronendonator und Halogenid) handelt, kann noch nicht mit Sicherheit entschieden werden und ist Gegenstand weiterer Untersuchungen. Aus ersten ¹H-NMR-Messungen gibt es allerdings Hinweise darauf, dass beide denkbaren Strukturen in Abhängigkeit vom Säureanion verwirklicht werden⁵.

Die Protonierung des von Otsuka *et al.*² erstmals synthetisierten Zimtanil-tricarbonyl-eisens ($\nu(\text{CO})$: 2052, 1984, 1973 cm^{-1}) mit Chlorwasserstoff in Methanol wurde von uns auch durchgeführt und ergibt hellorangerote Kristalle ($\nu(\text{CO})$: 2060, 2003, 1980 cm^{-1}). Die Darstellung eines Chlorwasserstoffadduktes des Zimtaldehydtricarbonyl-eisens ist ebenfalls beschrieben; allerdings ändern sich hier die CO-Frequenzen nicht⁹.

Protonierungen an 1-Azabutadienkomplexen des Nickels sind ebenfalls möglich¹⁰.

TABELLE 2

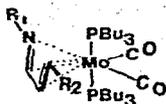
CO-VALENZSCHWINGUNGEN UND SCHMELZPUNKTE DER PROTONIERTEN 1-AZABUTADIEN-BIS(TRIBUTYLPHOSPHIN)-DICARBONYL-MOLYBDÄN(0)-KOMPLEXE



Nr.	Ausgangskomplex	Säure	$\nu(\text{CO})(\text{cm}^{-1})$	Fp. ($^{\circ}\text{C}$)
(XX)	(I)	HCl	1937, 1856	118
(XXI)	(I)	HClO ₄	1935, 1851	118
(XXII)	(I)	H ₂ SO ₄	1939, 1856	134
(XXIII)	(IX)	HCl	1930, 1848	106
(XXIV)	(IX)	HBr	1940, 1856	120
(XXV)	(IX)	HJ	1944, 1864	136
(XXVI)	(XVII)	HClO ₄	1934, 1850	
(XXVII)	(XVIII)	HCl	1929, 1840	111

STRUKTUR

Für die 1-Azabutadienkomplexe nehmen wir folgende Struktur an:



Die Verbindungen (I)–(XVIII) besitzen zwei CO-Absorptionen nahezu gleicher Intensität. Dies weist auf eine *cis*-Stellung der beiden CO-Gruppen hin, da bei einem Bindungswinkel von 90° die symmetrische und die antisymmetrische Vektoraddition der Dipole skalar die gleiche Grösse ergeben. Die beiden Tributylphosphinliganden sind in den entsprechenden Glyoxaldiimin-dicarbonyl-komplexen, die man sowohl aus Friedels Komplex⁴ als auch aus 1-Azabutadien-dicarbonyl-komplexen gewinnen kann, *trans*-ständig zueinander, wie durch die ^{31}P -Kopplung der glyoxalischen Protonen (1/2/1 symmetrisches Triplet) im ^1H -NMR-Spektrum aufgezeigt wird¹¹. Auch ESR-Messungen an Radikalanionen dieser Verbindungen zeigen, dass die beiden Phosphoratome äquivalente Positionen besetzen ($a_p = 44.5 \text{ G}$)⁸. Dies ergibt bei *cis*-Dicarbonylkomplexen eine *trans*-Stellung der P-Liganden. Man kann daher ebenso für die 1-Azabutadienkomplexe eine *trans*-Stellung der Phosphine annehmen, da auch dieser Ligand aus sterischen Gründen nur zwei *cis*-Positionen besetzen kann.

Für 1-Azabutadiene ist (neben dem Trivialkomplex, koordiniert über das N-Elektronenpaar) eine *tetrahapto*- und eine *trihapto*-Anordnung denkbar, wie Abbildung 1 zeigt.

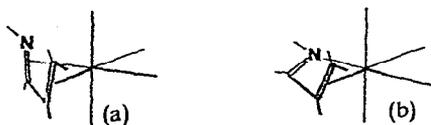


Fig. 1. Koordinationsmöglichkeiten von 1-Azabutadienen: (a) 1,2,3,4-*tetrahapto*; (b) 1,3,4-*trihapto*.

Die *trihapto*-Anordnung erscheint jedoch unwahrscheinlich, da sie nicht nur die ligandinterne π -Stabilisierung sondern auch die Rückbindung schwächt, da jede Verdrillung zu geometrisch schlechterer Wechselwirkung führt. Ausserdem wird dadurch die Energie des Ψ_3 -Akzeptororbitals deutlich höher, d.h. für die Rückbindung schlechter. Röntgenstrukturuntersuchungen an 1-Azabutadien¹² und 1-Oxabutadien-eisentricarbonylen¹³ zeigen, dass 1-Heterobutadienliganden eine 1,2,3,4-*tetrahapto*-Anordnung einnehmen.

IR-SPEKTREN VON DIEN-MOLYBDÄN-DICARBONYLEN

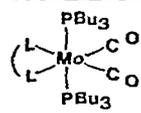
Vergleicht man die Lage der CO-Schwingungsfrequenzen von 1-Azabutadien-dicarbonylkomplexen mit möglichst ähnlichen 1-Oxabutadien-, Butadien-, 1,4-Diazabutadien- und 1,4-Dioxabutadien-dicarbonylkomplexen, so scheinen die π -Komplexliganden (Butadien, 1-Azabutadien und 1-Oxabutadien) die besseren π -Akzeptoren zu sein, da die CO-Absorptionen energiereicher sind als die in ent-

sprechenden 1,4-Diazabutadien-dicarbonyl-komplexen. Die Donatorbindung ausgehend von 1,4-Diazabutadienen ist jedoch stärker als die von 1-Azabutadienen, da die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome in 1,4-Diazabutadienen wesentlich besser lokalisiert sind als das π -Elektronensystem der 1-Azabutadiene. PE-Messungen und CNDO/2 bzw. EH-Rechnungen zeigen für 1,4-Dialkyl-1,4-diazabutadiene in *s-trans*-Konformation beide freien Elektronenpaare relativ gut an den Stickstoffatomen lokalisiert¹⁴. In Chelatkomplexen wird wegen der Bindungswechselwirkung mit dem Metall die *cis*-Konformation kaum schlechter sein. Ausser der Donatorwechselwirkung ist natürlich noch die Akzeptorfähigkeit zu berücksichtigen. Doppelte Azasubstitution am Butadien führt zu einer stärkeren Absenkung der Molekülorbitale als einfache. Das ψ_3 -Akzeptororbital liegt daher bei 1,4-Diazabutadienen energetisch tiefer als bei 1-Azabutadienen, wie auch aus Solvatochromieuntersuchungen an beiden Verbindungsklassen geschlossen werden kann. Die Rückbindung in 1-Azabutadienkomplexen kann daher auf keinen Fall die gleiche Stärke haben wie in 1,4-Diazabutadienkomplexen. Es folgt daraus, dass die summierte Aussage der IR-Spektroskopie nicht zwischen starker σ -Donatorbindung und π -Rückbindung gegenüber schwacher σ -Donatorbindung und π -Rückbindung unterscheiden kann. Erst wenn man durch Messung oder Rechnung die Grösse eines Teilbindungstyps abschätzen kann, ist die IR-Spektroskopie ein verlässliches Hilfsmittel zur Bestimmung der jeweils anderen Bindungskomponente.

Infolge der erheblich destabilisierten *d*-Elektronen im Molybdänbis(tributylphosphin)dicarbonyl-System wird es möglich, auch wenig basische Liganden wie

TABELLE 3

CO-VALENZSCHWINGUNGEN VERSCHIEDENER DIEN-DICARBONYLKOMPLEXE



\overline{LL}	$\nu(CO) (cm^{-1})$
1,3-Butadien	1904, 1820 (Nujol)
1,3-Pentadien	1898, 1805 (CH ₃ OH)
Sorbinsäure	1912, (1820) (CH ₃ OH)
1,3-Hexachlorbutadien	1946, 1865 (CH ₃ OH)
1,4-Diphenyl-1,3-butadien	1912, 1835 (Hexan)
Cyclooctatetraen	1912, 1829 (Nujol)
Zimtanil	1905, 1817 (Nujol)
Zimtaldehydbenzylimin	1893, 1811 (Nujol)
Zimtaldehyd	1920, 1830 (Nujol)
Crotonaldehyd	1914, 1824 (Nujol)
Glyoxal-bis(propylimin)	1875, 1788 (Nujol)
Glyoxal-bis(<i>p</i> -methoxyanil)	1885, 1785 (Nujol)
Glyoxal-bis(hydraxon)	1780, 1707 (Nujol)
Glyoxal-bis(<i>t</i> -butylimin)	1869, 1780 (Nujol)
Benzil	1890, 1792 (Nujol)
Phenanthrenchinon	1912, 1818 (Nujol)

1,2-Diketone und *o*-Chinone durch starke Rückbindung erfolgreich zu koordinieren, ohne dass mit der "Oxidation" des Metalls die übrigen Liganden allzusehr labilisiert werden. So erhielten wir den ersten Komplex des Molybdäns mit einem *o*-Chinon und Carbonylgruppen als Liganden.

ELEKTRONENSPEKTREN UND SOLVATOCHROMIE

Vergleicht man 1,4-Diazabutadien-dicarbonylkomplexe mit 1-Azabutadien-dicarbonylkomplexen, so scheinen sie auf Grund ihrer unterschiedlichen Bindungsweise zunächst nicht vergleichbar. Betrachtet man jedoch die an der Bindung in beiden Komplextypen beteiligten Orbitale genauer, erkennt man, dass in beiden die annähernd gleiche Symmetrie vorliegt. Dies wird aus Fig. 2 ersichtlich. Hier sind allerdings nur die an der Rückbindung beteiligten Orbitale, das Metall d_{yz} -Orbital und das ψ_3 -Orbital des Liganden berücksichtigt. (Es findet zwar beim Kippen um 90° ein Vorzeichenwechsel in der Akzeptororbitalsymmetrie statt, der aber gruppentheoretisch nicht erfasst wird.)

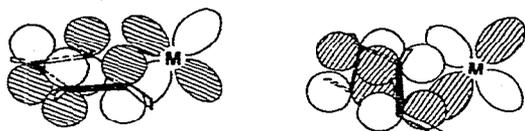


Fig. 2. Kippen eines 1,4-*dihapto*-Butadien-komplexes in die 1,2,3,4-*tetrahapto*-Anordnung.

Die höchsten besetzten Orbitale in den Komplexen sind $4d$ -Orbitale des Metalls, die niedrigsten unbesetzten sind " ψ_3 -Orbitale" der Dien-Liganden. Die Wechselwirkung von d_{yz} mit dem Vierzentrenorbital ψ_3 führt bei den Diazabutadien-komplexen zu einem durch überwiegende Beteiligung des ψ_3 -Orbitals beschreibbaren Grundzustand³. Im angeregten Zustand ist entsprechend das Metall d_{yz} -Orbital überwiegend beteiligt, so dass insgesamt von einer Elektronenübertragung vom Liganden auf das Metall gesprochen werden kann. Wenn man eine Ligand-Metall CT-Anregung findet, muss das Metall formal oxidiert sein. Dies kann aus der negativen Solvatochromie geschlossen werden¹⁵. In 1-Azabutadien- und Butadien-dicarbonylkomplexen liegt das ψ_3 -Orbital energetisch höher als d_{yz} , so dass bei der Anregung eine Ladungsübertragung vom Metall auf den Vierzentrenliganden erfolgt, wie die positive Solvatochromie beweist (siehe Tab. 4).

Die Untersuchungen der Solvatochromie bei Butadien- und Monoazabutadienkomplexen werden an anderen Metallen fortgesetzt.

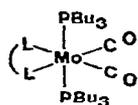
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Darstellung aller Komplexverbindungen erfolgte unter nachgereinigtem Stickstoff. Aufarbeitung erfolgte unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen in Schlenkgeräten.

IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Modell 325, Übersichtsspektren mit Model 457 aufgenommen. Es wurden meist Nujol-Suspensionen vermessen.

Elektronenspektren wurden mit einem Cary 14 vermessen. Als Lösungsmittel dienten stickstoffgesättigte Uvasole der Firma Merck.

TABELLE 4

LÄNGSTWELLIGE ABSORPTIONSMAXIMA VON DIEN-BIS(TRIBUTYLPHOSPHIN)-MOLYBDÄN-DICARBONYLEN IN DIMETHYLFORMAMID UND BENZOL (cm^{-1})

\overline{LL}	$\nu_m(\text{DMF})$	$\nu_m(\text{Benzol})$	$\Delta\nu$
Glyoxal-bis(propylimin)	19230	19570	-340
Glyoxal-bis(<i>p</i> -methoxyanil)	18380	18115	-265
Glyoxal-bis(hydrazon)	18180	17605	-575
Glyoxal-bis(<i>t</i> -butylimin)	16077	16667	-590
Zimtanil	19531	19305	+226
Zimt- <i>p</i> -methylanil	19493	19231	+262
Zimt- <i>m</i> -trifluormethylanil	19724	19380	+344
Zimtaldehydbenzylimin	20619	20202	+417
Butadien	21834	21413	+421
Cyclooctatetraen	20243	19802	+441

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden mikroanalytisch ermittelt. Die Analysen wurden im analytischen Labor der Farbwerke Hoechst durchgeführt (siehe Tabelle 5).

1-Azabutadienliganden wurden durch Kondensation von äquimolaren Mengen α,β -ungesättigtem Aldehyd mit primärem Amin nach Literaturvorschriften gewonnen¹⁶.

Der Ausgangskomplex, Bis(acetonitril)-bis(tributylphosphin)-dicarbonylmolybdän(0), (Friedels Komplex), wurde nach bereits beschriebener Vorschrift synthetisiert⁴. Die Ausbeuten liegen bei 60% d. Th. Setzt man die Mutterlaugen, die noch ca. 35–40% Komplex enthalten, direkt mit Monoazabutadienen (oder auch anderen Liganden) um, kann man die Ausbeute an Bis(phosphin)dicarbonylen bis auf ca. 90% erhöhen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 1-Azabutadien-bis(tributylphosphin)-dicarbonyl-molybdän(0) komplexe

Zu einer Suspension von Friedels Komplex in einer Mischung aus Methanol und Acetonitril (10/1)—3 mMol Komplex auf etwa 15 ml Lösungsmittel—gibt man unter Stickstoff äquimolare Mengen 1-Azabutadienligand. Man lässt 24 Stdn. bei Raumtemperatur rühren, saugt die entstandenen roten Kristalle ab, wäscht mit wenig Methanol und trocknet im Vakuum. Zum Umkristallisieren eignet sich eine Mischung von Methanol mit sehr wenig Benzol. So wurden die Komplexe (I)–(XVIII) mit Ausnahme von (X) und (XI) dargestellt. Die Ausbeuten liegen zwischen 40 und 60% d. Th.

(X) Zimtaldehyd-*p*-carboxyäthylesteranil-bis(tributylphosphin)-dicarbonyl-molybdän(0)
Zu 2 g Friedels Komplex (3.5 mMol) gibt man eine Lösung von 1 g Zimtalde-

TABELLE 5

ANALYSENWERTE DER VERBINDUNGEN (I)-(XXVII)

Nr.	Summenformel	MG	Ber. (%)			Gef. (%)		
			C	H	N	C	H	N
(I)	C ₄₁ H ₆₇ NO ₂ P ₂ Mo	763.90	64.4	8.8	1.8	64.6	8.9	2.0
(II)	C ₄₁ H ₆₆ FNO ₂ P ₂ Mo	781.89	62.9	8.5	1.8	61.3	8.1	2.0
(III)	C ₄₁ H ₆₆ ClNO ₂ P ₂ Mo	798.36	61.7	8.0	1.8	62.1	8.2	1.9
(IV)	C ₄₁ H ₆₆ BrNO ₂ P ₂ Mo	842.80	58.4	7.9	1.7			1.8
(V)	C ₄₁ H ₆₆ JNO ₂ P ₂ Mo	889.80	55.3	7.5	1.6	55.7	7.6	1.6
(VI)	C ₄₂ H ₆₉ NO ₂ P ₂ Mo	777.92	64.8	8.9	1.9	64.4	8.8	1.8
(VII)	C ₄₂ H ₆₉ NO ₂ P ₂ Mo	777.92	64.8	8.9	1.9	63.9	8.9	1.8
(VIII)	C ₄₂ H ₆₉ NO ₂ P ₂ Mo	777.92	64.8	8.9	1.9	64.6	9.0	1.7
(IX)	C ₄₂ H ₆₉ NO ₃ P ₂ Mo	793.92	63.5	8.8	1.8	63.4	8.8	1.8
(X)	C ₄₄ H ₇₁ NO ₄ P ₂ Mo	835.96	63.2	8.6	1.7			
(XI)	C ₄₂ H ₆₆ N ₂ O ₂ P ₂ Mo	788.91	63.9	8.4	3.6	63.1	8.3	3.4
(XII)	C ₄₇ H ₇₁ N ₃ O ₂ P ₂ Mo	868.01	65.0	8.3	4.8	64.8	8.1	4.9
(XIII)	C ₄₃ H ₇₂ N ₂ O ₂ P ₂ Mo	806.97	64.0	9.0	3.5	64.3	9.1	3.4
(XIV)	C ₄₂ H ₆₆ F ₃ NO ₂ P ₂ Mo	831.90	60.6	8.0	1.7	60.4	7.9	1.7
(XV)	C ₄₃ H ₇₂ N ₂ O ₂ P ₂ Mo	806.97	64.0	9.0	3.5	63.7	8.8	3.4
(XVI)	C ₄₃ H ₇₁ ClN ₂ O ₂ P ₂ Mo	842.32	61.4	8.5	3.3			3.5
(XVII)	C ₄₂ H ₆₉ NO ₂ P ₂ Mo	777.92	64.8	8.9	1.8			1.8
(XVIII)	C ₄₄ H ₇₀ N ₂ O ₂ P ₂ Mo	816.96	64.7	8.6	3.4	64.4	8.4	3.6
(XIX)	C ₃₆ H ₈₁ O ₂ P ₃ Mo	786.95	59.5	10.4	0	59.4	10.4	< 0.3
(XX)	C ₄₁ H ₆₈ ClNO ₂ P ₂ Mo	800.36	61.5	8.6	1.8			1.8
(XXI)	C ₄₁ H ₆₈ ClNO ₆ P ₂ Mo	864.36	57.0	7.9	1.6	55.7	7.5	1.6
(XXII)	C ₄₁ H ₆₉ NO ₆ P ₂ SMo	861.98	57.1	8.1	1.6	56.1	8.3	1.4
(XXIII)	C ₄₂ H ₇₀ ClNO ₃ P ₂ Mo	830.39	60.8	8.5	1.7	61.0	8.6	2.4
(XXIV)	C ₄₂ H ₇₀ BrNO ₃ P ₂ Mo	874.85	57.7	8.1	1.6	58.1	8.2	2.3
(XXV)	C ₄₂ H ₇₀ JNO ₃ P ₂ Mo	921.84	54.7	7.7	1.5	53.8	7.6	1.7
(XXVI)	C ₄₂ H ₇₀ ClNO ₆ P ₂ Mo	940.34	53.7	7.5	1.5			1.4
(XXVII)	C ₄₄ H ₇₁ ClN ₂ O ₂ P ₂ Mo	853.43	61.9	8.4	3.3	60.9	8.2	3.5

hyd-*p*-carboxyäthylesteranil in 30 ml Methanol. Aus der Lösung scheidet sich ein nicht kristallisierendes, dunkelrotes Öl ab, welches IR-spektroskopisch untersucht wurde.

(XI) Zimtaldehyd-*p*-cyanoanil-bis(tributylphosphin)-dicarbonyl-molybdän(0)

Man versetzt 1.8 g Friedels Komplex (3 mMol) mit einer Lösung von 0.6 g Zimtaldehyd-*p*-cyanoanil in 20 ml Methanol. Es bildet sich bald ein dunkelrotes Öl, das nach etwa zweiwöchigem Stehen fest wird. Man dekantiert und saugt trocken. Das erhaltene Produkt wird aus Methanol und wenig Benzol umkristallisiert. Dabei scheiden sich dunkelrote Kristalle ab. Die Ausbeute betrug 0.8 g (36% d. Th.).

(XIX) mer-Tris(tributylphosphin)-tricarbonyl-molybdän(0)

Man lässt 1.9 g Friedels Komplex (etwa 3 mMol) mit 0.7 g Zimtaldehyd-*p*-hydroxyanil in 80 ml Methanol reagieren. Es bildet sich eine rote Lösung. Aus dieser kristallisieren nach etwa 4 Wochen gelbe Kristalle von (XIX) in grosser Reinheit. Sie werden abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 0.4 g.

Es sei angemerkt, dass bei vielen Reaktionen mit Friedels Komplex (XIX) als Zersetzungsprodukt auftritt. Gezielt lässt sich (XIX) durch Reaktionen von Friedels Komplex mit 2,3-Diazabutadienen wie Benzaldazin darstellen.

Vorschrift zur Darstellung der Protonierungsprodukte der 1-Aza-butadienkomplexe

Man löst bzw. suspendiert 0.5 g 1-Azabutadien-komplex in 15 ml Methanol. Unter Rühren tropft man langsam Säure bis zum Farbumschlag von Rot nach Gelb zu. Es lassen sich wässrige Säuren verwenden. Bei -20° bringt man die entstandenen Komplexe leicht zur Kristallisation. Man saugt ab und trocknet im Vakuum. Die Ausbeuten liegen bei 60% d. Th.

Rückreaktion der Protonierungsprodukte zu 1-Azabutadienkomplexen

Man bereitet sich eine Lösung von 2.6 g (XX) (etwa 4 mMol) in 20 ml Methanol. Dazu tropft man 4 ml einer 33%-igen methanolischen Methylaminlösung. Die Farbe schlägt sofort von gelb nach rot um. Es bilden sich sogleich rote Kristalle, die man abfiltriert, mit Methanol wäscht und im Vakuum trocknet. Die Ausbeute betrug 0.8 g. Dass es sich bei dem gebildeten Produkt um (I) handelt, wurde IR-spektroskopisch bewiesen.

DANK

Diese Arbeit wurde gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie. Herrn Prof. Dr. A. Steinhöfer, Badische Anilin und Sodafabrik, Ludwigshafen danken wir für die grosszügige Spende von $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Die mikroanalytischen Bestimmungen entstammen der analytischen Abteilung der Farbwerke Hoechst; für diese wertvolle Hilfe sagen wir besonderen Dank.

LITERATUR

- 1 H. tom Dieck und I. W. Renk, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 110; 105 (1972) 1419; I. W. Renk und H. tom Dieck, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1403.
- 2 S. Otsuka, T. Yoshida und A. Nakamura, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 20.
- 3 B. Bogdanovič und M. Velič, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 818.
- 4 H. Friedel, I. W. Renk und H. tom Dieck, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 247.
- 5 F. Hohmann und H. tom Dieck, in Vorbereitung.
- 6 F. A. Cotton, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 293.
- 7 R. B. King und A. Efraty, *Inorg. Chim. Acta*, 4 (1970) 319.
- 8 K. D. Franz, H. tom Dieck und F. Hohmann, in Vorbereitung.
- 9 K. Stark, J. E. Lancaster, H. D. Murdoch und E. Weiss, *Z. Naturforsch.*, B, 19 (1964) 283.
- 10 B. Bogdanovič, pers. Mitteil.
- 11 I. W. Renk und H. tom Dieck, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 12 A. De Cian und R. Weiss, *Chem. Commun.*, (1968) 348.
- 13 H. Kühr und E. Weiss, pers. Mitteil.; E. Koerner von Gustorf, F. W. Grevels, C. Krüger, G. Olbrich, F. Mark, D. Schulz und R. Wagner, *Z. Naturforsch.*, A, 27 (1972) 392.
- 14 M. Beez, H. Bock und H. tom Dieck, in Vorbereitung.
- 15 I. W. Renk, *Dissertation*, Universität, Frankfurt.
- 16 O. Doebner und W. Müller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 16 (1883) 1664.