

*Journal of Organometallic Chemistry*, 85 (1975) 47–71  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ELEKTRONENREICHE ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE

### I. NITRIL-PHOSPHIN-MOLYBDÄNDICARBONYLE: SYNTHESE UND SCHWINGUNGSSPEKTREN

FRANZ HOHMANN und HEINDIRK TOM DIECK\*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt, Frankfurt am Main (Deutschland)*

(Eingegangen den 16. August 1974)

#### Summary

Acetonitrile (AN) is substituted under very mild conditions in  $(AN)_2[P(C_6H_5)_3]_2Mo(CO)_2$ ,  $(AN)_2[P(n-C_4H_9)_3]_2Mo(CO)_2$  and  $AN[P(n-C_4H_9)_3]_3Mo(CO)_2$  by aromatic and  $\alpha,\beta$ -unsaturated nitriles. In more than 60 new, highly coloured compounds the nitriles show solvent dependent  $\pi$ -acceptor properties. The nitrile stretching frequencies are substantially lowered and are split in *cis*-dinitrile complexes by  $\pi$ -coupling. Band position and splitting are opposite to corresponding parameters in the *cis*-dicarbonyl group. Structural peculiarities are discussed for isonicotinitrile, acrylonitrile and benzodinitriles.

#### Zusammenfassung

Acetonitril (AN) wird unter sehr milden Bedingungen in  $(AN)_2[P(C_6H_5)_3]_2Mo(CO)_2$ ,  $(AN)_2[P(n-C_4H_9)_3]_2Mo(CO)_2$  und  $AN[P(n-C_4H_9)_3]_3Mo(CO)_2$  gegen aromatische und  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Nitrile ausgetauscht. In den über 60 neuen, stark farbigen Verbindungen zeigen die Nitrile solvensabhängige  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften. Die Nitrilvalenzschwingungen sind deutlich langwellig verschoben und in *cis*-Dinitril-Komplexen durch  $\pi$ -Kopplung aufgespalten. Lage und Aufspaltung sind gegenläufig zu diesen Parametern der *cis*-Dicarbonylgruppe. Strukturelle Besonderheiten werden für Isonicotinonitril, Acrylnitril und Benzodinitrile diskutiert.

#### Einleitung

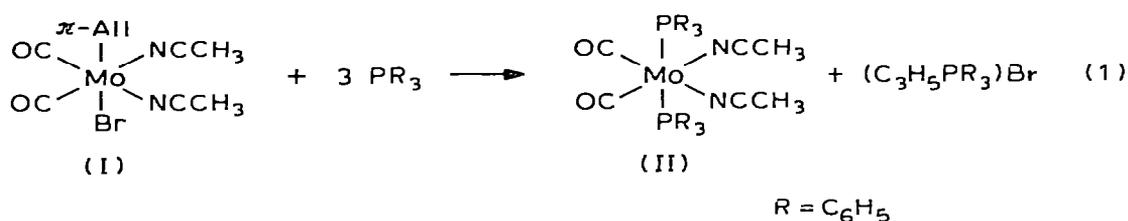
Im Rahmen unserer Untersuchungen an Phosphin- und Heterobutadien-

\* Korrespondenzautor.

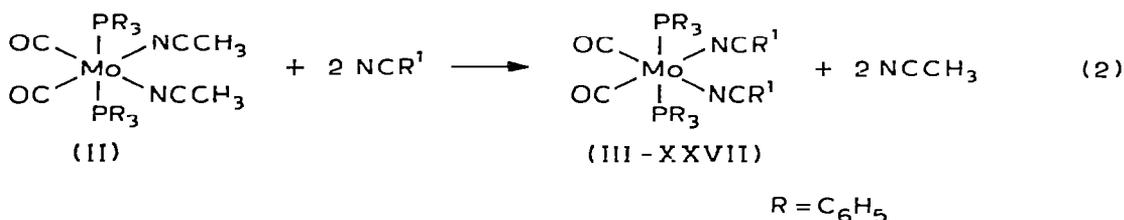
substituierten Molybdäncarbonylen und der dabei zu beobachtenden Solvatochromieerscheinungen erregten auch Phosphin- und Nitril-substituierte Molybdänkomplexe wegen der auftretenden Solvatochromie unser Interesse [1–3]. Nitrile sind schon lange als Liganden sowohl bei Ionen der Hauptgruppenelemente als auch bei Übergangsmetallen in verschiedenen Oxidationsstufen bekannt. Aliphatisch substituierte Nitrile, besonders Acetonitril, fungieren meist als reine Elektronendonatoren, was sich in einer starken Zunahme der CN-Schwingungsfrequenz zeigt [4]. Bei Verwendung von aromatischen oder  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Nitrilen ergab sich dann bei mehreren Übergangsmetallverbindungen z.B. bei Cr, Mo, W, Fe oder Ru<sup>II</sup> [5–10] eine Abnahme der CN-Frequenz. Wenn dieser Frequenzrückgang durch Rückbindung in das Nitril- $\pi^*$ -orbital zustande kommt, sollte man bei *cis*-Bis(nitril)-Komplexen eine Aufspaltung der CN-Schwingung nach ähnlichen Mechanismen wie bei Carbonylen und auch CT-Übergänge vom Metall in dieses Ligandensystem finden.

#### Darstellung von Bis(triphenylphosphin)-bis(nitril)-molybdändicarbonylen

Bis(acetonitril)- $\pi$ -allyl-bromo-dicarbonyl-molybdän (I), das aus Tris(acetonitril)-tricarbonyl-molybdän(0) oder direkt aus Molybdänhexacarbonyl gewonnen werden kann [9, 11], reagiert mit drei Teilen Triphenylphosphin unter reduktiver Entallylierung [9] nach Gl. 1 zum elektronenreichen Bis(acetonitril)-bis(triphenylphosphin)-dicarbonyl-molybdän(0) (II).



Das Acetonitril lässt sich aus II durch  $\alpha,\beta$ -ungesättigte oder aromatische Nitrile leicht verdrängen. (Gl. 2 und Tabelle 1). Es entstehen aus dem gelben



Ausgangskomplex II orangefarbene bis blaue Produkte je nach Substituent am Nitrilsystem. Sie sind in Benzol und THF wenig, in den meisten organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich, was die Reindarstellung bisweilen erschwert. Gegen Luft und Oxidationsmittel sind sie besonders in Lösung sehr empfindlich. Als typische Zersetzungsprodukte findet man bei Einwirkung von wenig Sauerstoff stets Bis(triphenylphosphin)-nitril-molybdäntricarbonyle. Durch 1,4-Diheterobutadiene werden die Nitrile aus den Komplexen verdrängt [9].

TABELLE 1

AUS BIS(ACETONITRIL)-BIS(TRIPHENYLPHOSPHIN)-DICARBONYLMOLYBDÄN UND AROMATISCHEN NITRILEN DARGESTELLTE VERBINDUNGEN III—XXVII

Kompl. Nr.	Nitril	Farbe
II	Acetonitril	gelb
III	Benzonitril	rot
IV	<i>o</i> -Tolunitril	orangerot
V	<i>m</i> -Tolunitril	orangerot
VI	<i>p</i> -Tolunitril	orangerot
VII	<i>o</i> -Chlorbenzonitril	dunkelrot
VIII	<i>m</i> -Chlorbenzonitril	rot
IX	<i>p</i> -Chlorbenzonitril	rot
X	<i>o</i> -Brombenzonitril	rot
XI	<i>m</i> -Brombenzonitril	rot
XII	<i>p</i> -Brombenzonitril	rot
XIII	<i>p</i> -Dimethylaminobenzonitril	gelborange
XIV	<i>p</i> -Formylbenzonitril	blau
XV	<i>p</i> -Carboxybenzonitril	blau
XVI	2,5-Dimethylbenzonitril	rot
XVII	Nicotinonitril	blauviolett
XVIII	Isonicotinonitril	violett
XIX	Acrylnitril	gelborange
XX	Methacrylnitril	orange
XXI	Crotonsäurenitril	orange
XXII	Zimtsäurenitril	blau
XXIII	Malonsäuredinitril	gelb
XXIV	Bernsteinsäuredinitril	gelb
XXV	Allylcyanid	gelb
XXVI	Phenylglyoxynitril	blau
XXVII	$\beta, \beta$ -Dicyanostyrol	blau

Mit Wasserstoff, selbst aktiviertem, und Hydridionen findet keine Reaktion statt.

Mit Malonodinitril und Bernsteinsäuredinitril erhielten wir bisher keine  $\pi$ -Komplexe, wie sie von Farona an Mangancarbonylen beschrieben wurden [12, 13]. Fumarodinitril reagiert zu einem blaugrünen Komplexbereich von Tri- und Dicarbonylen. Der Benzonitrilkomplex III lässt sich mit Kalium in Äther bei Raumtemperatur weder reduzieren noch reaktiv spalten, was bei Dicyanbenzolkomplexen (s.u.) leicht gelingt.

### IR-Spektren

Bei den in Tabelle 2 aufgeführten Nitrilkomplexen handelt es sich um *cis*-Dicarbonyle, was aus den beiden gleich intensiven CO-Banden geschlossen werden kann. Die beiden Phosphine stehen *trans* zueinander. ESR-Messungen an Radikalanionen von 1,4-Diazabutadienkomplexen z.B. des Glyoxalbis-(propylimins), den man leicht substitutiv aus den Nitrilkomplexen nach Gl. 3

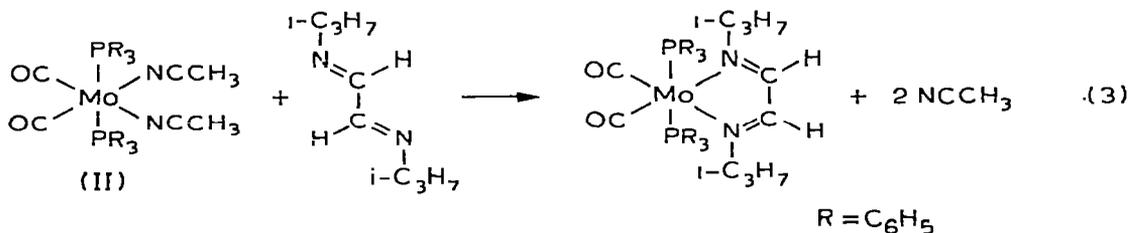


TABELLE 2

IR-DATEN VON BIS(TRIPHENYLPHOSPHIN)-BIS(NITRIL)-MOLYBDANDICARBONYLEN <sup>a</sup>

Nr. d. Kompl.	Nitril (NCR <sup>1</sup> )	$\nu(\text{CN})_{\text{rel}}$	$\nu(\text{CN})_{\text{geb.}}$	Aufsp. $\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	Aufsp. $\nu(\text{CO})$
II	Acetonitril	2252	2266		1807/1740	67
III	Benzonitril	2230	2212/2004	8	1820/1757	63
IV	<i>o</i> -Tolunitril	2227	2205/2190	9	1820/1756	64
V	<i>m</i> -Tolunitril	2230	2218/2211	7	1815/1751	64
VI	<i>p</i> -Tolunitril	2231	2213/2208	5	1818/1758	60
VII	<i>o</i> -Chlorbenzonitril	2231	2209/2200	9	1819/1757	62
VIII	<i>m</i> -Chlorbenzonitril	2235	2217/2208	9	1813/1750	63
IX	<i>p</i> -Chlorbenzonitril	2232	2212/2205	7	1822/1766	56
X	<i>o</i> -Brombenzonitril	2226	2204/2194	10	1815/1755	60
XI	<i>m</i> -Brombenzonitril	2233	2217/2209	8	1808/1749	59
XII	<i>p</i> -Brombenzonitril	2230	2213/2203	10	1825/1752	76
XIII	<i>p</i> -Dimethylaminobenzonitril	2215	2202/2197	5	1815/1744	69
XIV	<i>p</i> -Formylbenzonitril	2232	2205/2193	12	1812/1758	54
XV	<i>p</i> -Carboxybenzonitril	2231	2202/2190	12	1824/1765	59
XVI	2,5-Dimethylbenzonitril	2234	2218/2209	9	1824/1766	58
XVII	Nicotinonitril	2230	2200/2184	16	1823/1750	73
XVIII	Isonicotinonitril	2241	2229/2224/2212	20	1830/1822/1796	
			2207/2187		1732 breit	
XIX	Acrylnitril	2227	2219/2212	7	1807/1745	62
XX	Methacrylnitril	2237	2218/2207/2197	11/10	1814/1751	63
XXI	Crotonsäurenitril	2224	2212/2200/2193	12/7	1823/1753	70
XXII	Zimtsäurenitril	2218	2205/2197/2187	8/10	1812/1732	80
XXIII	Malonsäuredinitril	2272/2266	2265/2255		1815/1740	75
XXIV	Bernsteinsäuredinitril	2255	2255/2243		1823/1735	88
XXV	Allylcyanid	2251	2258		1805/1733	72
XXVI	Phenylglyoxynitril	2221	2164/2104	60	1867/1780	87
XXVII	$\beta$ - $\beta$ -Dicyanostyrol	2222	2222/2191/2173/ 2145	18/28	1818/1772	46

<sup>a</sup> Bei den Spektren handelt es sich um Feststoffspektren in Nujol-Vorreibung. KBr-Feststoffspektren sind nahezu identisch mit Nujol-Spektren. Lösungsspektren sind wegen der zu geringen Löslichkeit nicht möglich.

gewinnen kann, zeigen, dass die Phosphoratome äquivalente Positionen besetzen ( $a(\text{P}) = 49 \text{ G}/-100^\circ\text{C}$ ) [14]. Die Kopplung der P-Atome mit den glyoxalischen H-Atomen zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ebenfalls die äquivalente Stellung der Phosphine zum Chelatliganden. Es verbleiben daher für die beiden Nitrile nur zwei *cis*-ständige Positionen, die in der Ebene der beiden CO-Gruppen liegen.

Die Lage der CO-Schwingungsfrequenzen wird bei den Komplexen III–XXVII gegenüber dem Ausgangskomplex II um etwa  $10 \text{ cm}^{-1}$  nach höheren Werten verschoben. Aus der Verschiebung und Aufspaltung der CO-Valenzschwingung lässt sich eine Aussage über Substituenteneinflüsse am Nitrilsystem nur schwer treffen, da die Effekte gering sind.

Eine weitere Möglichkeit, Substituenteneinflüsse zu betrachten, bietet natürlich die Nitrilschwingung selbst. Bei aliphatischen Nitrilen wird sie gegenüber dem freien Nitril wenig nach höheren Wellenzahlen verschoben. Bei  $\alpha,\beta$ -ungesättigten und aromatischen Nitrilen findet man eine Verschiebung nach niedrigeren Wellenzahlen, d.h. die CN-Bindung wird infolge von Rückbindung in  $\pi^*$ -Orbitale der Nitrile geschwächt. Besonders auffallend ist die Aufspaltung der CN-Valenzschwingung, die nach unserer Kenntnis bisher nur von Clarke und Ford an zwei Beispielen beobachtet wurde, die wir aber in allen Fällen finden [5, 6].

Für das Auftreten der Aufspaltung gibt es drei mögliche Erklärungen:

1. Kopplung der beiden Nitrilschwingungen über Metall-*d*-Elektronen und  $\pi^*$ -Orbitale der Liganden (wie bei Metallcarbonylen). 2. Resonanzkopplung der Nitrilschwingung mit einer Kombinations- oder Oberschwingung. 3. Vorliegen von Isomeren, bzw. nichtäquivalente Nitrilliganden in einem Molekül.

Figur 1 zeigt die Aufspaltung der CN-Schwingung, am Beispiel von III, VII–IX und XIX.

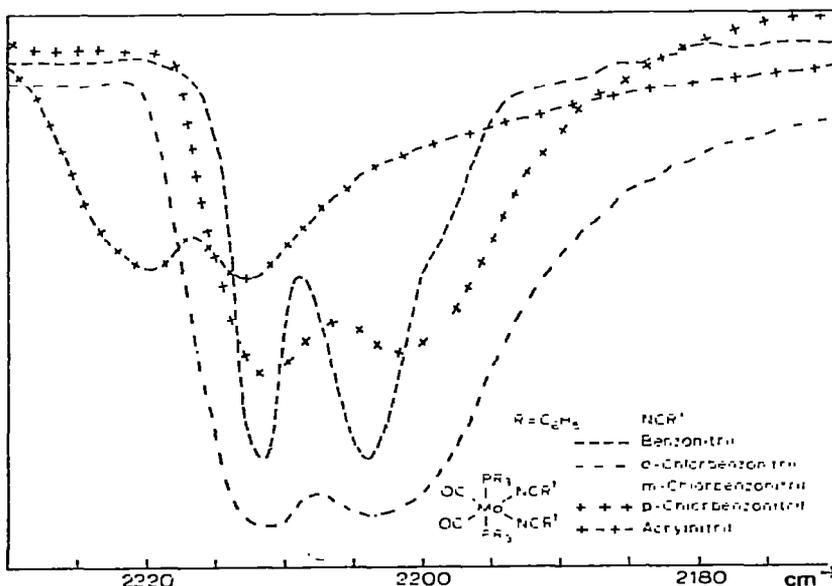


Fig. 1. Aufspaltung der CN-Valenzschwingung am Beispiel von III, VII–IX und XIX.

Es existiert eine starke Wechselwirkung zwischen Metall- $d$ -Elektronen und  $\pi^*$ -Orbitalen der Liganden, was man aus den Elektronenspektren schliessen kann [15]. Die Metall- $d$ -Elektronen sind soweit destabilisiert, dass ein CT-Übergang in  $\pi^*$ -Orbitale der Nitrile bereits bei niedrigen Anregungsenergien erfolgt, entsprechend den Farben der Komplexe. Das Maximum der CT-Anregung liegt in Benzol z.B. für III (Benzonitril) bei  $20920\text{ cm}^{-1}$ , für IX (*p*-Chlorbenzonitril) bei  $19920\text{ cm}^{-1}$ .

Im Falle des Nicotino- und Isonicotinonitrils (XVII, XVIII) findet man eine grössere Aufspaltung und auch stärkere Verschiebung der CN-Schwingungen als im Falle der substituierten Benzonitrile, was durch die Azasubstitution am Aromaten verursacht wird.

Der Isonicotinonitrilkomplex XVIII zeigt 5 CN-Schwingungen und 4 CO-Absorptionen. Wir führen das auf ein Isomerengemisch zurück; der Ligand hat nämlich 2 Zentren, die eine Komplexbildung ermöglichen. Es sind daher 3 Isomere zu erwarten (Fig. 2): 1. zweimal koordiniert über den Ringstickstoff, 2. zweimal koordiniert über den Nitrilstickstoff, und 3. koordiniert je einmal über den Ring- und den Nitrilstickstoff. Die Schwingung bei  $2224\text{ cm}^{-1}$  ordnen wir dem ersten, bei  $2207$  und  $2187\text{ cm}^{-1}$  dem zweiten und die bei  $2229$  und  $2212\text{ cm}^{-1}$  dem dritten Isomeren zu.

Im CO-Bereich erwartet man daher 6 Banden. Im Bereich der symmetrischen Schwingung findet man drei Absorptionen bei  $1830$  (2),  $1822$  (3) und  $1796\text{ cm}^{-1}$  (1). Die Zuordnung folgt durch Vergleich mit den entsprechenden Pyridin- und Bipy-Komplexen [9]. Die antisymmetrischen Schwingungen sind nicht aufgelöst. Man erhält nur eine breite Bande mit dem Maximum bei  $1732\text{ cm}^{-1}$ .

Bei  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Nitrilen findet man für Acrylnitril (XIX) 2 CN-Banden, für Methacryl (XX), Croton (XXI), Zimtsäurenitril (XXII) und  $\beta,\beta$ -

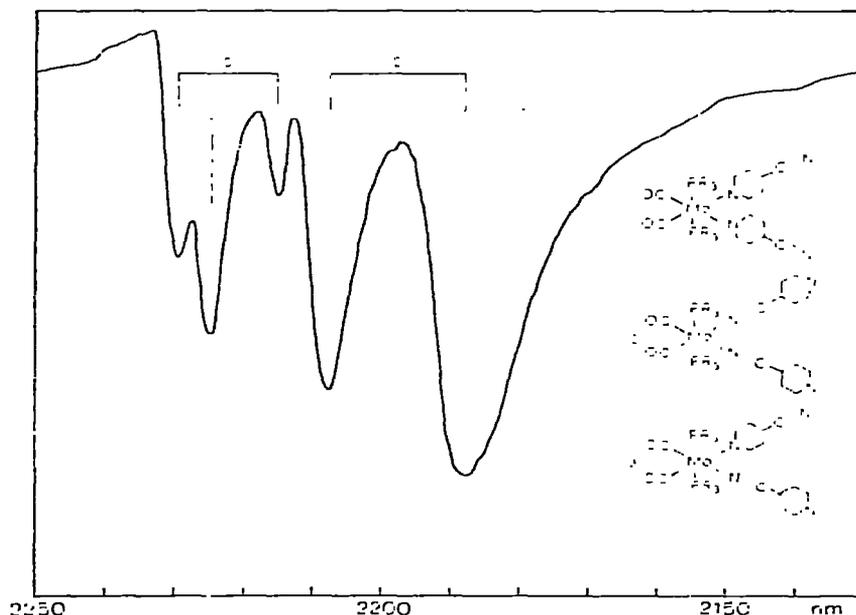


Fig. 2. CN-Valenzschwingungen von Bis(triphenylphosphin)-bis(isonicotinonitril)-dicarbonyl-molybdän-(0).

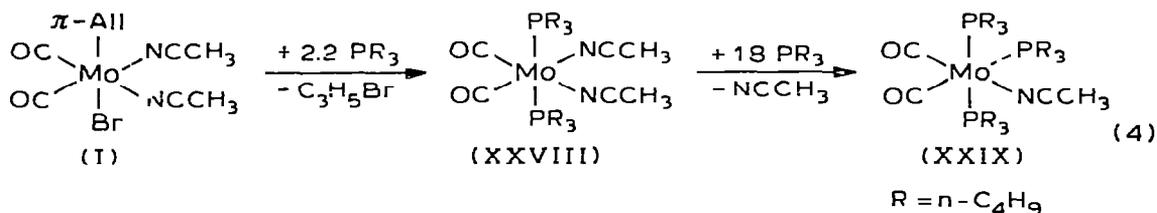
Dicyanostyrol (XXVII) findet man 3. Das Auftreten von drei CN-Schwingungen könnte dadurch hervorgerufen werden, dass infolge von Rückbindung die Drehbarkeit um die  $N\equiv C-C=C$  Einfachbindung eingeschränkt wird und es so zur Isomerenbildung kommt. Im CO-Bereich findet man nur zwei Absorptionen. Die C=C-Doppelbindungsbanden werden nur um wenig nach niederen Wellenzahlen verschoben, ein Zeichen dafür, dass die Doppelbindung nicht direkt an der Bindung beteiligt ist:

Nr.	Nitril	$\nu(C=C)_{\text{frei}}$	$\nu(C=C)_{\text{im Komplex}}$
XIX	Acrylnitril	1606	1595
XX	Methacrylnitril	1622	1620
XXI	Crotonsäurenitril	1635	1610
XXII	Zimtsäurenitril	1617	1608
XXVII	$\beta, \beta$ -Dicyanostyrol	1624	1595

Eine besonders starke Aufspaltung und Verschiebung der CN-Schwingung wird durch eine in Konjugation stehende CO-Gruppe im Falle von Benzoylcyanid bewirkt. Die Aufspaltung beträgt 60 Wellenzahlen, die Verschiebung gegenüber dem freien Liganden beträgt  $-57/-117 \text{ cm}^{-1}$ . Man findet auch die stärkste Verschiebung der Carbonylschwingungen ( $+60 \text{ cm}^{-1}$ ). Die CO-Schwingung des Liganden ist im komplexierten Zustand um  $-41$  Wellenzahlen auf  $1640 \text{ cm}^{-1}$  erniedrigt.

#### Darstellung von Tributylphosphin-nitril-molybdändicarbonylen

Setzt man I unter den gleichen Bedingungen mit Tributylphosphin nach Gl. 1 um, so erhält man ein gelbes Produkt von nicht einheitlicher Zusammensetzung. Genauere Untersuchungen zeigten nun, dass man je nach Reaktionsbedingungen zwei verschiedene Phosphin-Nitril-Komplexe isolieren kann. Es läuft dabei die Reaktion nach Gl. 4 ab.



Mit  $\leq 2.2$  Teilen Tributylphosphin kann man den zu II analogen Komplex XXVIII isolieren. Die Ausbeuten an Komplex sind sehr gering, die Reindarstellung ist infolge der Empfindlichkeit, der sehr guten Löslichkeit, der Mitfällung von Nebenprodukten und der leichten Weiterreaktion zu XXIX erschwert. Setzt man weiteres Tributylphosphin zu, so beginnt ab etwa 3 Teilen Tributylphosphin XXIX auszufallen. IR-spektroskopisch kann gezeigt werden, dass XXIX in der Reaktionslösung praktisch nicht auftritt. Es wird infolge seiner Schwerlöslichkeit aus dem Lösungsgleichgewicht entfernt.

Aus XXVIII wird das Acetonitril ebenfalls durch aromatische und  $\alpha, \beta$ -



TABELLE 4  
IR-DATEN VON BIS(TRIBUTYLPHOSPHIN)-BIS(NITRIL)-MOLYBDÄNDICARBONYLEN

Nr. d. Kompl.	Nitril (NCR <sup>1</sup> )	$\nu(\text{CN})_{\text{frei}}$	$\nu(\text{CN})_{\text{geb.}}$	Aufsp. $\nu(\text{CN})$	$\mu(\text{CO})$	Aufsp. $\mu(\text{CO})$
XXVIII	Acetonitril	2252	2249		1788/1712	70
XXX	Benzonitril	2230	2197/2185	12	1806/1743	63
XXXI	o-Tolunitril	2227	2196/2184	12	1804/1738	66
XXXII	m-Tolunitril	2230	2199/2186	14	1812/1747	65
XXXIII	p-Tolunitril	2231	2204/2189	15	1798/1734	64
XXXIV	o-Chlorbenzonitril	2231	2193/2178	15	1795/1731	64
XXXV	m-Chlorbenzonitril	2235	2183/2166	17	1825/1765	60
XXXVI	p-Chlorbenzonitril	2232	2200/2185	15	1792/1728	65
XXXVII	p-Brombenzonitril	2230	2199/2187	12	1795/1728	67
XXXVIII	p-Dimethylaminbenzonitril	2215	2196/2180	7	1798/1726	72
XXXIX	2,3-Dimethylbenzonitril	2221	2197/2183	14	1798/1736	63
XL	2,6-Dichlorbenzonitril	2231	2177/2152	25	1817/1746	71
XLI	Methacrylnitril	2227	2188/2178	10	1803/1737	66
XLII	Crotonsaurenitril	2224	2195/2186	9	1795/1730	65
XLIII	Zimtsaurenitril	2218	2180/2167	13	1800/1734	66

TABELLE 5

LÖSUNGSMITTELABHÄNGIGE IR-SPEKTREN VON BIS(TRIBUTYLPHOSPHIN)-BIS(BENZONITRIL)-DICARBONYL-MOLYBDÄN (O) (XXX)

Lösungsmittel	$\nu(\text{CN})$	Aufsp. $\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	Aufsp. $\nu(\text{CO})$
n-Hexan	2182/2159	23	1840/1788	52
Dioxan	2190/2173	17	1817/1758	59
Nujol (Feststoff)	2197/2185	12	1806/1743	63
KBr	2195/2193	12	1805/1743	62
Benzonitril/n-Hexan 1/2	2202/2192	10	1816/1756	60
Benzonitril	2206/2202	4	1805/1740	65

Nitrile besetzen daher zwei *cis*-Positionen, die in der Ebene der CO-Gruppen liegen. Auf Grund der stärkeren Basizität des Tributylphosphins gegenüber Triphenylphosphin sind sowohl die CO- als auch die CN-Valenzschwingungsfrequenzen nach tieferen Wellenzahlen verschoben als in vergleichbaren Triphenylphosphinkomplexen.

Man findet bei allen Komplexen wiederum die Aufspaltung der CN-Schwingungsfrequenz infolge der Wechselwirkung mit Metall-*d*-Elektronen. Die Aufspaltung ist erwartungsgemäss grösser als in den Triphenylphosphinkomplexen.

Die Aufspaltung der CN- und CO-Schwingungen, sowie die Lage der Banden ist abhängig von der Polarität des Lösungsmittels, wie aus Tabelle 5 ersichtlich ist.

Geht man vom unpolaren zum polaren Lösungsmittel über, so steigen die Frequenzen der CN-Schwingungen an, während gleichzeitig die CO-Frequenzen sinken, bei der Aufspaltung ist es umgekehrt. Mit der Polarität des Lösungsmittels steigt offenbar die Rückbindung in die CO-Gruppen, während die Rückbindung in das Nitrilsystem abnimmt. Dieses Verhalten kann nur erklärt werden durch ein polarisierbares  $\pi$ -Elektronensystem, welches unter Einbeziehung der  $\sigma$ -Bindungen ein deutliches Grundzustandsdipolmoment  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Mo}-\text{C}\equiv\text{O}$  besitzen muss.



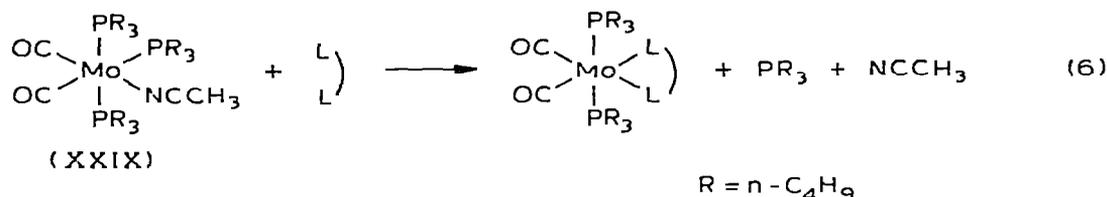
Die Nitril-Komplexe bieten daher günstige geometrische und elektronische Voraussetzungen für die Bestimmung von  $\pi$ -Wechselwirkungsparametern über quantitative Solvatochromieuntersuchungen [15].

### Darstellung von Tris(tributylphosphin)-nitril-molybdändicarbonylen

Mit 4 Teilen Tributylphosphin isoliert man aus I Komplex XXIX nach Gl. 4. Selbst aus Acetonitril als Lösungsmittel isoliert man unter diesen Bedingungen nur XXIX. Dieser neue Komplex typ reagiert mit 4-Zentren- $\pi$ -Systemen sehr leicht unter Verdrängung von Phosphin und Acetonitril nach Gl. 6.

In 1–3 nimmt LL darin eine 1,2,3,4-*tetra*hpto-, in 4–7 eine 1,4-*dihapto*-Anordnung ein [3, 17–19]. XXVIII liefert mit LL dieselben Produkte wie XXIX.

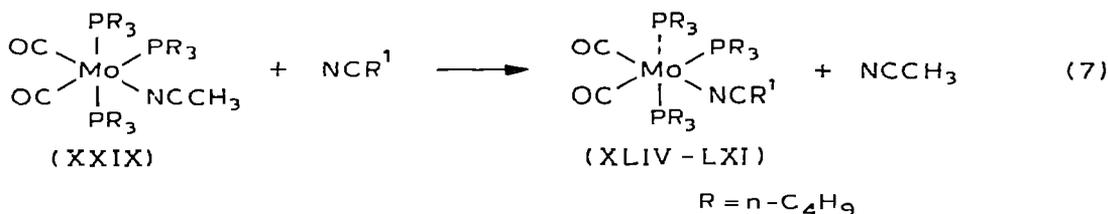
Gegen Luft und Oxidationsmittel ist XXIX recht empfindlich. In ätherischer Lösung reduziert er  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}$  zu  $\text{Cu}^{\text{O}}$ . Bei Zersetzung mit Luft bildet sich stets als eines der Reaktionsprodukte *mer*-Tris(tributylphosphin)-tricarbonyl-



- |   |  |
|---|--|
| $\text{L} =$ 1. Butadiene<br>2. 1-Azabutadiene<br>3. 1-Oxabutadiene | 4. 1,4-Diazabutadiene<br>5. 1,4-Dioxabutadiene<br>6. 1,4-Dithiabutadiene<br>7. 1,4-Oxaazabutadiene |
|---|--|

molybdän(0) in Form hellgelber Nadeln mit Schmelzpunkt bei 130°C. Dieser Komplex zeigt zwei CO-Schwingungen bei 1954 cm<sup>-1</sup> (schwach) und 1843 cm<sup>-1</sup> (stark) [20].

Mit Nitrilen reagiert XXIX unter Substitution von Acetonitril nach Gl. 7.



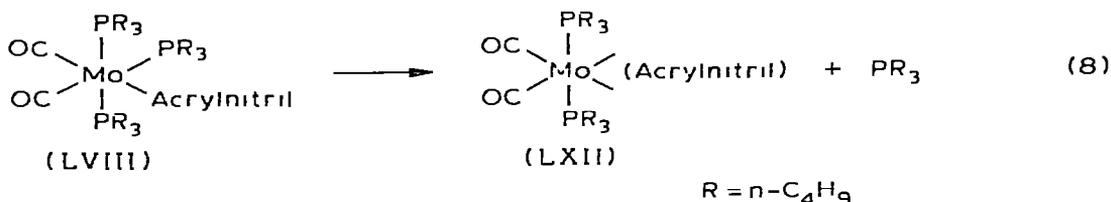
Aus dem blassgelben Ausgangskomplex erhält man orangefarbene bis blaue Produkte. Sie sind in unpolaren organischen Lösungsmitteln gut löslich, mit Halogenkohlenwasserstoffen tritt Zersetzung ein. Sie zeigen ebenfalls starke Solvatochromie infolge von Rückbindung in das Nitrilsystem [15]. Gegen Luft sind sie sehr empfindlich.

TABELLE 6

AUS XXIX UND AROMATISCHEN NITRILEN DARGESTELLTE VERBINDUNGEN XLIV-LXI

Nr. d. Kompl.	Nitril (NCR <sup>1</sup> )	Farbe
XXIX	Acetonitril	blassgelb
XLIV	Benzonitril	dunkelrot
XLV	<i>o</i> -Tolunitril	dunkelrot
XLVI	<i>m</i> -Tolunitril	dunkelrot
XLVII	<i>p</i> -Tolunitril	dunkelrot
XLVIII	<i>o</i> -Chlorbenzonitril	violett
IL	<i>m</i> -Chlorbenzonitril	violett
L	<i>p</i> -Chlorbenzonitril	violett
LI	<i>o</i> -Brombenzonitril	blauviolett
LII	<i>m</i> -Brombenzonitril	blauviolett
LIII	<i>p</i> -Brombenzonitril	blauviolett
LIV	<i>p</i> -Dimethylaminobenzonitril	orange
LV	<i>p</i> -Methoxybenzonitril	hellrot
LVI	2,5-Dimethylbenzonitril	dunkelrot
LVII	2,6-Dichlorbenzonitril	blau
LVIII	Acrylnitril	dunkelrot
LIX	Methacrylnitril	hellrot
LX	Crotonsäurenitril	orange
LXI	1,2-Diphenylacrylnitril	blau

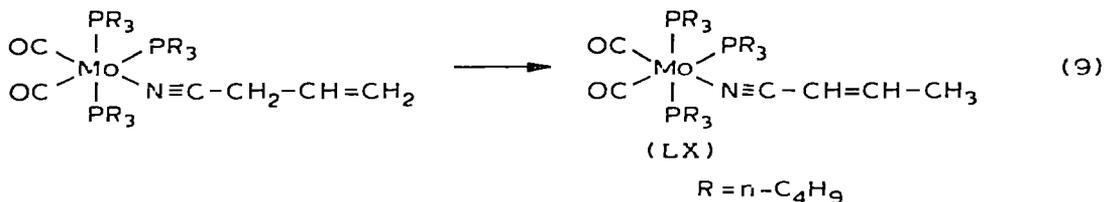
$\alpha,\beta$ -Ungesättigte Nitrile reagieren nach Bildung der Komplexe nach Gl. 7 mehr oder weniger schnell unter Komplexierung der Doppelbindung weiter nach Gl. 8. Der nach Gl. 8 gebildete Acrylnitrilkomplex LXII ist hellrot. Er



zeigt gelöst in Chloroform eine CN-Schwingung bei  $2177\text{ cm}^{-1}$  und CO-Schwingungen bei  $1897$  und  $1781\text{ cm}^{-1}$ , in *n*-Hexan eine CN-Schwingung bei  $2175\text{ cm}^{-1}$  und CO-Schwingungen bei  $1921/1898$  und  $1810\text{ cm}^{-1}$ . Die C=C-Valenzschwingung ist auf  $1460\text{ cm}^{-1}$  (KBr) abgesenkt, d.h. die C=C-Bindung ist komplexiert. Der Komplex scheint auf Grund der Lage der CN-Schwingung dimer zu sein; aber im Massenspektrum zeigt LXII einen Mol-peak bei  $m/e = 609$  mit Molybdänisotopenmuster, was einer monomeren Struktur entspricht.

Methacrylnitril, Zimtsäurenitril,  $\beta,\beta$ -Dicyanostyrol und Phenylglyoxynitril reagieren ähnlich. Mit Crotonsäurenitril und 1,2-Diphenylacrylnitril wurde die Reaktion 8 von uns bisher nicht beobachtet [16].

Allylcyanid lagert sich, nachdem zunächst Komplexierung nach Gl. 7 erfolgt, nach Gl. 9 in Crotonsäurenitril infolge der dadurch verbesserten Rückbindung um, wie spektroskopisch leicht nachgewiesen werden kann.



Die Untersuchungen der Reaktionen nach Gl. 8 und 9 sind noch nicht abgeschlossen und werden gesondert publiziert [16].

### IR-Spektren

In Tabelle 7 sind die Schwingungsfrequenzen der Komplexe XXIX und XLIV–LXI wiedergegeben.

Tabelle 8 zeigt die Solvatochromie der CN- und CO-Schwingungen am Beispiel von XLIV.

Man findet zwei gleichintensive CO-Banden, was das Vorliegen von *cis*-Dicarbonylen anzeigt. Daraus und aus dem Reaktionsverhalten mit 4-Zentren- $\pi$ -Systemen, z.B. Glyoxal-bis(*t*-butylimin) schliessen wir auf Struktur A [3, 16].

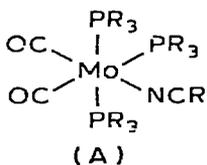


TABELLE 7

IR-SPEKTRUM VON TRIS(TRIBUTYLPHOSPHIN)-NITRIL-MOLYBDÄNDICARBONYLEN <sup>a</sup>

Nr. d. Kompl.	Nitril (NCR <sup>1</sup> )	$\nu(\text{CN})_{\text{frei}}$	$\nu(\text{CN})_{\text{geb.}}$	Verschl. $\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	Aufsp. $\nu(\text{CO})$
XXIX	Acetonitril	2254	2231	-23	1839/1773	66
XLIV	Benzonitril	2230	2167	-63	1840/1782	58
XLV	<i>o</i> -Tolunitril	2232	2163	-69	1838/1781	57
XLVI	<i>m</i> -Tolunitril	2231	2172	-59	1838/1781	57
XLVII	<i>p</i> -Tolunitril	2231	2171	-60	1839/1781	58
XLVIII	<i>o</i> -Chlorbenzonitril	2235	2151	-84	1841/1788	53
IL	<i>m</i> -Chlorbenzonitril	2236	2154	-82	1840/1787	53
L	<i>p</i> -Chlorbenzonitril	2234	2156	-78	1837/1784	53
L1	<i>o</i> -Brombenzonitril	2233	2148	-85	1840/1787	53
LII	<i>m</i> -Brombenzonitril	2235	2153	-82	1841/1788	53
LIII	<i>p</i> -Brombenzonitril	2234	2160	-74	1840/1786	54
LIV	<i>p</i> -Dimethylaminobenzonitril	2222	2180	-42	1835/1771	64
LV	<i>p</i> -Methoxybenzonitril	2230	2176	-54	1837/1776	61
LVI	2,5-Dimethylbenzonitril	2230	2168	-62	1838/1778	60
LVII	2,6-Dichlorbenzonitril	2232	2130	-102	1842/1793	49
LVIII	Acrylnitril <sup>b</sup>		2180		1709/1730	
LIX	Methacrylnitril <sup>b</sup>		2183		1811/1740	
LX	Crotonsäurenitril	2224	2162	-69	1840/1782	58
LXI	1,2-Diphenylacrylnitril	2218	2127	-91	1832/1782	50

<sup>a</sup> Lösungsspektren in *n*-Hexan. <sup>b</sup> Als Feststoffspektren in KBr vermessenen.

Bei der Reaktion mit Glyoxal-bis(t-butylimin) wird aus den Komplexen stets ein Tributylphosphin und ein Acetonitril verdrängt und man erhält immer *trans*-Bis(tributylphosphin)komplexe, wie man leicht an Hand der Radikal-anionen nachweisen kann ( $a(P) = 44.56 \text{ G}$ , symmetrisches Triplett).

Die CO-Schwingung wird durch Substituentenänderung am Nitrilsystem nur geringfügig verändert. Betrachtet man die Aufspaltung der CO-Schwingung, so findet man für substituierte Benzonnitrile die Reihe  $N(CH_3)_3 > OCH_3 >$

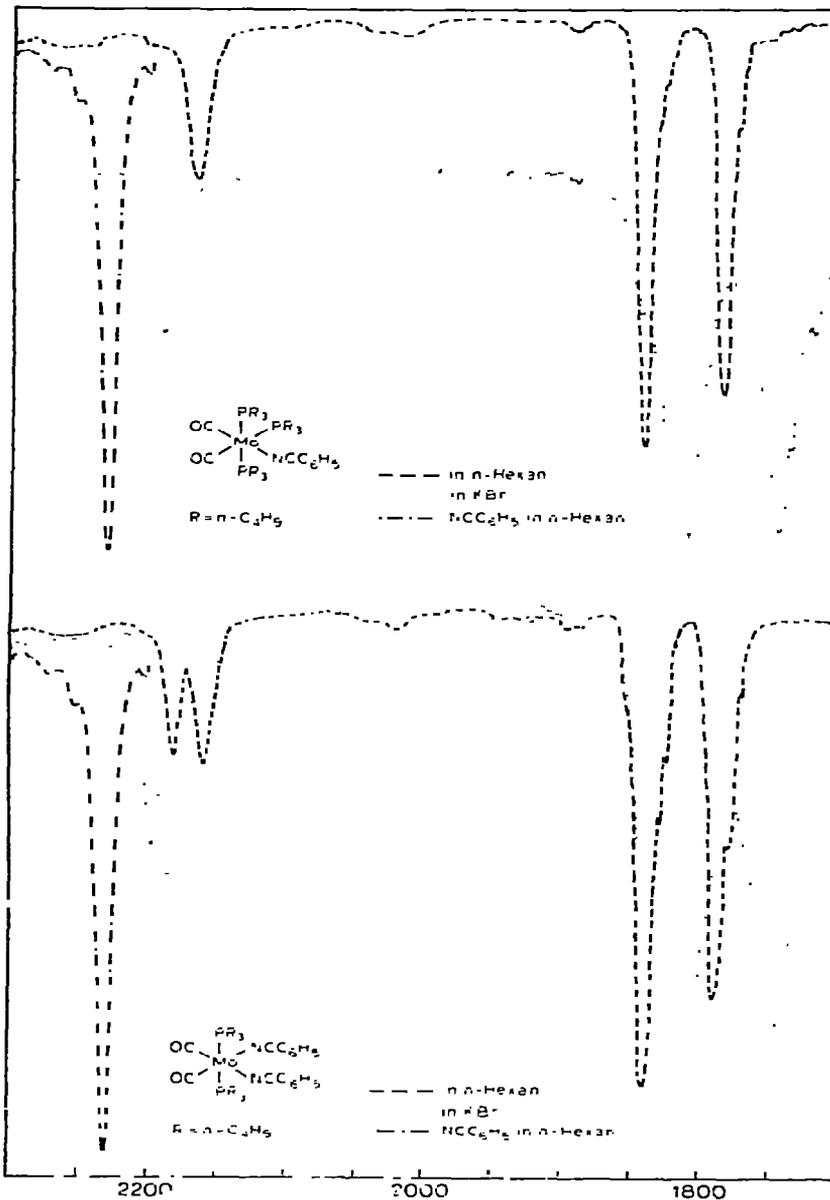


Fig. 3. Abhängigkeit der CO- und CN-Valenzschwingung vom Lösungsmittel am Beispiel des Monobenzonitrilkomplexes XLIV und des Bis(benzonitril)-komplexes XXX.

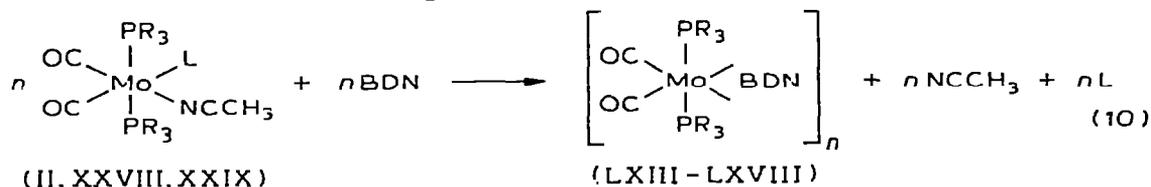
$\text{CH}_3 \sim \text{H} > \text{Cl} \sim \text{Br} > \text{di-Cl}$ . Die Stellung des Substituenten im Ring hat nahezu keinen Einfluss auf die Lage der CO-Schwingungen.

Die Nitrilschwingungen sind infolge der Rückbindung in unbesetzte Orbitale des Nitrilsystems nach tieferen Wellenzahlen verschoben. Betrachtet man die Verschiebung der CN-Schwingung gegenüber dem Ausgangskomplex XXIX, so findet man je nach Substituent (z.B. bei *p*-Substitution) am Aromaten die Reihe  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (2180) >  $\text{OCH}_3$  (2176) >  $\text{CH}_3$  (2171) >  $\text{H}$  (2167) >  $\text{Br}$  (2160) >  $\text{Cl}$  (2156), wie man sie auch für die Aufspaltung der CO-Schwingung findet. *o*-Substitution bewirkt eine stärkere Verschiebung der CN-Banden als *m*- und *p*-Substitution. Bei Halogensubstituenten erhält man die Verschiebung  $o > m > p$ , während man bei Methyl die Reihe  $o > p > m$  findet.

Die Lage der CN- und CO-Schwingungen wird stark (ähnlich wie bei den Dinitrialkomplexen XXVIII–XLIII) durch die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst, wie aus Tabelle 8 ersichtlich ist. Durch polare Lösungsmittel steigt die CN-Schwingungsfrequenz an, während gleichzeitig die CO-Schwingung um etwa denselben Betrag sinkt. Es erfolgt eine stärkere Rückbindung in die CO-Gruppen; gleichzeitig wird die Rückbindung in das Nitril verringert. Figur 3 zeigt am Beispiel von XXX und XLIV die lösungsmittelabhängige Lage der CO- und CN-Valenzschwingungsfrequenzen.

### Reaktionen mit Benzodinitrilen

Benzodinitrile haben zwei zur Bindungsbildung gleichwertige Nitrilgruppen. Mit II, XXVIII und XXIX reagieren sie nach Gl. 10.



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$        $\text{L} = \text{NCCH}_3$

$\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$      $\text{L} = \text{PR}_3$  oder  $\text{NCCH}_3$

$\text{BDN} = \text{Benzodinitril}$

TABELLE 8

LÖSUNGSMITTELABHÄNGIGE IR-SPEKTREN VON TRIS(TRIBUTYLPHOSPHIN)-BENZONITRIL-DICARBONYLMOLYBDÄN(0)

Lösungsmittel	$\nu(\text{CN})_{\text{kompl.}}$	$\nu(\text{CO})$	Aufsp. $\nu(\text{CO})$	
Cyclohexan	2167	1837	1780	57
n-Hexan	2167	1840	1782	58
Nujol (Lösung)	2168	1835	1777	58
Di-n-Butyläther	2171	1838	1775	62
Di-n-Äthyläther	2175	1830	1770	60
Toluol	2172	1828	1767	61
Benzol	2175	1825	1765	60
Dioxan	2176	1825	1763	62
n-Hexan/Benzonitril 2/1	2190	1815	1752	63
Nujol (Feststoff)	2190	1808	1742	66
KBr (Feststoff)	2190	1808	1742	66
Benzonitril	2202	1805	1738	67

TABELLE 9  
NACH Gl. 10 ERHALTENE PRODUKTE MIT BENZODINITRILE

Nr. d. Kompl.	Benzodinitril (BDN)	PR <sub>3</sub>	Farbe
LXIII	Phthalodinitril	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	dunkelblau
LXIV	Isophthalonitril	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	blauviolett
LXV	Terephthalonitril	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	blau
LXVI	Phthalodinitril	P(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	dunkelblau
LXVII	Isophthalonitril	P(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	dunkelblau
LXVIII	Terephthalonitril	P(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	hellblau

Nach Gl. 10 erhält man intensiv blaue Komplexe, sie zeigen Solvatochromie. In aromatischen Lösungsmitteln findet man eine starke Verbreiterung der CT-Absorption [15]. Die Triphenylphosphinkomplexe sind nahezu unlöslich, durch Tributylphosphin wird die Löslichkeit etwas verbessert. Gegen Luft sind die Komplexe nicht beständig. Mit Kalium findet Reduktion statt. Man erhält für LXIII und LXVI eine radikalische Ligandenabspaltung unter Bildung des Phthalodinitril-mono-anions bei Raumtemperatur nach Gl. 11 und Fig. 4, was bisher nur bei tiefen Temperaturen aus dem freien Liganden und K erhältlich war [21].

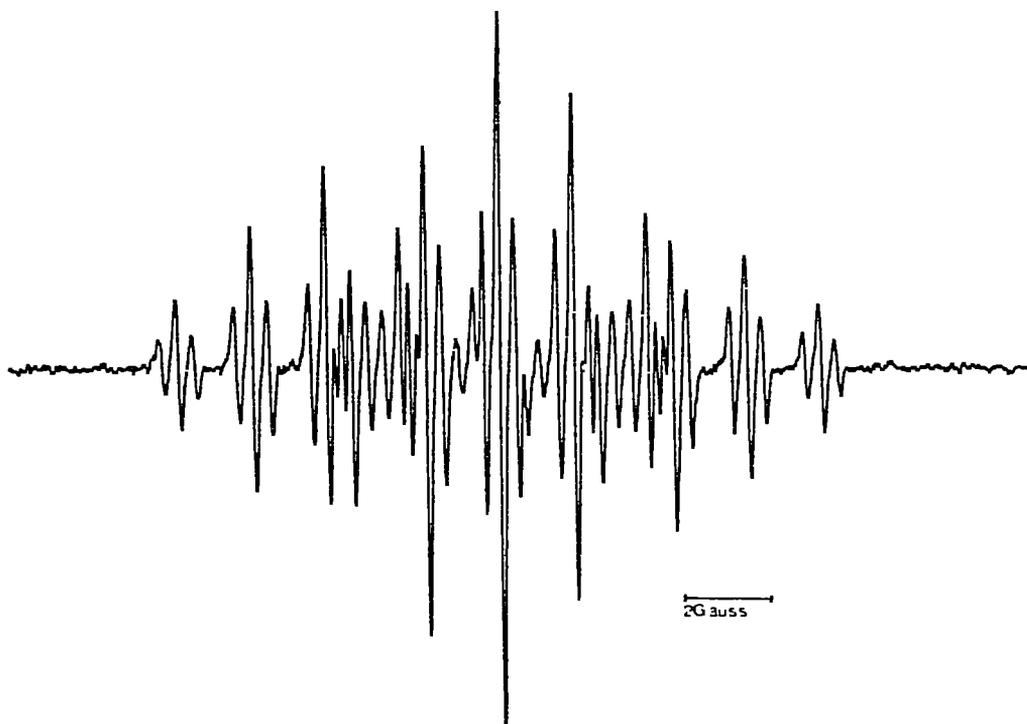
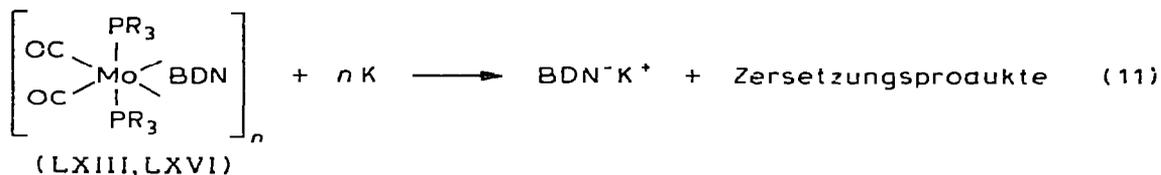


Fig. 4. ESR-Spektrum von Phthalodinitril-Kalium<sup>+</sup> bei 20°C aus LXVI und Kalium in Dimethoxyäthan.



R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

BDN = Benzodinitril

### Struktur und IR-Spektren

CO- und CN-Valenzschwingungsfrequenzen sind in Tabelle 10 wiedergegeben.

Die IR-Spektren zeigen die für *cis*-Dicarbonyle üblichen zwei gleich intensiven CO-Schwingungen. Auf Grund unserer Erfahrung mit den Reaktionen der Ausgangskomplexe II, XXVIII und XXIX nehmen wir eine *trans*-Stellung der Phosphine an. Es verbleiben in diesem Fall nur die beiden *cis*-Positionen in der Ebene der beiden CO-Gruppen. Die Aufspaltung der CN-Schwingung weist darauf hin, dass die CN-Gruppen *cis*-ständig komplexiert sind.

Für Isophthalonitril (LXIV) und Terephthalonitril (LXV und LXVIII) nehmen wir aus sterischen Gründen eine zumindest zweikernige Struktur an. Im Falle von LXVII scheinen zwei unterschiedliche Strukturen nebeneinander vorzuliegen, wie durch 4-CN- und 4-CO-Schwingungen angezeigt wird.

Im Falle des Phthalodinitrils (LXIII und LXVI) schliessen wir eine monomere Struktur nicht aus. Kryoskopisch fanden wir für LXVI in Benzol ein Molekulargewicht von 700 bis 900 (monomer 685 dimer 1370). Allerdings ist die Löslichkeit von LXVI in Benzol begrenzt. Ausserdem kann durch die intensive Farbe das Lösen der Verbindung nur schwer kontrolliert werden. Bei einer einkernigen Struktur wäre das Phthalodinitril zumindest teilweise über Nitril- $\pi$ -Elektronen gebunden. Wir finden jedoch nicht die starke Abnahme der CN-Schwingungsfrequenzen, wie sie von Farona an Mangancarbonylen beschrieben wird [11]. Die CN-Schwingungen liegen im Bereich der sonst von uns gefundenen Werte. Die Aufspaltung und Verschiebung der CN-Schwingung ist allerdings die grösste, die wir in Feststoffspektren beobachteten.

TABELLE 10  
IR-SPEKTREN DER BENZODINITRILKOMPLEXE (in KBr)

Nr. d. Kompl.	$\nu(\text{CN})$	Aufsp. $\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$
LXIII	2208    2175	33	1831    1758
LXIV	2214    2197	17	1822    1758
LXV	2204    2188	16	1827    1765
LXVI	2174    2142	32	1816    1767
LXVII	2186    2171		1828    1809
	2162    2138		1770    1755
LXVIII	2186    2161	27	1803    1752

## Beschreibung der Versuche

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte unter nachgereinigtem Stickstoff. Die Aufarbeitung geschah unter den üblichen Vorsichtsmassnahmen in Schlenkgeräten.

IR-Spektren wurden mit einem Perkin—Elmer Infrarotspektrographen Modell 325 aufgenommen, die Genauigkeit beträgt im Bereich von  $2000\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$ .

Massenspektren wurden mit einem Varian CH 7 (70 EV) aufgenommen. Zu ESR-Messungen diente ein Varian E9 Spektrometer, Reduktionen erfolgten mit Kalium in Dimethoxyäthan nach einer Standardmethode [17].

Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor und Halogen wurden mikroanalytisch ermittelt. Die Analysen wurden im analytischen Labor der Farbwerke Hoechst durchgeführt, bei einigen Verbindungen traten wegen grosser Empfindlichkeit Schwierigkeiten auf.

Die Ausgangskomplexe Bis(acetonitril)- $\pi$ -allyl-bromo-dicarbonyl-molybdän (I) und Bis(acetonitril)-bis(triphenylphosphin)-dicarbonyl-molybdän(0) (II) wurden nach Literaturvorschriften hergestellt [9].

### *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung nitril-substituierter Bis(triphenylphosphin)-dicarbonyl-molybdän(0)-Komplexe*

2 mmol II werden in 30 ml Methanol mit 4 mmol aromatischem oder  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigten Nitril versetzt und unter gelindem Erwärmen ( $30\text{--}40^\circ\text{C}$ ) auf dem Wasserbad 12 Stunden gerührt. Die entstandenen orangefarbenen bis blauen, feinkristallinen Produkte werden abgesaugt, mit Stickstoff-gesättigtem Methanol zweimal gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeuten liegen bei  $90\text{--}95\%$  der Theorie und werden nicht gesondert angegeben. Analysendaten und Schmelzpunkte enthält Tabelle 11.

#### *Bis(tributylphosphin)-bis(acetonitril)-dicarbonylmolybdän(0) (XXVIII)*

3.5 g (10 mmol) I werden in einer Lösung aus 15 ml Methanol und 1.5 ml Acetonitril bei Raumtemperatur suspendiert. Dazu tropft man 2.2 Teile Tributylphosphin (5.6 ml). Es geht zunächst alles in Lösung. Nach kurzer Zeit fallen gelbe Kristalle von XXIX aus. Sie werden abgesaugt. Die Mutterlauge wird nun auf  $-20^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dabei scheiden sich im Verlauf von 2 Tagen blassgelbe, äusserst empfindliche Kristalle ab, die man absaugt, mit Methanol wäscht und im Vakuum trocknet.

#### *Bis(tributylphosphin)-bis(benzonitril)-dicarbonyl-molybdän(0) (XXX)*

2.2 g XXVIII werden in 10 ml Methanol mit 3 ml Benzonitril umgesetzt. Bei  $-20^\circ\text{C}$  isoliert man metallisch glänzende, dunkelrote Kristalle, die man mit Methanol wäscht und im Vakuum trocknet.

#### *Bis(tributylphosphin)-bis(o-tolunitril)-dicarbonyl-molybdän(0) (XXXI)*

1.3 g (2 mmol) XXVIII werden in 25 ml Methanol mit 2 ml o-Tolunitril versetzt, 3 Stunden gerührt und sodann auf  $-20^\circ\text{C}$  abgekühlt. Über Nacht scheiden sich metallische glänzende, dunkelrote Kristalle ab. Sie werden abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

TABELLE 11

## ANALYSENDATEN UND SCHMELZPUNKTE DER VERBINDUNGEN II BIS XXVII

Nr. d. Kompl.	Summenformel	Mol.-Gew.	Gef. (ber.) (%)				F.p. (°C)
			C	H	N	X	
II	$C_{42}H_{36}MoN_2O_2P_2$	758,67	65,6 (66,49)	4,8 (4,78)	3,5 (3,69)		135
III	$C_{52}H_{40}MoN_2O_2P_2$	882,81	71,6 (70,75)	4,5 (4,57)	3,4 (3,17)	6,8 (7,02)	143
IV	$C_{54}H_{44}MoN_2O_2P_2$	910,86	71,0 (71,21)	4,9 (4,87)	2,9 (3,08)	6,7 (6,80)	136
V	$C_{54}H_{44}MoN_2O_2P_2$	910,86	71,1 (71,21)	4,6 (4,87)	3,5 (3,08)	6,7 (6,80)	116
VI	$C_{54}H_{44}MoN_2O_2P_2$	910,86	69,9 (71,21)	4,9 (4,87)	2,7 (3,08)	6,8 (6,80)	122
VII	$C_{52}H_{38}Cl_2MoN_2O_2P_2$	951,71	65,5 (65,63)	4,3 (4,03)	2,7 (2,94)	6,4 (6,51)	124 Cl 7,1 (7,46)
VIII	$C_{52}H_{38}Cl_2MoN_2O_2P_2$	951,71	64,7 (65,63)	4,0 (4,03)	2,2 (2,94)	6,8 (6,51)	106
IX	$C_{52}H_{38}Cl_2MoN_2O_2P_2$	951,71	64,3 (65,63)	4,0 (4,03)	2,8 (2,94)	6,3 (6,51)	117 Cl (7,46) 7,5
X	$C_{52}H_{38}Br_2MoN_2O_2P_2$	1040,62	60,1 (60,02)	3,8 (3,68)	2,6 (2,69)	6,0 (5,95)	125 15,2 Br (15,36)
XI	$C_{52}H_{38}Br_2MoN_2O_2P_2$	1040,62	60,1 (60,02)	3,8 (3,68)	2,6 (2,69)	6,1 (5,95)	121 15,0 Br (15,36)
XII	$C_{52}H_{38}Br_2MoN_2O_2P_2$	1040,62	60,02 (60,02)	3,68 (3,68)	2,69 (2,69)	5,95 (5,95)	133 Br (15,36)
XIII	$C_{56}H_{50}MoN_4O_2P_2$	968,95	67,0 (69,42)	5,2 (5,20)	5,1 (5,78)	6,3 (6,39)	110

(fortgesetzt)

TABELLE 11 (Fortsetzung)

Nr. d. Kompl.	Summenformel	Mol.-Gew.	Gef. (ber.) (%)					F.p. (°C)
			C	H	N	P	X	
XIV	$C_{54}H_{40}MoN_2O_4P_2$	938.83	(69.09)	(4.29)	(2.08)	(6.50)	143	
XV	$C_{54}H_{40}MoN_2O_6P_2$	970.83	(66.81)	(4.15)	(2.80)	(6.38)	150 (Zers.)	
XVI	$C_{56}H_{44}MoN_2O_2P_2$	938.92	(71.64)	(5.15)	(2.98)	(6.60)	110	
XVII	$C_{50}H_{38}MoN_4O_4P_2$	884.79	66.1	4.3	5.1	7.0	221 (Zers.)	
XVIII	$C_{50}H_{38}MoN_4O_2P_2$	884.79	(67.88)	(4.33)	(6.33)	(7.00)	246 (Zers.)	
XIX	$C_{44}H_{36}MoN_2O_2P_2$	782.69	66.6	4.6	3.6	7.3	210	
XX	$C_{46}H_{40}MoN_2O_2P_2$	810.74	(67.52)	(4.64)	(3.58)	(7.92)	169	
XXI	$C_{46}H_{40}MoN_2O_2P_2$	810.74	(68.15)	(4.97)	(3.46)	(7.64)	141	
XXII	$C_{56}H_{44}MoN_2O_2P_2$	934.98	(68.15)	(4.97)	(8.46)	(7.64)	147	
XXIII	$C_{44}H_{34}MoN_4O_2P_2$	808.69	(65.35)	(4.23)	(6.93)	(7.66)	168	
XXIV	$C_{46}H_{38}MoN_4O_2P_2$	836.74	(66.03)	(4.68)	(6.70)	(7.40)	113	
XXV	$C_{46}H_{40}MoN_2O_2P_2$	810.74	68.8	5.1	3.6	8.1	148	
XXVI	$C_{54}H_{40}MoN_2O_4P_2$	938.83	(68.15)	(4.97)	(3.46)	(7.64)	113	
XXVII	$C_{58}H_{42}MoN_4O_2P_2$	984.91	(70.73)	(4.30)	(5.69)	(6.30)	142	

*Bis(tributylphosphin)-bis(m-tolunitril)-dicarbonyl-molybdän(0) (XXXII)*

1.5 g (2.2 mmol) XXVIII werden in einer Lösung von 25 ml Methanol und 1.5 ml *m*-Tolunitril umgesetzt. Man rührt drei Stunden und lässt dann über Nacht bei  $-20^{\circ}\text{C}$  stehen. Den dunkelroten, metallisch glänzenden Niederschlag saugt man ab, wäscht mit Methanol und trocknet im Vakuum.

*Bis(tributylphosphin)-bis(p-tolunitril)-dicarbonyl-molybdän(0) (XXXIII)*

0.8 g (1.3 mmol) XXVIII wird mit 0.3 g *o*-Tolunitril in 20 ml Methanol umgesetzt. Man erwärmt auf  $40^{\circ}\text{C}$ , bis sich der rote, feinkristalline Niederschlag gelöst hat. Man kühlt auf  $0^{\circ}\text{C}$  ab, saugt die ausgeschiedenen dunkelroten Kristalle ab, wäscht mit Methanol und trocknet im Vakuum. Die Komplexe XXXIV–XXXVIII und XL–XLIII wurden durch Verreiben von XXVIII mit dem betreffenden Nitril in Stickstoff gesättigtem Nujol synthetisiert und die Verreibungen IR-spektroskopisch charakterisiert.

*Bis(tributylphosphin)-bis(2,3-dimethylbenzonitril)-dicarbonyl-molybdän(0) (XXXIX)*

0.5 g (0.8 mmol) XXVIII werden mit 1.2 ml 2,3-Dimethylbenzonitril in 15 ml Methanol umgesetzt und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man isoliert dunkelrote Kristalle, die man mit Methanol wäscht und im Vakuum trocknet.

*Darstellung von Tris(tributylphosphin)-komplexen**Tris(tributylphosphin)-acetonitril-dicarbonyl-molybdän(0) (XXIX)*

7 g (20 mmol) I werden in 40 ml Methanol unter Rühren suspendiert und mit 19.5 ml (80 mmol) Tributylphosphin versetzt. Sofort bildet sich unter Erwärmung eine braungelbe Lösung, aus der in wenigen Augenblicken XXIX auszukristallisieren beginnt. Man lässt noch eine Stunde rühren, saugt dann die blassgelben Kristalle ab, wäscht zweimal mit Methanol und trocknet im Vakuum.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung Nitril substituierter Tris(tributylphosphin)-molybdändicarbonyle*

Äquimolare Mengen von XXIX und dem betreffenden Nitril werden in wenig Methanol 6 Stunden gerührt. Sodann erwärmt man die Lösung mit den orangefarbenen bis blauen Niederschlägen bis alles gelöst ist. Bei  $-20^{\circ}\text{C}$  wird danach wieder zur Kristallisation gebracht. Man saugt ab, wäscht mit Methanol und trocknet im Vakuum. Analysendaten, Ausbeuten und Schmelzpunkte sind in Tabelle 12 enthalten.

*Tris(tributyl)-acrylnitril-dicarbonyl-molybdän(0) (LVIII)*

1.6 (2 mmol) XXIX werden in 10 ml Methanol suspendiert, mit 2 ml Acrylnitril versetzt und 5 min gerührt. Die gebildeten dunkelroten Kristalle werden dann sofort abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1.2 g (73% d.Th.). Lässt man länger reagieren, bildet sich nach Gl. 8 LXII. Analysenreine Produkte von LVIII sind daher nicht isolierbar. Selbst im festen Zustand bildet sich nach einiger Zeit LXII aus LVIII. F.p.:  $50^{\circ}\text{C}$ .

(Fortsetzung S. 70)

TABELLE 12  
ANALYSEDATEN, AUSBEUTEN UND SCHMELZPUNKTE DER VERBINDUNGEN XLIV-LVII, LX UND LXI

Nr. d. Kompl.	Summenformel	Mol.-Gew.	Ausbeute (%)	Gef. (ber.) (%)						F.p. (°C)
				C	H	N	F	X		
XLIV	$C_{45}H_{86}MoNO_2F_3$	862.07	45	62.9 (62.60)	10.1 (10.05)	1.4 (1.62)	0.8 (10.7)		73	
XLV	$C_{46}H_{88}MoNO_2F_3$	876.09	52	63.1 (63.07)	10.3 (10.12)	1.6 (1.60)	10.3 (10.61)		55	
XLVI	$C_{46}H_{88}MoNO_2F_3$	876.09	75	61.8 (63.07)	10.4 (10.12)	1.9 (1.60)	10.5 (10.61)		38	
XLVII	$C_{46}H_{88}MoNO_2F_3$	876.09	42	62.0 (63.07)	10.0 (10.12)	1.3 (1.60)	10.3 (10.61)		35	
XLVIII	$C_{45}H_{85}ClMoNO_2F_3$	896.52	79	58.5 (60.28)	9.3 (9.56)	1.3 (1.56)	10.3 (10.36)	Cl 3.7 (3.96)	69	
IL	$C_{45}H_{85}ClMoNO_2F_3$	896.52	78	57.3 (60.28)	9.4 (9.56)	1.3 (1.56)	10.3 (10.36)	Cl 3.5 (3.95)	52	
L	$C_{45}H_{85}ClMoNO_2F_3$	896.52	35	60.28 (60.28)	9.56 (9.56)	1.56 (1.56)	10.36 (10.36)	Cl (3.96)	46	
LI	$C_{45}H_{85}BrMoNO_2F_3$	941.04	58	56.80 (56.80)	7.95 (7.95)	1.47 (1.47)	9.78 (9.78)	Br (8.42)	59	
LII	$C_{45}H_{85}BrMoNO_2F_3$	941.04	61	56.80 (56.80)	7.95 (7.95)	1.47 (1.47)	9.78 (9.78)	Br (8.42)	52	
LIII	$C_{45}H_{85}BrMoNO_2F_3$	941.04	53	56.80 (56.80)	7.95 (7.95)	1.5 (1.47)	9.5 (9.78)	Br 8.2 (8.42)	43	
LIV	$C_{47}H_{91}MoNO_2O_2F_3$	905.14	57	62.0 (62.37)	10.4 (10.13)	3.0 (3.10)	10.27 (10.27)		58	
LV	$C_{46}H_{88}MoNO_2F_3$	892.09	34	61.93 (61.93)	9.94 (9.94)	1.57 (1.57)	10.42 (10.42)		46	
LVI	$C_{47}H_{90}MoNO_2F_3$	890.12	48	63.4 (63.42)	10.1 (10.19)	1.4 (1.57)	9.9 (10.43)		46	
LVII	$C_{45}H_{84}Cl_2MoNO_2F_3$	930.96	62	58.06 (58.06)	9.10 (9.10)	1.50 (1.50)	9.98 (9.98)	Cl (7.61)	54	
LX	$C_{42}H_{86}MoNO_2F_3$	826.03	91	61.1 (61.07)	10.6 (10.49)	1.7 (1.70)	11.2 (11.25)		78	
LXI	$C_{53}H_{92}MoNO_2F_3$	964.20	58	66.02 (66.02)	9.62 (9.62)	1.45 (1.45)	9.64 (9.64)		60	

TABELLE 13

## ANALYSENDATEN, AUSBEUTEN UND SCHMELZPUNKTE DER VERBINDUNGEN XXVIII-XXXIII, XXXIX, UND LXII-LXVIII

Nr. d. Kompl.	Summenformel	Mol.-Gew	Ausbeute (%)	C	H	N	P	F.p. (°C)
				Grf. (ber.) (%)				
XXVIII	$C_{30}H_{60}MoN_2O_2P_2$	638.73	16	53.7 (56.41)	9.5 (9.47)	(Zers.) (4.39)	9.5 (9.67)	70
XXX	$C_{40}H_{64}MoN_2O_2P_2$	762.87	34				7.7	46
XXXI	$C_{42}H_{68}MoN_2O_2P_2$	788.91	37	64.4 (63.94)	8.1 (8.09)	2.6 (3.55)	7.6 (7.85)	52
XXXII	$C_{42}H_{68}MoN_2O_2P_2$	788.91	58	61.5 (63.94)	8.8 (8.69)	3.4 (3.55)	7.6 (7.85)	53
XXXIII	$C_{42}H_{68}MoN_2O_2P_2$	788.91	61	57.2 (63.94)	8.6 (8.69)	2.8 (3.55)	7.9 (7.85)	52
XXXIX	$C_{44}H_{72}MoN_2O_2P_2$	818.98	65	60.1 (64.53)	8.8 (8.86)	2.9 (3.42)	7.6 (7.56)	53
XXIX	$C_{40}H_{84}MoNO_2P_3$	800.00	62	60.0 (60.06)	10.4 (10.58)	1.9 (1.75)	11.4 (11.62)	61
LXII	$C_{29}H_{57}MoNO_2P_2$	609.58	82	56.7 (57.13)	9.5 (9.42)	2.2 (2.30)	10.0 (10.16)	103
LXIII	$C_{46}H_{34}MoN_2O_2P_2$	804.69	99	67.2 (68.66)	4.5 (4.26)	3.8 (3.48)	7.1 (7.70)	186
LXIV	$C_{46}H_{34}MoN_2O_2P_2 \cdot n$	804.69	99	68.0 (68.66)	4.2 (4.26)	3.7 (3.48)	7.2 (7.70)	175
LXV	$C_{46}H_{34}MoN_2O_2P_2 \cdot n$	804.69	97	68.1 (68.66)	4.3 (4.26)	3.6 (3.48)	7.2 (7.70)	215
LXVI	$C_{34}H_{58}MoN_2O_2P_2$	684.75	81	51.1 (59.64)	8.5 (8.54)	3.8 (4.09)	8.9 (9.06)	76
LXVII	$C_{34}H_{58}MoN_2O_2P_2 \cdot n$	684.75	82	59.1 (59.64)	9.1 (8.54)	3.4 (4.09)	8.9 (9.06)	58
LXVIII	$C_{34}H_{58}MoN_2O_2P_2$	684.75	88	59.8 (59.64)	8.0 (8.54)	3.7 (4.09)	9.3 (9.06)	90

*Tris(tributylphosphin)-methacrylnitril-dicarbonyl-molybdän(0) (LIX)*

1.6 g XXIX werden in 15 ml Methanol suspendiert und mit 2 ml Methacrylnitril versetzt. Nach 10 Minuten isoliert man rote Kristalle, die man mit Methanol wäscht und im Vakuum trocknet. Ausbeute 1.3 g (80% d.Th.) F.p. 70°C. Ein analysenreines Produkt ist auch hier auf Grund der Weiterreaktion nach Gl. 8 nicht zu isolieren.

*Bis(tributylphosphin)-acrylnitril-dicarbonyl-molybdän(0) (LXII)*

1.6 g XXIX werden wie bei LVIII beschrieben mit 2 ml Acrylnitril umgesetzt. Es bildet sich zunächst der dunkelrote Niederschlag von LVIII, welcher im Verlaufe einer Stunde in ein orangefarbenes Produkt übergeht. Man rührt noch zwei Stunden, saugt dann ab, wäscht mit Methanol und trocknet im Vakuum.

*Darstellung von Benzodinitrilkomplexen**Bis(triphenylphosphin)-phthalodinitril-dicarbonyl-molybdän(0) (LXIII)*

1.9 g (2.5 mmol) II wird mit 0.33 g (2.6 mmol) Phthalodinitril in 30 ml Methanol 10 Stunden gerührt. Das entstandene dunkelblaue Produkt wird abgesaugt, zweimal mit Methanol gewaschen und getrocknet.

*Bis(triphenylphosphin)-isophthalonitril-dicarbonyl-molybdän(0) (LXIV)*

1.9 (2.5 mmol) II wird mit 0.33 g (2.6 mmol) Isophthalonitril in 30 ml Methanol über Nacht gerührt. Man saugt ab, wäscht mit Methanol und trocknet im Vakuum.

*Bis(triphenylphosphin)-terephthalonitril-dicarbonyl-molybdän(0) (LXV)*

1.0 g (1.3 mmol) II wird mit 0.16 g (1.3 mmol) Terephthalonitril über Nacht in 20 ml Methanol gerührt. Die dunkelblauen Kristalle werden abgetrennt, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

*Bis(tributylphosphin)-phthalodinitril-dicarbonyl-molybdän(0) (LXVI)*

1.6 g (2 mmol) XXIX wird mit 0.26 g (2 mmol) Phthalodinitril in 25 ml Methanol 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die dabei gebildeten dunkelblauen Kristalle werden isoliert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1.1 g (81% d.Th.) Die Analysenprobe wurde aus Benzol umkristallisiert. XXVIII ergibt mit Phthalodinitril dasselbe Produkt.

*Bis(tributylphosphin)-isophthalonitril-dicarbonyl-molybdän(0) (LXVII)*

2.0 g (2.5 mmol) XXIX werden in 25 ml Methanol suspendiert. Man gibt 0.34 g (2.6 mmol) Isophthalonitril dazu und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Die dunkelblauen Kristalle werden abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Vakuum trocken gesaugt.

*Bis(tributylphosphin)-terephthalonitril-dicarbonyl-molybdän(0) (LXVIII)*

0.8 g (1 mmol) XXIX wird mit 0.13 g (1 mmol) Terephthalonitril in 15 ml Methanol umgesetzt. Nach 10 Stunden werden die hellblauen Kristalle abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die Analysendaten, Ausbeuten und Schmelzpunkte der Verbindungen XVIII–XXXIII, XXXIX, und LXII–LXVIII enthält Tabelle 13.

## Dank

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

## Literatur

- 1 H. tom Dieck und I.W. Renk, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 110, 105 (1972) 1419.
- 2 I.W. Renk und H. tom Dieck, *Chem. Ber.*, 105 (1971) 1403.
- 3 F. Hohmann, H. tom Dieck, K.D. Franz und K.A. Ostoja Starzewski, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) 321.
- 4 R.A. Walton, *Quart. Rev. (London)*, 19 (1965) 126.
- 5 P.C. Ford, *Coordin. Chem. Rev.*, 5 (1970) 75.
- 6 R.E. Clarke und P.C. Ford, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 227.
- 7 B.L. Ross, J.G. Grasselli, W.M. Ritchey und H.D. Kaesz, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1023.
- 8 H. Schubert und R.K. Sheline, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1071.
- 9 H. Friedel, I.W. Renk und H. tom Dieck, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 247.
- 10 J.F. Guttenberger und W. Strohmeier, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2807.
- 11 R.G. Hayter, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) P1.
- 12 M.F. Faron und K.F. Kraus, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1700.
- 13 J.G. Dunn und D.A. Edwards, *Chem. Commun.*, (1971) 482.
- 14 K.D. Franz, Dissertation, Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt, 1974.
- 15 H. tom Dieck und F. Hohmann, Elektronenreiche Übergangsmetallkomplexe, II, in Vorbereitung.
- 16 F. Hohmann und H. tom Dieck, Elektronenreiche Übergangsmetallkomplexe, III, in Vorbereitung.
- 17 H. tom Dieck, K.D. Franz und F. Hohmann, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 18 M. Form, Diplomarbeit, Universität Frankfurt, 1973.
- 19 T. Mack, H. tom Dieck und F. Hohmann, in Vorbereitung.
- 20 F.A. Cotton, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 293;  
R.B. King und A. Efraty, *Inorg. Chim. Acta*, 4 (1970) 319.
- 21 A. Carrington und P.F. Todd, *Mol. Phys.*, 6 (1963) 161.