

ÜBER VERSCHIEDENE REAKTIONEN DER CO-VERBRÜCKTEN KOMPLEXE $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2$ UND $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2$ (Bipy = 2,2'-BIPYRIDIN, Phen = 1,10-PHENANTHROLIN)

II*. NEUE GEMISCHTE EIN- UND ZWEIKERNIGE TRICARBONYL-KOMPLEXE DES MOLYBDÄNS MIT MEHRZÄHNIGEN N- UND P-LIGANDEN

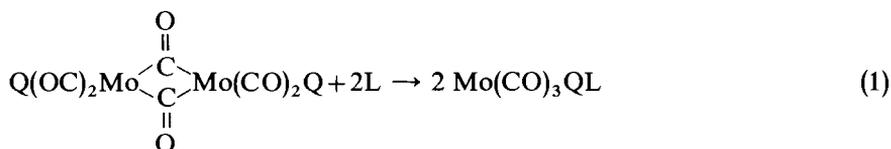
HELMUT BEHRENS, WOLFGANG TOPF und JOCHEN ELLERMANN

Institut für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg (Deutschland)

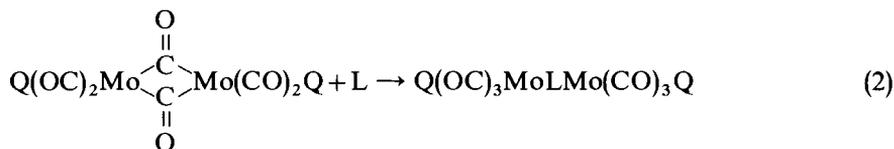
(Eingegangen den 24 April 1973)

SUMMARY

The reaction of the binuclear CO-bridged compounds $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2$ (Q = Bipy, Phen) with multidentate P-Ligands in benzene leads to the formation of mononuclear mixed ligand complexes $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$ when the P-Ligand is present in excess. [Q = Bipy, Phen; L = Ph_2PPPh_2 , $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 1-3$), $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; the reaction with $\text{L} = \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ occurs only when Q = Bipy.]



The reaction of 1/1 stoichiometric quantities results in binuclear complexes $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2\text{L}$ [Q = Bipy, Phen; L = $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 1-3$); the reaction with $\text{L} = \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ occurs only when Q = Bipy].



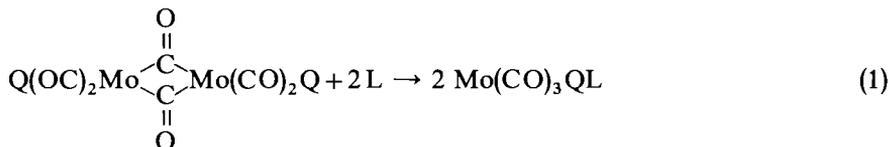
The structures of the new compounds have been inferred on the basis of IR active $\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{MoC})$ and $\delta(\text{MoCO})$ vibrations, molecular weight determinations and chemical reactivity.

ZUSAMMENFASSUNG

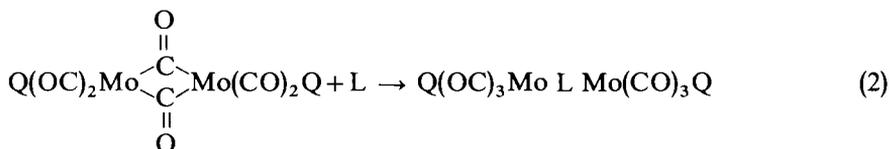
Die Reaktion (1) der zweikernigen, CO-verbrückten Verbindungen $[\text{Mo}$

* Für I Mitteilung siehe Ref 9

$(\text{CO})_3\text{Q}]_2$ (Q = Bipy, Phen) mit mehrzähligen P-Liganden in Benzol führt zu einkernigen gemischten Komplexen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$ [Q = Bipy, Phen; L = Ph_2PPh_2 , $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n=1-3$), $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; mit L = $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ nur, wenn Q = Bipy] wenn mit einem Überschuss an P-Liganden gearbeitet wird.



Erfolgt die Umsetzung dagegen im Molverhältnis 1/1, so gelangt man zu den zweikernigen gemischten Komplexen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2\text{L}$ [Q = Bipy, Phen; L = $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n=1-3$); mit L = $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ nur, wenn Q = Bipy] (Gl. 2).

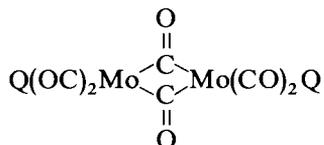


Die Strukturen der neuen Verbindungen werden an Hand der IR-aktiven $\nu(\text{CO})$ -, $\nu(\text{MoC})$ - und $\delta(\text{MoCO})$ -Banden sowie auf Grund von Molgewichtsbestimmungen und Folgereaktionen bestimmt.

EINLEITUNG

In den vergangenen Jahren wurde eine grosse Anzahl einkerniger, gemischt-substituierter Tricarbonyl-Komplexe des Molybdäns vom Typ $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$ (Q = Bipy, Phen; L = einzähliger P-Ligand bzw. N-Ligand)¹⁻⁷ dargestellt. Als Ausgangsverbindungen dienten in allen Fällen die Tetracarbonyl-Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Bipy}$ und $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Phen}$, die in hochsiedenden Lösungsmitteln (z.B. Xylol^{3,4,7}, 1,2-Dichloräthan^{5,6}) mit den entsprechenden Liganden umgesetzt wurden.

Erst die durch Reaktion von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ (C_7H_8 = Cycloheptatrien) mit den zweizähligen N-Heterocyclen Q (Q = Bipy, Phen) in unpolaren Lösungsmitteln, wie Benzol oder Cyclohexan, unter Eliminierung des C_7H_8 erhaltenen 'zweikernigen, CO-verbrückten Komplexe'⁸:



erlaubten es, unter entschieden milderen Bedingungen gemischte Tricarbonyl-Komplexe des Molybdäns darzustellen⁹.

Diese dimeren Verbindungen (Fig. 1), bei denen auf Grund der Edelgasregel eine Metall-Metall-Doppelbindung neben der CO-Verbrückung diskutiert werden kann (vgl.^{10,11}), erweisen sich als sehr reaktionsfreudig In Gegenwart einzähliger

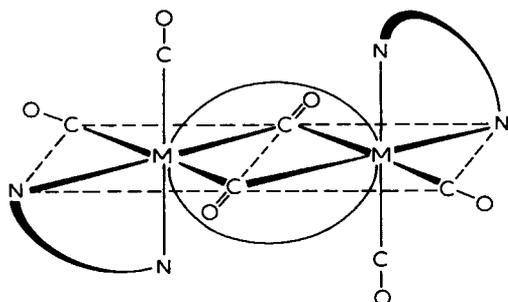


Fig 1

Liganden erfolgt eine Aufspaltung des Dimers in fünffach koordinierte Bruchstücke $\langle \text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q} \rangle$ mit einer freien Koordinationsstelle, an die sich die Liganden anlagern (Gl. 1). Auf diesem Wege konnten die Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$ ($\text{Q} = \text{Bipy}$, Phen ; $\text{L} = \text{NH}_3$, PPh_3 , PPhCl_2) erhalten werden⁹.

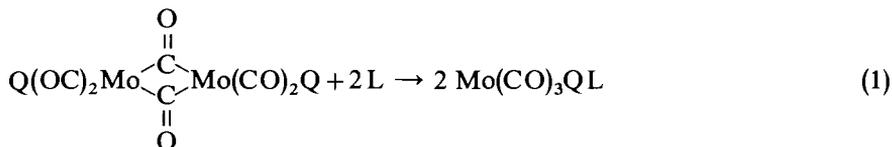
In polaren Lösungsmitteln, wie CH_3CN oder THF, reicht selbst die Donorwirkung der Lösungsmittelmoleküle zur Spaltung der dimeren Verbindungen aus, wobei die Addukte $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$ ($\text{Q} = \text{Bipy}$, Phen ; $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, THF) entstehen⁸.

In der vorliegenden Arbeit wird nun das Verhalten der zweikernigen, CO-verbrückten Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2$ gegenüber den zweizähligen P-Liganden 1,1,2,2-Tetraphenyldiphosphin (Ph_2PPPh_2), 1,1-Bis(diphenylphosphin)-methan ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$), 1,2-Bis(diphenylphosphin)-äthan [$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$], 1,3-Bis(diphenylphosphin)-propan [$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$], sowie dem gemischten P-N-Liganden 1-Diphenylphosphin-2-diäthylamin-äthan [$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$] und dem dreizähligen P-Liganden 1,1,1-Tris(diphenylphosphinmethyl)-äthan [$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$] in Abhängigkeit der molaren Verhältnisse untersucht.

I PRÄPARATIVE ERGEBNISSE

(1) Darstellung und Eigenschaften der einkernigen Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$

Bei der Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2$ mit den Liganden L [$\text{L} = \text{Ph}_2\text{PPPh}_2$, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$] im Molverhältnis 1/2 in Benzol erhält man nach Gl. (1) bei Temperaturen zwischen 20° und 80°C die in Tabelle 1 aufge-



föhren, rot- bis tiefvioletten, diamagnetischen Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$ in sehr guten Ausbeuten. Reaktionen von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2$ mit dem Liganden $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ führen auch bei einer Temperatursteigerung auf 90°C und Reaktionszeiten von 14 Tagen zu keiner Umsetzung.

Diese einkernigen gemischten Molybdän-Komplexe entsprechen den erst vor kurzem aus $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{M}(\text{CO})_5\text{X}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{J}$) und den aufgeführten

Liganden dargestellten Verbindungen¹² $LM(CO)_5$ [$M = Cr, Mo, W$; $L = (CH_3)_2P(CH_2)_2P(CH_3)_2$ und $M = Cr$; $L = Ph_2PCH_2PPh_2, Ph_2P(CH_2)_2PPh_2, Ph_2P(CH_2)_3PPh_2$], wenn man sich zwei CO-Gruppen durch die N-Heterocyclen Bipy bzw. Phen ersetzt denkt.

Von den Komplexen in Tabelle 1 wurde $Mo(CO)_3Phen[Ph_2P(CH_2)_2N(C_2H_5)_2]$ bereits von anderen Autoren¹³ aus $Mo(CO)_4Phen$ dargestellt. Die IR-Spektren der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindungen erweisen sich als identisch.

TABELLE 1

$Mo(CO)_3BipyL$	$Mo(CO)_3PhenL$
$Mo(CO)_3Bipy(Ph_2PPPh_2)$	$Mo(CO)_3Phen(Ph_2PPPh_2)$
$Mo(CO)_3Bipy(Ph_2PCH_2PPh_2)$	$Mo(CO)_3Phen(Ph_2PCH_2PPh_2)$
$Mo(CO)_3Bipy[Ph_2P(CH_2)_2PPh_2]$	$Mo(CO)_3Phen[Ph_2P(CH_2)_2PPh_2]$
$Mo(CO)_3Bipy[Ph_2P(CH_2)_3PPh_2]$	$Mo(CO)_3Phen[Ph_2P(CH_2)_3PPh_2]$
$Mo(CO)_3Bipy[Ph_2P(CH_2)_2N(C_2H_5)_2]$	$Mo(CO)_3Phen[Ph_2P(CH_2)_2N(C_2H_5)_2]$
$Mo(CO)_3Bipy[CH_3C(CH_2PPh_2)_3]$	

Während sich $Mo(CO)_3Q(Ph_2PPPh_2)$, $Mo(CO)_3Q[Ph_2P(CH_2)_2N(C_2H_5)_2]$ ($Q = Bipy, Phen$) und $Mo(CO)_3Bipy[CH_3C(CH_2PPh_2)_3]$ gut bis mässig in Benzol lösen, nimmt die Löslichkeit der Komplexe mit Erhöhung der Kettenlänge der aliphatischen CH_2 -Gruppen zwischen den PPh_2 -Gruppen sehr schnell ab. So sind $Mo(CO)_3Q(Ph_2PCH_2PPh_2)$ ($Q = Bipy, Phen$) mässig, $Mo(CO)_3Q(Ph_2P(CH_2)_2PPh_2)$ und $Mo(CO)_3Q[Ph_2P(CH_2)_3PPh_2]$ ($Q = Bipy, Phen$) sehr schlecht bzw. unlöslich in Benzol. Sämtliche Komplexe sind in Petroläther unlöslich, lösen sich aber gut bis mässig in CH_2Cl_2 und $CHCl_3$, wobei jedoch insbesondere bei $CHCl_3$ Zersetzung eintritt. Deshalb konnten Molekulargewichtsbestimmungen in $CHCl_3$ nur bei den Verbindungen $Mo(CO)_3QL$ ($Q = Bipy, Phen$; $L = Ph_2PPPh_2, Ph_2PCH_2PPh_2$) durchgeführt werden.

Unter N_2 -Schutzgasatmosphäre sind die Komplexe wochenlang bei Raumtemperatur stabil.

Wegen der mässigen Löslichkeit konnten NMR-Spektren nicht aufgenommen werden. Massenspektrometrische Untersuchungen scheiterten daran, dass sich in allen Fällen die Verbindungen nicht unzersetzt verdampfen lassen und man bestenfalls nur die Fragmentierungen der heterocyclischen Liganden beobachtet.

(2) Reaktionen der einkernigen Komplexe $Mo(CO)_3QL$

Zum Nachweis, dass in den Komplexen $Mo(CO)_3QL$ die genannten P-Liganden einzähnig fungieren, wurde versucht, die nicht koordinierten tertiären Phosphin-Gruppen mit CH_3J bzw. C_2H_5J zu quaternisieren. Lässt man $Mo(CO)_3QL$ ($Q = Bipy, Phen$; $L = Ph_2PPPh_2$) mit CH_3J in Benzol reagieren, so erfolgt alsbaldige Zersetzung der Komplexe, wobei der zweizähnige quaternisierte P-Ligand $J[Ph_2(CH_3)PP(CH_3)Ph_2]J$ freigesetzt wird.

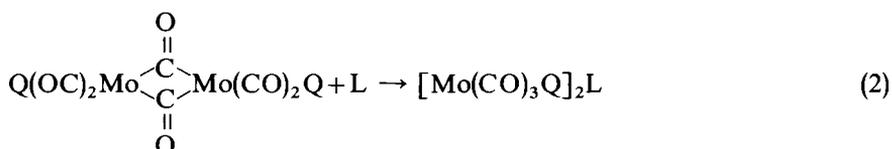
Dagegen gelingt es leicht, die koordinativ ungebundenen P-Atome der beiden Komplexe $Mo(CO)_3Q(Ph_2PCH_2PPh_2)$ ($Q = Bipy, Phen$) mit CH_3J in Benzol zu quaternisieren. Dabei entstehen die tiefrotten, in Benzol und Petroläther unlöslichen

Verbindungen $\{\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2]\}$ J und $\{\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2]\}$ J, die sich in CH_3CN und CH_2Cl_2 unter langsamer Zersetzung lösen.

Eine Quaternisierung der Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipyL}$ und $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PhenL}$ [$\text{L} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$] mit CH_3J gelingt auf Grund ihrer schlechten Löslichkeit in Benzol dagegen nicht.

(3) *Darstellung und Eigenschaften der zweikernigen Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2\text{L}$*

Während man bei den Reaktionen von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2$ mit mehrzähligen P-Liganden im Überschuss die oben beschriebenen einkernigen Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$ erhält, entstehen die in Tabelle 2 aufgeführten violetten, zweikernigen gemischten Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2\text{L}$, wenn man im molaren Verhältnis 1/1 arbeitet (Gl. 2).



Diese zweikernigen gemischten Molybdän-Komplexe leiten sich von den Diphosphin-verbrückten Dekacarbonyl-Verbindungen der VI. Nebengruppe, nämlich $(\text{OC})_5\text{MR}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{Ph}$; $n = 0^{14}$ bzw. $\text{M} = \text{Cr}$; $\text{R} = \text{Ph}$; $n = 2^{12}$ bzw. $\text{M} = \text{Mo}$; $\text{R} = \text{Ph}$; $n = 2^{15}$ bzw. $\text{M} = \text{Mo}$; $\text{R} = \text{Ph}$; $n \geq 4^{16}$) ab, wenn man sich jeweils zwei endständige CO-Gruppen durch die N-Heterocyclen Bipy oder Phen ersetzt denkt.

TABELLE 2

$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2\text{L}$	$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2\text{L}$
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$	$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$	$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]$	$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]$
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]$	

Die beschriebenen zweikernigen Komplexe sind in Benzol und Petroläther unlöslich, in CH_2Cl_2 mässig bis schlecht löslich, wobei sie sich langsam zersetzen.

Lässt man $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2$ ($\text{Q} = \text{Bipy}, \text{Phen}$) mit Ph_2PPPh_2 reagieren, so gelingt es auch bei höheren Temperaturen nicht, die verbrückten Verbindungen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2(\text{Ph}_2\text{PPPh}_2)$ zu erhalten.

Vielmehr erfolgt bei molaren Ansätzen immer nur eine 50%-ige Umsetzung zu den einkernigen Komplexen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}(\text{Ph}_2\text{PPPh}_2)$, während 50% der Ausgangsverbindung $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2$ unumgesetzt zurückbleiben.

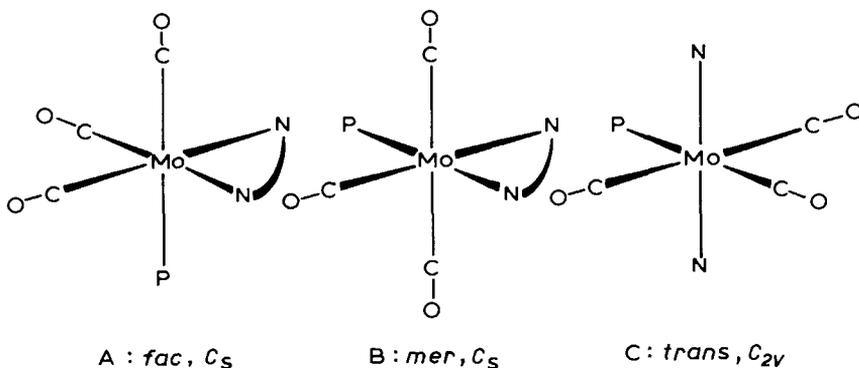
Versuche, die zweikernigen Verbindungen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2(\text{NP})$ [$\text{Q} = \text{Bipy}, \text{Phen}$; $\text{NP} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$] mit einer Metall-Phosphor- und einer Metall-Stickstoffbindung darzustellen, scheiterten, da der gemischte P-N-Ligand auch bei

molaren Ansätzen nur einzähnig, und zwar über den Phosphor gebunden, fungiert (vgl.¹⁷).

Da der dreizählige Ligand $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$, wie an den Komplexen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]$ gezeigt werden konnte, nur ein- bzw. zweizähnig wirkt, konnten die Verbindungen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_3[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]$ ($\text{Q}=\text{Bipy}, \text{Phen}$) nicht zugänglich gemacht werden. Wie bereits erwähnt, was es auch nicht möglich, die ein- bzw. zweikernigen Phen-Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]$ darzustellen. $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$ konnte bereits früher aus $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Phen}$ und $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ in siedendem Xylol erhalten werden¹⁸.

(4) Diskussion der IR-Spektren

Die Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2\text{L}$ zeigen im Bereich der CO-Valenzschwingungen drei intensive Banden bei ca. 1915, 1815 und 1790 cm^{-1} (Tabelle 3 und 4). Daraus folgt, dass die in diesen Verbindungen vorliegenden $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{N}_2\text{P}$ -Koordinationspolyeder eine niedrigere Symmetrie als die der Punktgruppe $C_{3v}[2v(\text{CO}): A_1 + E]$ besitzen. Weiterhin finden sich in den Spektren der gelösten Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2\text{L}$ keinerlei Anzeichen dafür, dass die in den Verbindungen enthaltenen zwei Koordinationspolyeder bindungs- und massenmässig sowie symmetriebedingt miteinander koppeln. Die beiden in den Komplexen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2\text{L}$ vorhandenen Koordinationspolyeder verhalten sich also in Lösung wie zwei isolierte Polyeder und geben IR-Absorptionen, wie man sie nur für ein einzelnes Koordinationspolyeder erwarten sollte. Ein derartiger Sachverhalt wurde bereits früher bei spirocyclischen Metallcarbonyl- und Metallnitrosyl-Komplexen beobachtet¹⁹.



Koordinationspolyeder vom Typ $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{N}_2\text{P}$ geben grundsätzlich Anlass zu drei isomeren Formen, die alle jeweils drei IR-aktive (CO)-Valenzschwingungen zeigen sollten (Strukturen A, B, C). Von diesen kann die Struktur C (Punktgruppe C_{2v}) ausgeschlossen werden, da die zweizähligen Liganden Bipy und Phen nur *cis*-Positionen besetzen können. Die verbleibenden Formen besitzen jeweils eine Symmetrie der Punktgruppe C_s und enthalten die drei CO-Gruppen in einer facialen (Struktur A) bzw. meridionalen Anordnung (Struktur B). Diese beiden Isomere lassen sich auf Grund der Methode der oszillierenden Dipole²⁰ unterscheiden. Für das *fac*-

TABELLE 3. CHARAKTERISTISCHE ABSORPTIONEN DER KOMPLEXE Mo(CO)₃QL IM KURZWELLENEN IR-BEREICH (Q = Bipy, Phen, L = monofunktionell wirkende, mehrzählige Organophosphine, Absorptionen in cm⁻¹)

Mo(CO) ₃ BipyL	Zuordnung	Phase ^a	Mo(CO) ₃ PhenL	Zuordnung	Phase
		KBr	CH ₂ Cl ₂		KBr
L = Ph ₂ PPPh ₂	v(CO)	1906 st 1822 st 1785 sst	1918 sst 1821 st 1797 st	v(CO)	1909 st 1813 m-st 1787 st 1773 m-st
Ph ₂ PCH ₂ PPPh ₂	v(CO)	1910 st 1804 st 1781 sst	1918 sst 1820 st 1792 st	v(CO)	1907 sst 1825 st 1787 sst
Ph ₂ P(CH ₂) ₂ PPh ₂	v(CO)	1909 st 1801 sst 1785 sst	1918 m-st 1822 m 1793 m	v(CO)	1910 sst 1816 st 1785 sst
Ph ₂ P(CH ₂) ₃ PPh ₂	v(CO)	1908 sst 1814 st 1788 sst	1917 m-st 1819 m 1792 m	v(CO)	1901 sst 1820(Sch) 1798 sst 1788 st
CH ₃ C(CH ₂) ₂ PPh ₂ ₃	v(CO)	1910 st 1813 m-st 1788 m 1772 m }	1917 sst 1817 st 1791 st	v(CO)	1908 sst 1820 st 1799(Sch) 1790 sst
Ph ₂ P(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	v(CO)	1900 sst 1827 st 1813(Sch) }	1918 st 1820 st 1789 sst	v(CO)	1908 sst 1820 m-st 1792 m-st
Ph ₂ PCH ₂ ⁺ P(CH ₃)Ph ₂ J ⁻	v(CO)	1778 sst 1909 sst 1812 st 1784 sst	1910 m-st ^b 1830 m ^b 1792 m-st ^b	v(CO)	1934 sst 1900(Sch) 1825 sst 1768 sst
		1110 m 1095 m 904 m 895 m			1910 sst ^c 1825 st ^c 1790 sst ^c
					1742(Sch) 1120 m 1096 m 905 m 895 m

^a Abkürzungen sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, (br) = breit, (Sch) = Schulter; ^b Nur in CH₃CN löslich, darin aber Zerfall, neu auftretende v(CO)-Banden bei 2019 ss, 1936 s-m, 1880 s-m cm⁻¹ deuten auf Bildung eines Komplexes mit *cis*-Mo(CO)₄-Gruppierung, 4 Bande möglicherweise unter v(CO) bei 1910 cm⁻¹. ^c In CH₃CN gelöst, darin ebenfalls Zerfall, neue v(CO)-Banden bei 2017 s, 1924 st, 1875 m

TABELLE 4

$\nu(\text{CO})$ -ABSORPTIONEN DER KOMPLEXE $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2\text{L}$ IM KURZWELLENEN IR-BEREICH
(Q = Bipy, Phen, L = difunktionell wirkende, mehrzählige Organophosphine, Absorptionen in cm^{-1})

$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2\text{L}$	Phase		$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2\text{L}$			Phase		
	KBr	CH_2Cl_2	CH_3CN	CH_2Cl_2	CH_3CN	KBr	CH_2Cl_2	CH_3CN
L = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$	1910 sst	1916 st	1911 sst	1916 st	1911 sst	1912 sst	1918 m	1911 m-st (A_1) ^a
	1815(Sch)}					1810 Sch } 1787 sst }	1820 s-m	
	1806 st }	1822 m-st	1815 m-st	1822 m-st	1815 m-st		1789 s-m	1793 m (E) ^a
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$	1782 st }	1791 m-st	1793 sst	1791 m-st	1793 sst			
	1772(Sch)}							
	1908 sst	1915 st		1915 st		1909 st	1915 m-st	
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$	1804(Sch)}	1817 m-st		1817 m-st		1813 st	1816 m-st	
	1785 st }	1782 m-st		1782 m-st		1782 st	1780 m-st	
	1909 sst	1918 st		1918 st		1915 sst	1915 st	
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$	1813 st	1818 m-st		1818 m-st		1805 sst	1817 m-st	
	1789 sst	1793 m-st		1793 m-st		1767 st	1790 m-st	
	1910 sst	1914 sst		1914 sst				
	1815 Sch							
	1805 st(Sch)}							
	1787 sst	1812 st		1812 st				
		1786 st		1786 st				

^a In CH_3CN Austausch des P-Liganden durch CH_3CN , die $\nu(\text{CO})$ -Banden entsprechen denen von $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{CH}_3\text{CN})^4$ [Pseudo- C_{3v} -Symmetrie, $2\nu(\text{CO})_{A_1 + E}$]

Isomere (A) sind drei intensitätsstarke CO-Valenzabsorptionen zu erwarten, während das *mer*-Isomere (B) eine schwache und zwei starke $\nu(\text{CO})$ -Banden geben sollte. Die hier behandelten Komplexe vom Typ $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2\text{L}$ zeigen drei starke CO-Absorptionen. Demgemäss enthalten sie *fac*- $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{N}_2\text{P}$ -Koordinationspolyeder der Punktgruppe C_3 (Struktur A). Nach der Schwingungsanalyse sind für sie neben den 3 (CO)-Valenzschwingungsbanden ($2 A' + A''$) im langwelligen IR-Bereich ($700\text{--}250\text{ cm}^{-1}$) noch 3 (MoC)-Valenzabsorptionen ($2 A' + A''$) und 6 (MoCO)-Deformationsschwingungsbanden ($3 A' + 3 A''$) zu erwarten. Ausserdem sollten in diesem Bereich noch 2 $\nu(\text{MoN})$ -Banden ($A' + A''$) auftreten. Die $\nu(\text{MoP})$ -Bande (A') dürfte unterhalb des spektrometrisch zugänglichen Bereiches (250 cm^{-1}) liegen²¹.

(4.1) *Absorptionen im kurzwelligen IR-Bereich* ($4000\text{--}700\text{ cm}^{-1}$). Die Lage der 3 $\nu(\text{CO})$ -Banden (Tabelle 3 und 4) entspricht vollständig denen, die bei den schon länger bekannten Komplexen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{PR}_3)$ und $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{PR}_3)$ ($\text{R} =$ organischer Rest) beobachtet wurden^{3,4,22}. Eine Zuordnung der 3 Banden zu den Rassen A' und A'' ist auf Grund von Raman-Spektren (die Schwingungen der Rasse A' sind im Raman-Effekt polarisiert) nicht möglich, da die Substanzen nur eine für Raman-spektroskopische Untersuchungen unzureichende Löslichkeit besitzen und sich in dem noch am ehesten geeigneten Lösungsmittel CH_2Cl_2 langsam zersetzen (neue $\nu(\text{CO})$ -Banden nach 30 Minuten IR-spektroskopisch nachweisbar). In CH_3CN ist die Zerfallsgeschwindigkeit der Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2\text{L}$ merklich grösser. Lediglich im Festzustand sind sie unzerstört haltbar. Für Lösungsspektren muss man sich dahingehend behelfen, dass man jeweils nur Teilbereiche registriert. So können von frisch bereiteten CH_2Cl_2 -Lösungen einwandfreie IR-Spektren im Bereich der $\nu(\text{CO})$ -Banden erhalten werden. Bezugnehmend auf bereits früher dargelegte theoretische Argumente^{4,22} kann bei den vorliegenden Organophosphin-Komplexen die langwelligste der drei $\nu(\text{CO})$ -Banden ($\approx 1790\text{ cm}^{-1}$) der Rasse A'' zugeordnet werden. Die beiden kürzerwelligeren Banden (≈ 1915 und 1815 cm^{-1}) gehören dann jeweils der Rasse A' an.

Bei den Komplexen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipyL}$ und $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PhenL}$ [$\text{L} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$] wäre grundsätzlich eine P- bzw. N-Koordination von L möglich. Die Lage der 3 $\nu(\text{CO})$ -Banden beweist jedoch eindeutig, dass in diesen Verbindungen das $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ über den Phosphor an das Metall koordiniert ist. Im Falle einer N-Koordination sollten nämlich die $\nu(\text{CO})$ -Banden nicht bei ca. 1915, 1820 und 1790 cm^{-1} auftreten, sondern bei ca. 1895, 1775 und 1745 cm^{-1} , d.h. um etwa 20 bis 45 Wellenzahlen erniedrigt, erscheinen²³. Da Bipy und Phen einerseits, und die $[\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ -Gruppe andererseits, sich im Donor-Acceptor-Vermögen nur wenig unterscheiden, sollten bei einer N-Koordination von L gegebenenfalls auch die beiden langwelligen Banden zu einer einzigen zusammenfallen⁷ (Pseudosymmetrie C_{3v} bei Komplexen mit $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{N}_2\text{N}'$ -Koordinationspolyedern, 2 $\nu(\text{CO})$: $A_1 + E$). Langwellige Lage und Zusammenfall der Banden wurden jedoch nicht beobachtet.

Für die Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipyL}$ und $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PhenL}$ [$\text{L} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2\text{J}^-$] lässt sich das Vorliegen von metallkoordinierten $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ - und durch Methyljodid quaternisierten $[-\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ -Gruppen auch IR-spektroskopisch sehr gut an Hand der $\nu_1(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)$ ²⁴ (Tabelle 3) beweisen.

Schliesslich sei noch vermerkt, dass sämtliche Bipy-haltigen Verbindungen eine charakteristische Bande bei 760 cm^{-1} , und sämtliche Phen-haltigen Komplexe

TABELLE 5

IR-ABSORPTIONEN DER KOMPLEXE $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipyL}$ IM BEREICH VON 700–300 cm^{-1} (Suspensionen in Nujol)

Zuordnung	L						
	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2$	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
P-Lig $\nu_2(\text{R})$	698 st	693 st	698 m-st	698 m	697 sst	697 sst	697 m
$\delta(\text{MoCO})$	676 m-st	678 m(br)	689 sst	684 st	687 sst	687 sst	684 s-m
Bipy	655 m-st	655 s-m	655 s-m	654 m	658 m	658 m	657 s-m
$\delta(\text{MoCO})$	644 m-st	640 s-m	644 m	645 s-m	648 s	648 s	646 s
P-Lig, Bipy, $\delta(\text{R})$	624 m	620 s	623 m	623 s-m	619 s-m	619 s-m	623 s-m
$\delta(\text{MoCO})$	617 m	615 s-m	613 m	613 m	627 m	627 m	618 s-m
$\delta(\text{MoCO})$	607 m	608 s-m	609 m	605 s-m	610 s-m	610 s-m	604 s-m
$\delta(\text{MoCO})$	532 st	530 s-m	534 m-st	534 m	544 m-st	544 m-st	535 s-m
$\delta(\text{MoCO})$	525 st		526 st		535 s-m	535 s-m	
$\gamma(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)$ -Bereich	508 m	518 m	510 st	520 m-st	520 m	520 m	520 m
$\nu(\text{MoC})$	494 st	493 s-m	493 m-st	495 s-m	492 m-st	492 m-st	494 s
P-Lig		476 (Sch)}	484 m	486 s	475 s-m	475 s-m	480 s
		471 s-m }		478 s			
$\nu(\text{MoC})$	478 m	457 s	475 s	460 ss	455 s	455 s	450 s-m
$\nu_3(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)$ -Bereich	456 m-st	445 s	455 m-st	447 s-m	446 s-m	446 s-m	
	445 s	438 s		420 s-m	430 s-m	430 s-m	422 s
$\nu(\text{MoC})$	419 m-st	410 s-m	421 m-st }	417 s-m	415 m	415 m	410 s
			415 m-st }				
P-Lig, Bipy, $\nu_1(\text{R})$		400 s	405 s	390 s	400 s	400 s	
$\nu(\text{PP})$	387 m }						
	379 m }						
$\nu(\text{MoN})$	361 s		360 s	360 s	373 s	373 s	367 s
P-Lig, $\nu(\text{MoN})$	330 m	355 m	340 m				
	323 m	327 s		325 s			

TABELLE 6

IR-ABSORPTIONEN DER KOMPLEXE $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PhenL}$ IM BEREICH VON 700-300 cm^{-1} (Suspensionen in Nujol)

Zuordnung	L						
	Ph_2PPPh_2	$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}(\text{H}_3)\text{Ph}_2)_2\text{J}^-$	
P-Lig, $\nu_2(\text{R})$	697 st	697 m-st	698 st	697 st	696 m	694 m	
$\delta(\text{MoCO})$	680 st	681 (Sch)	689 sst	683 st	684 m	683 m	
$\delta(\text{MoCO})$	648 m-st	647 m	648 m	653 m-st	648 s-m	651 m	
P-Lig, Phen, $\delta(\text{R})$	625 m	621 (Sch)	621 (Sch)	621 (Sch)	621 (Sch)	619 s	
$\delta(\text{MoCO})$	618 m	615 m	618 m-st	616 m-st	618 s-m	625 m	
$\delta(\text{MoCO})$	601 s-m	600 s-m	602 m	603 m	606 s	599 s-m	
$\delta(\text{MoCO})$			557 s	557 s	561 s	556 s	
$\delta(\text{MoCO})$	530 st	528 m-st	528 st	528 st	531 s-m	536 m	
$\gamma(\text{P-C}_6\text{H}_5)_2$ -Bereich	515 st (br)	516 m-st	517 st	513 m-st	514 s	519 m	
$\nu(\text{MoC})$	499 (Sch)	500 m	501 m	500 m	503 s	502 m	
		496 m	494 (Sch)				
P-Lig	475 (Sch)	475 s-m	480 s-m	478 s-m	480 s	480 (Sch)	
$\nu(\text{MoC})$	459 s-m	452 s-m	469 s	459 s-m	453 s	477 m	
$\nu_3(\text{P-C}_6\text{H}_5)_2$ -Bereich	446 (Sch)	420 m(br)	441 s	451 s-m	418 s (br)	448 s	
			430 s	436 s		435 s	
$\nu(\text{MoC})$	426 s-m		418 m-st	416 m		404 m	
	417 (Sch)						
P-Lig, Phen; $\gamma_1(\text{R})$	399 m-st	407 s	390 s	400 s			
$\nu(\text{PP})$	390 (Sch)						
$\nu(\text{MoN})$	342 s-m	365 s-m	342 s (br)	360 s	360 s	368 s	
P-Lig	325 m		329 m	318 s			
$\nu(\text{MoN})$	317 (Sch)					350 s	

TABELLE 7

IR-ABSORPTIONEN DER KOMPLEXE $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2\text{L}$ IM BEREICH VON $700\text{--}300\text{ cm}^{-1}$
(Suspensionen in Nujol)

Zuordnung	L			
	$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$
P-Lig, $\nu_2(\text{R})$	695 st	698 sst	698 m-st	697 m
$\delta(\text{MoCO})$	680 sst(br)	685 sst	685 sst	680 m
Bipy	655 s-m	655 m	654 m-st	655 s-m
$\delta(\text{MoCO})$	642 s-m	644 m	644 m	645 s
P-Lig, Bipy, $\delta(\text{R})$	622(Sch) }	621 m	622 m	
$\delta(\text{MoCO})$	618 m }	618 m	615 m	620 s(br)
$\delta(\text{MoCO})$	608 m	611 m	605 m	
$\delta(\text{MoCO})$	589 m		555 ss	
$\delta(\text{MoCO})$	532 m-st	528 m-st	533 m-st	535 m
$\nu(\text{P-C}_6\text{H}_5)\text{-Bereich}$	520 st(Sch) }	517 sst	519 st	520(Sch) }
	513 st }			515(Sch) }
$\nu(\text{MoC})$	500 st		496 m	508 s-m
	491 st	493 m }		495 s
P-Lig	473 s-m	480(Sch) }	486 m	485 s
			476 s-m	475 s
$\nu(\text{MoC})$	459 m	456 m	460 s	
$\nu_3(\text{P-C}_6\text{H}_5)\text{-Bereich}$	444 s-m	446 m	450 m-st	455 s
	421 m	438 s		425 s-m
		424(Sch) }		
$\nu(\text{MoC})$		416 m }	418 m }	419 s-m
P-Lig, Bipy, $\nu_1(\text{R})$	403 m	400 ss	415 m }	
	387 m	391 s-m		
$\nu(\text{MoN})$	360 s		362 s	365 s
P-Lig		345 s-m		
$\nu(\text{MoN})$	331 s }	337 s	325 s-m	
	310 st }			

eine solche bei 840 cm^{-1} aufweisen. Während erstere einer $\nu(\text{CH})$ -Schwingung der heterocyclischen Ringe entspricht, ist letztere einer $\nu(\text{CH})$ des carbocyclischen Ringes im 1,10-Phenanthrolin zuzuordnen⁸.

(4.2) *Absorptionen im langwelligen IR-Bereich ($700\text{--}300\text{ cm}^{-1}$).* Metallcarbonyl-Komplexe mit verschiedenartigen Liganden wurden im Bereich der (MCO)-Deformations- und (MC)-Valenzschwingungsbanden bisher nur wenig untersucht²⁵. Verbindungen mit den Liganden Bipy und Phen eignen sich für derartige Untersuchungen noch relativ gut, da sie zwischen 700 und 300 cm^{-1} nur einige intensitätsschwache Banden aufweisen (Bipy: 657 s, 621 s-m, 400 s-m; Phen: 620 s, 407 s). Enthalten die Komplexe jedoch phenylgruppenhaltige Organophosphine, so werden solche Untersuchungen erheblich erschwert. Diese Liganden geben nämlich im Bereich von $520\text{--}390\text{ cm}^{-1}$ zahlreiche Absorptionen, die vorwiegend den $\nu(\text{P-C}_6\text{H}_5)$ - und $\nu_3(\text{P-C}_6\text{H}_5)$ -Schwingungen²⁶ zuzuordnen sind. Die langwelligen IR-Absorptionen der Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipyL}$, $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PhenL}$, $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2\text{L}$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2\text{L}$ (L = mehrzählige P-Liganden) sind mit den möglichen Zu-

TABELLE 8

IR-ABSORPTIONEN DER KOMPLEXE $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2\text{L}$ IM BEREICH VON 700–300 cm^{-1} (suspensionen in *nujol*)

Zuordnung	<i>L</i>		
	<i>Ph</i> ₂ <i>PCH</i> ₂ <i>PPh</i> ₂	<i>Ph</i> ₂ <i>P(CH</i> ₂ <i>)</i> ₂ <i>PPh</i> ₂	<i>Ph</i> ₂ <i>P(CH</i> ₂ <i>)</i> ₃ <i>PPh</i> ₂
P-Lig $\gamma_2(\text{R})$	698 m	699 st	695 m-st
$\delta(\text{MoCO})$	684 m	688 sst	680 st
$\delta(\text{MoCO})$	649 m	646 m-st	643 m
P-Lig, Phen, $\delta(\text{R})$		620 (Sch)	623 (Sch)
$\delta(\text{MoCO})$	615 m(br) }	615 st	612 m
$\delta(\text{MoCO})$	600 (Sch) }	601 m	602 m
$\delta(\text{MoCO})$		556 s-m	556 s-m
$\delta(\text{MoCO})$	528 m-st	526 st	530 st
$\gamma(\text{P-C}_6\text{H}_5)\text{-Bereich}$	505 m(Sch) }	514 st	521(Sch) }
			510 st
$\nu(\text{MoC})$	495 m-st	501 m-st	496 m
		494 m-st	
P-Lig	480 s-m(Sch) }	480 m	478 s
$\nu(\text{MoC})$		468 s	468 s
$\nu_3(\text{P-C}_6\text{H}_5)\text{-Bereich}$	460 s(br)	452 m	457 s-m
	445 ss	446 s	446 s
		433 s	432 s
			420 s
$\nu(\text{MoC})$		416 m-st	414 s-m
P-Lig, Phen, $\gamma_1(\text{R})$	405 s	402 s	400 s
		391 s	
$\nu(\text{MoN})$			360 s
$\nu(\text{MoN})$	321 s-m	326 m-st	305 s-m

ordnungen in den Tabellen 5–8 zusammengestellt. Neben den Ligandenabsorptionen treten im Bereich von 700–500 cm^{-1} bei den oben genannten Komplexen im wesentlichen 6 neue Banden auf, die den $\delta(\text{MoCO})$ -Deformationsschwingungen ($3A' + 3A''$) zugeordnet werden können. Wegen Kopplungen mit den frequenznahen $\nu(\text{MoC})$ -Valenzschwingungen gleicher Rasse können sie natürlich nicht als reine Deformationsschwingungen angesprochen werden. Gleiches gilt umgekehrt auch für die $\nu(\text{MoC})$. Bei der Bande um 680 cm^{-1} ist die Zuordnung zu einer $\delta(\text{MoCO})$ nicht sicher, da in unmittelbarer Nähe eine Ringdeformationsschwingung der Phenylringe ($\gamma_2(\text{R})$) auftritt, und eine Aufspaltung derselben nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann. Für die Komplexe *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3$ ²¹ und *cis*-(π -Mesityl)- $\text{Mo}(\text{CO})_3$ ²⁵ (Punktgruppe C_{3v}) werden entsprechend der Theorie 3 $\delta(\text{MoCO})$ [$A_1 + 2E$] bei ca. 620, 590 und 530 cm^{-1} beobachtet. Die Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2\text{L}$ sollten entsprechend der C_s -Symmetrie ihrer Koordinationspolyeder in diesen Bereichen 5 $\delta(\text{MoCO})$ -Banden ($3A' + 2A''$ gemäss den Übergängen: $A_1 \rightarrow A'$, $E \rightarrow A' + A''$) zu beobachten sein. Ausserdem sollte ein weitere $\delta(\text{MoCO})$ -Bande der Rasse A'' auftreten, die der IR-inaktiven $\delta(\text{MoCO})$ der Rasse A_2 in der Punktgruppe C_{3v} entsprechen würde. Letztere wird der Bande bei 680 cm^{-1} , mit den oben dargelegten Einschränkungen, zugeordnet.

Im Bereich von 520–390 cm^{-1} treten neben den Ligandenbanden im allge-

meinen 3 neue Banden auf, und zwar bei ca. 495, 460 und 415 cm^{-1} . Sie werden versuchsweise den $\nu(\text{MoC})$ -Valenzschwingungen zugeordnet. Eine eindeutige Zuordnung kann für die $\nu(\text{MoC})$ -Banden nicht getroffen werden, da die zwischen 520 und 390 cm^{-1} auftretenden Ligandenbanden [$\nu(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)$ und $\nu_3(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)$] bei der Koordination der P-Liganden an Metalle vielfach aufspalten und um einige Wellenzahlen zu höheren Werten verschoben werden²⁷. Unsicher ist insbesondere die Zuordnung für die Bande bei 415 cm^{-1} zu einer $\nu(\text{MoC})$, da die P-Liganden, Bipy und Phen alle eine Ringdeformationsschwingung der aromatischen Systeme ($\nu_1(\text{R})$) mit schwacher bis mittlerer Intensität bei ca. 400 cm^{-1} aufweisen, diese jedoch in den Komplexen an gleicher Stelle mit ähnlicher Intensität nicht mehr beobachtet wird. Sie tritt möglicherweise nach 415 cm^{-1} verschoben auf.

Eine aufgespaltene Bande mittlerer bis starker Intensität bei 390 cm^{-1} , die jeweils nur in den Spektren der Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{Ph}_2\text{PPh}_2)$ und $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{Ph}_2\text{PPh}_2)$ beobachtet wird, ordnen wir der (PP)-Valenzschwingung des koordinierten Tetraphenyldiphosphins zu. Die Zuordnung erscheint plausibel, da für Tetraäthyldiphosphin und Tetrabutylidiphosphin die $\nu(\text{PP})$ bei 424 bzw. 419 cm^{-1} gefunden wurden²⁸. Die tiefere Lage der $\nu(\text{PP})$ -Bande des Tetraphenyldiphosphins folgt aus der vergleichsweise grösseren Masse der Phenylgruppen, ihre relativ grosse Intensität dürfte in der einseitigen Koordination des Ph_2PPh_2 an das Metall begründet sein.

TABELLE 9

VERSUCHSBEDINGUNGEN FÜR DIE DARSTELLUNG DER KOMPLEXE $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$
(Q = Bipy, Phen, L = mehrzähliger P-Ligand)

Darstellung von	Einwaagen ^a $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2$ ^b Ligand (g/mmol)	Benzol (ml)	Reaktionsbedingungen (°C/Std)
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{Ph}_2\text{PPh}_2)$	^a 0 212/0.310 ^b 0.296/0 80	20	20/12
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$	^a 0 150/0 223 ^b 0 270/0 70	30	50/12
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$	^a 0 106/0 157 ^b 0 200/0 50	30	50/12
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]$	^a 0 172/0 256 ^b 0 329/0.80	25	60/48
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$	^a 0.104/0.155 ^b 0.132/0 465	10	60/96
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]$	^a 0.125/0 186 ^b 0.375/0 60	25	40/18
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{Ph}_2\text{PPh}_2)$	^a 0 137/0 190 ^b 0 222/0.60	15	80/84
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$	^a 0 162/0 225 ^b 0 270/0 70	25	60/36
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$	^a 0 128/0 177 ^b 0 200/0 50	30	50/36
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]$	^a 0 120/0 166 ^b 0 206/0 50	30	80/120
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$	^a 0 212/0 294 ^b 0 342/1 20	20	60/20

TABELLE 10

ANALYSEN, MOLEKULARGEWICHTE, AUSBEUTEN UND FARBEN DER KOMPLEXE $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$
(Q = Bipy, Phen, L = mehrzahninger P-Ligand)

Verbindungen	Analysen gef (ber)				Mol-Gew osmom in CHCl_3 (ber.)	Ausbeuten (%)	Farbe
	C	H	Mo	P			
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{Ph}_2\text{P})_2$	62.84 (62.90)	4.08 (3.99)	13.96 (13.58)	8.31 (8.77)	665 (706.53)	61.2	violett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2$	63.67 (63.34)	4.64 (4.20)	12.87 (13.31)	8.21 (8.60)	656 (720.56)	67.3 89.7	tiefviolett tiefviolett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$	63.46 (63.77)	4.33 (4.39)	— (13.06)	— (8.43)	— (734.58)	—	—
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]$	64.22 (64.18)	4.41 (4.58)	— (12.82)	— (8.27)	— (748.61)	94.3	tiefviolett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$	59.92 (59.91)	5.09 (5.19)	15.81 (15.44)	5.40 (4.98)	— (621.53)	72.1	rotviolett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{PPh}_2]$	67.76 (67.50)	5.08 (4.93)	— (9.98)	— (9.67)	— (960.84)	74.7	rotviolett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{Ph}_2\text{P})_2$	63.60 (64.12)	4.25 (3.86)	13.61 (13.13)	8.72 (8.48)	684 (730.55)	71.0	violett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2$	63.72 (64.52)	4.25 (4.06)	12.51 (12.89)	8.74 (8.32)	712 (744.58)	51.8	tiefviolett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$	64.85 (64.91)	3.94 (4.25)	— (12.65)	— (8.17)	— (758.61)	91.5	tiefviolett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]$	65.34 (65.29)	4.47 (4.44)	— (12.42)	— (8.02)	— (772.63)	89.3	tiefviolett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$	61.27 (61.40)	5.06 (5.00)	14.39 (14.86)	4.40 (4.80)	440 (645.55)	65.2	rotviolett

Schliesslich zeigen sämtliche Komplexe eine oder zwei Banden schwacher bis mittlerer Intensität bei etwa 360 und 330 cm^{-1} . Wir ordnen sie versuchsweise den $\nu(\text{MoN})$ -Valenzschwingungen zu. Da die N-Liganden Bipy und Phen gegenüber CO ein schwächeres π -Acceptorvermögen besitzen, ist zu erwarten, dass die (MoN)-Bindungen einen niedrigeren Bindungsgrad als die (MoC)-Bindungen aufweisen. Demgemäss sollten die $\nu(\text{MoN})$ -Banden unterhalb der $\nu(\text{MoC})$ -Absorptionen auftreten.

III. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bei allen Reaktionen ist der völlige Ausschluss von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit unerlässliche Voraussetzung; die verwendeten Lösungsmittel waren vollständig wasserfrei und N_2 -gesättigt. Die Umsetzungen selbst wurden in dickwandigen Einschlussrohren von ca. 50 cm^3 Inhalt durchgeführt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Beckman IR-7 Spektralphotometer mit CsJ-Austauschoptik. Bei Festkörperspektren wurden die Substanzen oberhalb 700 cm^{-1} fest in KBr und unterhalb 700 cm^{-1} fest in Nujol vermessen. Die Molekulargewichte wurden osmometrisch mit einem Mechrolab 301A (Hewlett-Packard) bestimmt.

(1) *Darstellung der einkernigen Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$ [$Q = \text{Bipy}, \text{Phen}$; $L = \text{Ph}_2\text{P-PPh}_2, \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2, \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2, \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2, \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; mit $L = \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ nur, wenn $Q = \text{Bipy}$]*

Die Versuchsbedingungen für die Reaktionen von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2$ mit den mehrzähligen P-Liganden im Molverhältnis 1/2 sind in Tabelle 9, Analysen, Molekulargewichte, Ausbeuten und Farben der erhaltenen einkernigen Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$ in Tabelle 10 zusammengestellt.

TABELLE 11

VERSUCHSBEDINGUNGEN FÜR DIE DARSTELLUNG DER KOMPLEXE $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2\text{L}$
($Q = \text{Bipy}, \text{Phen}$; $L =$ mehrzähliger P-Ligand)

Darstellung von	Einwaagen: ^a $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2$ ^b Ligand (g/mMol)	Benzol (ml)	Reaktionsbedingungen (°C/Std)
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$	^a 0 186/0 277 ^b 0 106/0 277	25	60/14
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$	^a 0 224/0 330 ^b 0.131/0 330	30	50/12
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]$	^a 0.105/0 156 ^b 0.064/0 156	20	60/72
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]$	^a 0 105/0 156 ^b 0 097/0 156	25	50/12
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$	^a 0 180/0 250 ^b 0 096/0 250	30	60/12
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$	^a 0.324/0.450 ^b 0 179/0 450	30	50/72
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]$	^a 0 171/0 238 ^b 0 098/0 238	20	60/120

TABELLE 12

 ANALYSEN, MOLEKULARGEWICHTE, AUSBEUTEN UND FARBEN DER KOMPLEXE
 $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2\text{L}$ (Q = Bipy, Phen; L = mehrzähliger P-Ligand)

Verbindungen	Analysen gef. (ber)						Mol-Gew ber	Ausbeuten (%)	Farbe
	C	H	Mo	N	P				
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2]$	58 30 (57 97)	3.94 (3 62)	18 47 (18.16)	4.95 (5 30)	5 53 (5.86)		1056.71	94.3	tiefviolett
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$	58 11 (58 33)	4 14 (3 76)	18 49 (17.92)	5 44 (5 23)	5 31 (5 79)		1070 74	97 7	tiefviolett
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]$	59 08 (58 68)	3 37 (3 90)	— (17 67)	5 04 (5 16)	— (5 71)		1084 77	94 7	tiefviolett
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)_3]$	62 79 (62 05)	4 22 (4 27)	14 22 (14 79)	4 19 (4 32)	7 62 (7 16)		1297 00	96.8	rotviolett
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2]$	59 53 (59 79)	3 82 (3 47)	— (17 37)	5 14 (5 07)	— (5 61)		1104 76	87 6	tiefviolett
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$	60 25 (60 12)	3 86 (3 60)	17 32 (17 15)	4 98 (5 01)	5 10 (5 54)		1118 79	96 7	tiefviolett
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]$	60 38 (60 47)	4 31 (3 74)	17 42 (16 94)	4 74 (4 95)	5 81 (5 47)		1132.81	96 8	tiefviolett

Um eine quantitative Umsetzung zu gewährleisten, empfiehlt es sich, die P-Liganden im Überschuss einzusetzen (Molverhältnis $\approx 1/3$).

Zur Reindarstellung der Verbindungen wird im einzelnen, wie folgt, verfahren:

1. $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}(\text{Ph}_2\text{PPh}_2)$ und $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ (Q = Bipy, Phen) werden mit wenig kaltem Benzol und Petroläther gewaschen und anschliessend aus Benzol/Petroläther umkristallisiert.
2. $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ (Q = Bipy, Phen) und $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]$ werden mit Benzol und Petroläther gewaschen.
3. $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$ und $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)$ (Q = Bipy, Phen) können infolge ihrer Unlöslichkeit nicht umkristallisiert werden; diese Komplexe werden mit heissem Benzol und Petroläther gewaschen.

(2) *Darstellung der zweikernigen Komplexe* $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2\text{L}$ [Q = Bipy, Phen; L = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$; mit L = $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ nur, wenn Q = Bipy]

Die Versuchsbedingungen der Reaktionen von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2$ mit den mehrzähligen P-Liganden im Molverhältnis 1/1 sind in Tabelle 11, Analysen, Molekulargewichte, Ausbeuten und Farben der erhaltenen Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2\text{L}$ in Tabelle 12 aufgeführt.

Die Reinigung der Verbindungen erfolgt wie unter (1),3 beschrieben.

(3) *Umsetzungen von* $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ und $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ mit CH_3J

Versuchsbedingungen. Einwaage $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$: für Q = Bipy 0.080 g (0.111 mMol); für Q = Phen 0.126 g (0.169 mMol). Einwaage CH_3J : für Q = Bipy 3 ml = 6.78 g (4.78 mMol); für Q = Phen 4 ml = 9.04 g (6.37 mMol). Lösungsmittel: 50 ml Benzol. Reaktionszeit: für Q = Bipy 4 Stdn.; für Q = Phen 3 Stdn.. Reaktionstemperatur: für Q = Bipy 40°C; für Q = Phen 50°C.

Nach Beendigung der Reaktion lässt man langsam abkühlen, wobei die beiden Salze $\{\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2]\}_2\text{J}$ (Q = Bipy, Phen) auskristallisieren. Zur Reinigung wird mit Benzol und Petroläther gewaschen. Analysen, Molekulargewichte und Ausbeuten sind in Tabelle 13 angegeben.

TABELLE 13

ANALYSEN, MOLEKULARGEWICHTE UND AUSBEUTEN DER KOMPLEXE $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$
[Q = Bipy, Phen, L = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}^+(\text{CH}_3)\text{Ph}_2$, J^-]

Verbindungen	Analysen gef (ber)				Mol-Gew ber	Ausbeuten (%)
	C	H	N	J		
$\{\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2]\}_2\text{J}$	54.73 (54.31)	4.09 (3.86)	3.62 (3.25)	14.49 (14.71)	862.50	44.9
$\{\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2]\}_2\text{J}$	55.13 (55.55)	4.15 (3.75)	3.74 (3.16)	14.69 (14.31)	886.52	48.8

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemie, sind wir für die grosszügige Unterstützung unserer Arbeiten zu grossem Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 M H B Stiddard, *J Chem Soc*, (1963) 757
- 2 H Behrens und N Harder, *Chem Ber*, 97 (1964) 426
- 3 L W Houk und G R Dobson, *J Chem Soc*, (1966) 317
- 4 L W Houk und G R Dobson, *Inorg Chem*, 5 (1966) 2119
- 5 J R Graham und R J Angelici, *J Amer Chem Soc*, 87 (1965) 5590
- 6 J R Graham und R J Angelici, *Inorg Chem*, 6 (1967) 992
- 7 S C Tripathi und S C Srivastava, *J Organometal Chem*, 25 (1970) 193
- 8 H. Behrens, E Lindner und G Lehnert, *J Organometal Chem*, 22 (1970) 439
- 9 H Behrens, G Lehnert und H Sauerborn, *Z Anorg Allg Chem*, 374 (1970) 310
- 10 R B King und M B Bisnette, *J Organometal Chem*, 8 (1967) 287
- 11 R B King und A Efraty, *J Amer Chem Soc*, 93 (1971) 4950
- 12 J A Connor, J P Day, E M Jones und G K McEwen, *J Chem Soc, Dalton*, (1973) 347
- 13 G R Dobson, R C Taylor und T D Walsh, *Inorg Chem*, 6 (1967) 1929
- 14 R G Hayter, *Inorg Chem*, 2 (1963) 1031
- 15 H Werner, R Prinz, E Bundschuh und K Deckelmann, *Angew Chem, Int Ed. Engl*, 5 (1966) 606
- 16 W H Dietsche, *Tetrahedron Lett*, (1966) 6187
- 17 H Behrens und H D Feilner, Unveröffentlichte Ergebnisse
- 18 E P Ross und G R Dobson, *J Inorg Nucl Chem*, 30 (1968) 2363
- 19 J Ellermann und K Dorn, *Chem Ber*, 101 (1968) 643
- 20 L E Orgel, *Inorg Chem*, 1 (1962) 25
- 21 A A Chalmers, J Lewis und R Whyman, *J Chem Soc, A*, (1967) 1817
- 22 J Dalton, I Paul, J G Smith und F G A Stone, *J Chem Soc, A*, (1968) 1208
- 23 H Behrens, W Topf und J Ellermann, *J Organometal Chem*, 63 (1973) 369
- 24 J Ellermann, H Behrens, H Dobrzanski und F Poersch, *Z Anorg Allg Chem*, 361 (1968) 306
- 25 D M Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold, London, 1967, S 128
- 26 J Goubeau und G Wenzel, *Z Phys Chem*, 45 (1965) 31
- 27 G B Deacon und J H S Green, *Chem Ind (London)*, (1965) 1031
- 28 E Steger und K Stopperka, *Chem Ber*, 94 (1961) 3029