

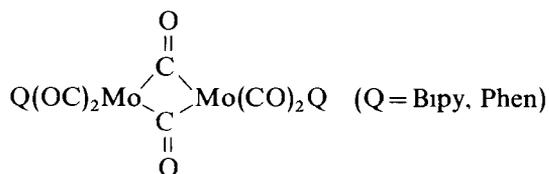
ÜBER VERSCHIEDENE REAKTIONEN DER CO-VERBRÜCKTEN KOMPLEXE $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2$ UND $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2$ (Bipy = 2,2'-BIPYRIDIN, Phen = 1,10-PHENANTHROLIN)

III*. NEUE GEMISCHTE EIN- UND ZWEIKERNIGE TRICARBONYL-KOMPLEXE DES MOLYBDÄNS MIT VERSCHIEDENEN ZWEIZÄHNIGEN N-LIGANDEN

HELMUT BEHRENS, WOLFGANG TOPF und JOCHEN ELLERMANN
Institut für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg (Deutschland)
(Eingegangen den 24 April 1973)

SUMMARY

In the reactions of the binuclear complexes

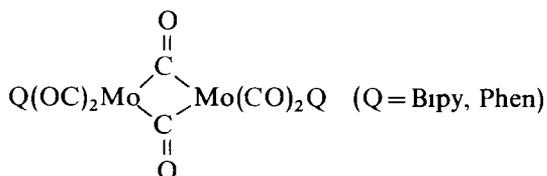


with bidentate N-ligands, the CO-bridges are broken with formation of mononuclear compounds: $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{QL}$ (molar ratio 1/2) [$\text{Q} = \text{Bipy}, \text{Phen}$; $\text{L} = o-, m-, p\text{-phenylenediamine}$], or binuclear complexes: $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2\text{L}$ (molar ratio 1/1) ($\text{Q} = \text{Bipy}, \text{Phen}$; $\text{L} = p\text{-phenylenediamine}$, aliphatic diamines).

The structures of the new compounds are discussed on basis of their IR spectra.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzung der zweikernige Komplexe



mit zweizähligen N-Liganden führt, unter Aufspaltung der CO-Brücken, entweder zu den einkernigen Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$ (Molverhältnis 1/2) ($\text{Q} = \text{Bipy}, \text{Phen}$; $\text{L} = o-, m-, p\text{-Phenylenediamin}$), oder zu den zweikernigen Komplexen $[\text{Mo}$

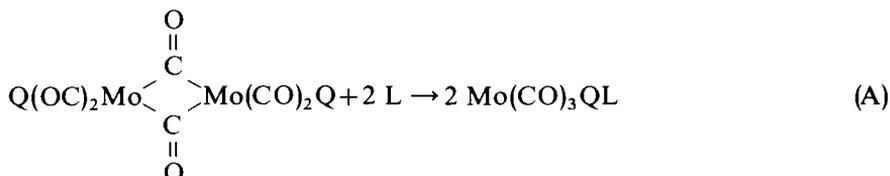
* Für II Mitteilung siehe Ref 9

$(\text{CO})_3\text{Q}]_2\text{L}$ (Molverhältnis 1/1) ($\text{Q} = \text{Bipy, Phen}$; $\text{L} = p\text{-Phenylendiamin, aliphatische Diamine}$).

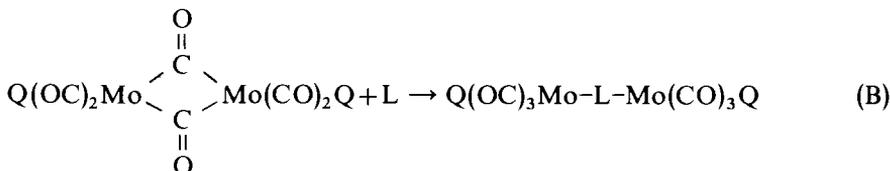
Die Strukturen der neuen Verbindungen werden an Hand der IR-Spektren diskutiert.

EINLEITUNG

In den letzten Jahren wurde eine grosse Zahl einkerniger, gemischt-substituierter Tricarbonyl-Komplexe des Molybdäns der Zusammensetzung $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$ ($\text{Q} = \text{Bipy, Phen}$; $\text{L} = \text{einzähniger P-Ligand bzw. N-Ligand}$)²⁻⁸ dargestellt. Vor kurzem konnten durch Umsetzung der CO-verbrückten, zweikernigen Verbindungen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2$ ($\text{Q} = \text{Bipy, Phen}$)¹ mit mehrzähligen P-Liganden L sowohl einkernige Komplexe gemäss Gl. A (Molverhältnis 1/2, L wirkt nur einzählig; $\text{Q} = \text{Bipy, Phen}$)



als auch zweikernige Verbindungen gemäss Gl. B (Molverhältnis 1/1, L wirkt zwei-



zählig verbrückend, $\text{Q} = \text{Bipy, Phen}$) erhalten werden⁹.

In der folgenden Arbeit soll nun das Verhalten von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2$ ($\text{Q} = \text{Bipy, Phen}$) gegenüber zweizähligen aromatischen und aliphatischen N-Liganden untersucht werden, um festzustellen, ob diese Reaktionen in der gleichen Weise ablaufen, wie die bereits beschriebenen Umsetzungen mit zweizähligen P-Liganden.

1 PRÄPARATIVE ERGEBNISSE

(1) Darstellung und Eigenschaften der einkernigen Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$ ($\text{L} = o\text{-, } m\text{-, } p\text{-Phenylendiamin}$)

Bei den Reaktionen von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2$ ($\text{Q} = \text{Bipy, Phen}$) mit einem 2-fachen Überschuss der aromatischen N-Liganden L ($\text{L} = o\text{-, } m\text{-, } p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$) in Benzol erhält man nach Gl. (1) zwischen 20° und 30°C die in Tabelle 1 aufgeführten, violetten,

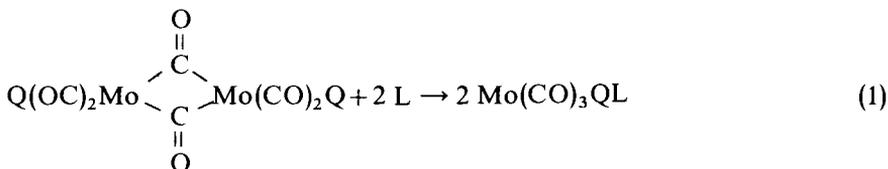


TABELLE 1

$Mo(CO)_3BipyL$	$Mo(CO)_3PhenL$
$Mo(CO)_3Bipy(o-NH_2C_6H_4NH_2)$	$Mo(CO)_3Phen(o-NH_2C_6H_4NH_2)$
$Mo(CO)_3Bipy(m-NH_2C_6H_4NH_2)$	$Mo(CO)_3Phen(m-NH_2C_6H_4NH_2)$
$Mo(CO)_3Bipy(p-NH_2C_6H_4NH_2)$	$Mo(CO)_3Phen(p-NH_2C_6H_4NH_2)$

TABELLE 2

$[Mo(CO)_3Bipy]_2L$	$[Mo(CO)_3Phen]_2L$
$[Mo(CO)_3Bipy]_2(p-NH_2C_6H_4NH_2)$	$[Mo(CO)_3Phen]_2(p-NH_2C_6H_4NH_2)$
$[Mo(CO)_3Bipy]_2[NH_2(CH_2)_3NH_2]$	$[Mo(CO)_3Phen]_2[NH_2(CH_2)_3NH_2]$
$[Mo(CO)_3Bipy]_2[NH_2(CH_2)_4NH_2]$	$[Mo(CO)_3Phen]_2[NH_2(CH_2)_4NH_2]$
$[Mo(CO)_3Bipy]_2[NH_2(CH_2)_5NH_2]$	$[Mo(CO)_3Phen]_2[NH_2(CH_2)_5NH_2]$
$[Mo(CO)_3Bipy]_2[NH_2(CH_2)_6NH_2]$	$[Mo(CO)_3Phen]_2[NH_2(CH_2)_6NH_2]$
$[Mo(CO)_3Bipy]_2[NH_2(CH_2)_7NH_2]$	$[Mo(CO)_3Phen]_2[NH_2(CH_2)_7NH_2]$

diamagnetischen und unter N_2 -Schutzgasatmosphäre wochenlang stabilen Verbindungen $Mo(CO)_3BipyL$ und $Mo(CO)_3PhenL$ in sehr guten Ausbeuten.

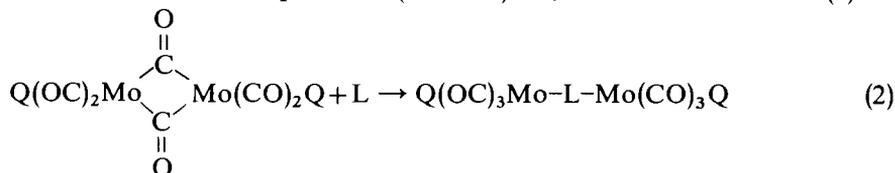
Die Komplexe sind in Benzol und Petroläther unlöslich, lösen sich jedoch in CH_3CN und unter Zersetzung in CH_2Cl_2 .

Osmometrische Molekulargewichtsuntersuchungen in CH_3CN ergaben, dass in diesem Lösungsmittel die ursprünglichen Verbindungen nicht mehr vorliegen (siehe auch Diskussion der IR-Spektren). Statt der erwarteten Molekulargewichte $[Mo(CO)_3BipyL : 444.3 ; Mo(CO)_3PhenL : 468.3 ; L = o-, m-, p\text{-Phenylendiamin}]$ findet man nämlich Werte (für $Mo(CO)_3BipyL$ um 200 und für $Mo(CO)_3PhenL$ um 215), die darauf hinweisen, dass ein Ligandenaustausch zwischen den Phenylendiaminen und CH_3CN stattgefunden hat und dass deshalb neben den Komplexen $Mo(CO)_3QL$ ($Q = Bipy, Phen ; L = CH_3CN$) auch die nunmehr ungebundenen Phenylendiamine mitgemessen werden.

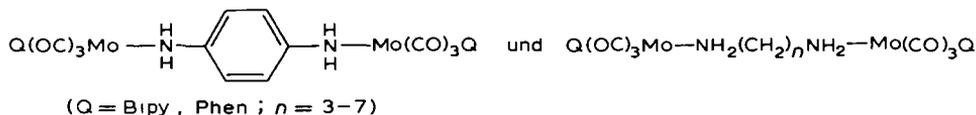
Aus diesen Gründen war eine Aufnahme von NMR-Spektren nicht möglich. Massenspektrometrische Untersuchungen scheiterten daran, dass die Verbindungen nicht unzersetzt verdampfen. In allen Fällen wird nur die Fragmentierung der heterocyclischen Liganden erhalten.

(2) *Darstellung und Eigenschaften der zweikernigen Komplexe $[Mo(CO)_3Q]_2L$ ($L = p\text{-Phenylendiamin, aliphatische Diamine}$)*

Setzt man $[Mo(CO)_3Q]_2$ ($Q = Bipy, Phen$) dagegen mit molaren Mengen der zweizähligen N-Liganden $L [L = p-NH_2C_6H_4NH_2, NH_2(CH_2)_nNH_2, n = 3-7]$ in Benzol bei etwas höheren Temperaturen (bis $50^\circ C$) um, so erhält man nach Gl. (2) die



in Tabelle 2 aufgeführten ebenfalls violetten, diamagnetischen und unter N_2 -Schutzgasatmosphäre beständigen Komplexe.



Diese zweikernigen gemischten Molybdän-Komplexe entsprechen den schon vor Jahren dargestellten Diamin-verbrückten Dekacarbonyl-Verbindungen der VI. Nebengruppe¹⁰⁻¹², nämlich $(\text{OC})_5\text{M}-(p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)-\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}$)^{10,11} ($\text{M} = \text{Mo}$)¹¹, $(\text{OC})_5\text{Cr}-(m\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)-\text{Cr}(\text{CO})_5$ ¹⁰ und $(\text{OC})_5\text{Mo}-[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]-\text{Mo}(\text{CO})_5$ ¹², wenn man sich jeweils zwei endständige CO-Gruppen durch die N-Heterocyclen Bipy und Phen ersetzt denkt.

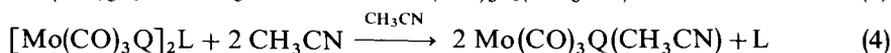
Selbst bei höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten gelingt es nicht, entsprechende zweikernige Komplexe auch mit *o*-NH₂C₆H₄NH₂ bzw. *m*-NH₂C₆H₄NH₂ als Brückenliganden zu erhalten. Vielmehr erfolgt bei molaren Ansätzen immer nur eine 50%-ige Umsetzung zu den einkernigen Verbindungen Mo(CO)₃QL (Q = Bipy, Phen; L = *o*-, *m*-NH₂C₆H₄NH₂), während 50% [Mo(CO)₃-Q]₂ unumgesetzt bleiben. Sicherlich ist die sterische Lage der beiden NH₂-Gruppen am Phenylrest beim *o*- und *m*-Phenyldiamin dafür ausschlaggebend, dass eine Verbrückung der zwei Mo(CO)₃Q-Gruppen durch diese Liganden nicht erfolgen kann.

Während [Mo(CO)₃Bipy]₂(*p*-NH₂C₆H₄NH₂) und [Mo(CO)₃Phen]₂(*p*-NH₂-C₆H₄NH₂) in Benzol und Petroläther unlöslich, in CH₂Cl₂ unter langsamer Zersetzung löslich sind, lösen sich die zweikernigen, durch aliphatische Diamine verbrückten Komplexe in keinem der gebräuchlichen organischen Solventien.

Auch bei diesen Verbindungen war die Aufnahme von NMR- und Massenspektren nicht möglich.

(3) Diskussion der IR-Spektren

Die wichtigsten IR-Absorptionen der Komplexe Mo(CO)₃QL und [Mo(CO)₃-Q]₂L sind mit den möglichen Zuordnungen in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt. Die allgemein schwerlöslichen Verbindungen sind zum Teil in CH₂Cl₂ massig und in CH₃CN gut löslich. Wie schon erwähnt, zersetzen sie sich jedoch in CH₂Cl₂, so dass von derartigen Lösungen keine einwandfrei interpretierbaren IR-Spektren erhalten werden konnten. Die im ν(CO)-Bereich zusätzlich auftretenden Absorptionen legen die Vermutung nahe, dass in diesem Lösungsmittel unter anderem Komplexe mit *cis*-Mo(CO)₄-Gruppen gebildet werden. Ebenfalls als Lösungsmittel wenig geeignet ist CH₃CN, da in ihm Austauschreaktionen stattfinden, ohne dass anfangs eine Farbänderung der Lösung erkennbar ist. Die IR-Spektren sämtlicher in CH₃CN gelösten Verbindungen (Tabellen 3 und 4) sind nämlich im ν(CO)-Bereich gleich und innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit denen der Komplexe Mo(CO)₃Q(CH₃-CN)^{1,5} (Q = Bipy, Phen; siehe auch Tabelle 3 unten). Diese IR-spektroskopischen Ergebnisse beweisen, dass sich die Verbindungen Mo(CO)₃QL und [Mo(CO)₃Q]₂L mit Acetonitril quantitativ unter Eliminierung der Diamine L gemäss Gl. (3) und (4) umsetzen.



Molekulargewichtsuntersuchungen bei derartigen Lösungen bestätigen diesen Sachverhalt. Hinweise für eine weitergehende Substitution unter Eliminierung der

TABELLE 3 CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN^a DER KOMPLEXE Mo(CO)₃QL
 (Q = Bipy, Phen, L = einzahlig wirkende Phenylendiamine, Absorptionen in cm⁻¹)

L	Zuordnung	Mo(CO) ₃ BipyL				Mo(CO) ₃ PhenL			
		Absorptionen	Rasse	Pseudosym	Phase	Absorptionen	Rasse	Pseudosym	Phase
o-NH ₂ C ₆ H ₄ NH ₂	ν(NH ₂) _{frei} ν(NH ₂) _{koordiniert}	3450 s-m (br)			KBr	3410 m			KBr
		3350 s-m				3320 m			
	3290 s-m				3277 s-m				
	1910 m (Sch)				1909 st (Sch)				
	1894 sst				1895 sst				
	1776 sst				1755 sst (br)				
	1756 sst				1911 sst ^c				
	1912 sst ^b	A ₁	C _{3i}		1793 st ^c	A ₁	C _{3i}		CH ₃ CN
	1794 st ^b	E			3485 s-m	E			KBr
	3452 m				3390 s				
m-NH ₂ C ₆ H ₄ NH ₂	ν(NH ₂) _{koordiniert}	3348 m				3337 m			
		3282 m				3250 s			
	1906 m-st (Sch)				1903 st (Sch)				
	1887 sst				1894 sst				
	1774 s (Sch)				1790 s (Sch)				
	1744 sst				1779 st				
	1725 s (Sch)				1740 st				
	1911 sst ^b	A ₁	C _{3i}		1911 sst ^c	A ₁	C _{3i}		CH ₃ CN
	1795 st ^b	E			1793 st ^c	E			KBr
	3485 s (br)				3470 s (br)				
p-NH ₂ C ₆ H ₄ NH ₂	ν(NH ₂) _{frei} ν(NH ₂) _{koordiniert}	3340 m				3345 s-m			
		3280 m				3290 s-m			
	1893 sst				1895 st				
	1801 m-st				1768 st				
	1743 sst				1741 st				
	1911 sst ^b	A ₁	C _{3i}		1911 sst ^c	A ₁	C _{3i}		CH ₃ CN
	1795 st ^b	E			1793 st ^c	E			
	1911 st	A ₁	C _{3i}		1911 sst	A ₁	C _{3i}		CH ₃ CN
	1794 sst	E			1792 st	E			CH ₃ CN

^a Abkürzungen sst = sehr stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, (br) = breit, (Sch) = Schulter
 Lit⁵ ν(CO) 1910, 1787, siehe Text ^c ν(CO) des fac-Mo(CO)₃Phen(CH₃CN), Lit⁵ ν(CO) 1910, 1787, siehe Text
^b ν(CO) des fac-Mo(CO)₃Bipy(CH₃CN).

TABELLE 4 CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN DER KOMPLEXE $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2\text{L}$ (Q = Bipy, Phen, L = verbrückend wirkende Diamine; Absorptionen in cm^{-1})

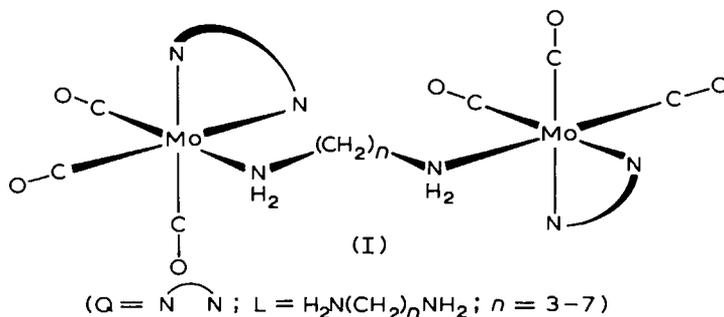
L	Zuordnung	$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2\text{L}$			$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2\text{L}$				
		Absorptionen	Rasse	Pseudosym	Phase	Absorptionen	Rasse	Pseudosym	Phase
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	$\nu(\text{NH}_2)$	3330 s-m	A ₁	C _{3i} → C _s	KBr	3340 s	A ₁	C _{3i}	KBr
		3280 s				3290 ss			
		1895 st				1904 st			
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	$\nu(\text{NH}_2)$	1755 sst } (br)	A ₁	C _{3i} → C _s	KBr	1773 sst (br)	E	C _{3i}	KBr
		1742 st (Sch)				1741 st (Sch)			
		3330 s-m				3320 s-m			
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	$\nu(\text{NH}_2)$	3280 s-m	A ₁	C _{3i} → C _s	KBr	3290 s	A ₁	C _{3i} → C _s	KBr
		1892 sst				1896 sst			
		1778 st (Sch)				1780 st (Sch)			
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$	$\nu(\text{NH}_2)$	1763 sst } (br)	E	C _{3i} → C _s	KBr	1763 st	E	C _{3i} → C _s	KBr
		1752 st (Sch)				1741 st (Sch)			
		3340 s				3320 s-m			
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	$\nu(\text{CO})$	3290 s	A ₁	C _{3i} → C _s	KBr	3280 s	A ₁	C _{3i} → C _s	KBr
		1896 st				1896 st			
		1781 sst } (br)				1758 st			
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	$\nu(\text{CO})$	1760 st (Sch)	E	C _{3i} → C _s	KBr	1740 (Sch)	E	C _{3i} → C _s	KBr
		3330 s-m				3320 s			
		3280 s				3280 ss			
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$	$\nu(\text{CO})$	1892 st	A ₁	C _{3i} → C _s	KBr	1895 st	A'	C _s	KBr
		1777 st (Sch)				1765 st			
		1751 sst } (br)				1748 st			
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$	$\nu(\text{CO})$	3330 s	E	C _{3i} → C _s	KBr	3330 s	A' + A''	C _s	KBr
		3290 s				3290 ss			
		1899 st				1890 st			
$p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	$\nu(\text{NH}_2)$	1782 (Sch)	A ₁	C _{3i} → C _s	KBr	1751 sst } (br)	A ₁	C _{3i}	KBr
		1755 sst				1751 sst (br)			
		3355 s-m				3340 s-m			
$p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	$\nu(\text{NH}_2)$	3292 s-m	E	C _{3i} → C _s	KBr	3300 m	A ₁	C _{3i} → C _s	KBr
		1893 sst				1895 sst			
		1798 m-st				1775 st			
$p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	$\nu(\text{CO})$	1744 sst } (br)	A' + A''	C _s	KBr	1725 (Sch)	E	C _{3i} → C _s	KBr
		1911 m-st ^a				1911 st ^b			
		1792 m ^c				1792 m-st ^b			
$p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	$\nu(\text{CO})$	1911 m-st ^a	A ₁	C _{3i}	CH ₃ CN	1911 st ^b	A ₁	C _{3i}	CH ₃ CN
		1792 m ^c				1792 m-st ^b			
		1911 m-st ^a				1911 st ^b			

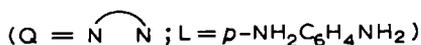
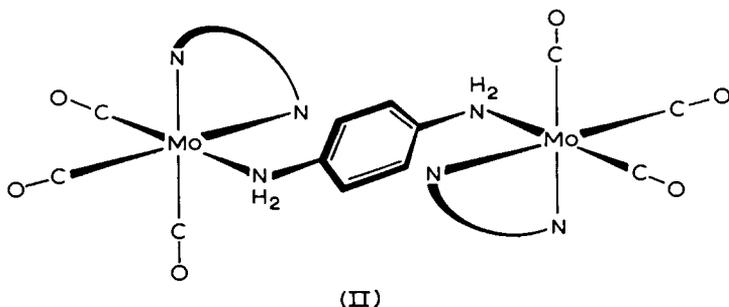
^a $\nu(\text{CO})$ des *fac*- $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{CH}_3\text{CN})$ ^b $\nu(\text{CO})$ des *fac*- $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{CH}_3\text{CN})$, siehe Text

zweizähligen N-Liganden Q und Bildung des Komplexes $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ [$\nu(\text{CO})$: 1915 st (A_1), 1783 st (E), C_{3v}] finden sich in den IR-Spektren nicht.

Obwohl die Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}(\text{CH}_3\text{CN})$ eine C_s -Molekülsymmetrie besitzen und demgemäss 3 $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen ($2 A' + A''$) zeigen sollten, beobachtet man entsprechend einer lokalen C_{3v} -Symmetrie der $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Einheit nur 2 intensive $\nu(\text{CO})$ -Banden bei $1911 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ (A_1) und $1793 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ (E). Houk und Dobson^{4,5} erklären das Ausbleiben einer Aufspaltung der längerwelligen E -Bande in 2 Absorptionen ($A' + A''$ bei C_s) dahingehend, dass die Donor- und Acceptoreigenschaften der N-Liganden Bipy, Phen und CH_3CN praktisch gleich sind, d.h. die $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Gruppe verhält sich so, als ob ein *fac*- $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{N})_3$ - und nicht ein *fac*- $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{N})_2\text{N}'$ -Koordinationspolyeder vorliegen würde. Das Symmetrieverhalten der $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Einheit wird also vorwiegend durch die Art der (Mo-N)-Bindungen und weniger bzw. nicht durch die unterschiedliche Geometrie der N-Liganden beeinflusst. Die Gleichartigkeit der (Mo-N)-Bindungen in $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}(\text{CH}_3\text{CN})$ erklärt auch, dass die Substitutionsreaktionen (3) und (4) auf der Stufe von $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}(\text{CH}_3\text{CN})$ stehen bleiben und lediglich die schwächer gebundenen Diamine L in $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2\text{L}$ durch CH_3CN ersetzt werden. Wegen der leichten Zersetzlichkeit dieser Komplexe in CH_2Cl_2 und den in CH_3CN stattfindenden Austauschreaktionen wurden ihre IR-Spektren in Form von KBr-Presslingen aufgenommen.

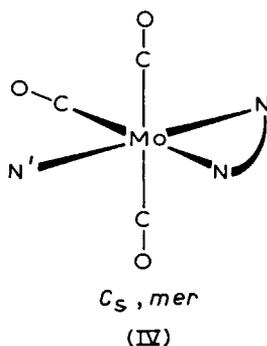
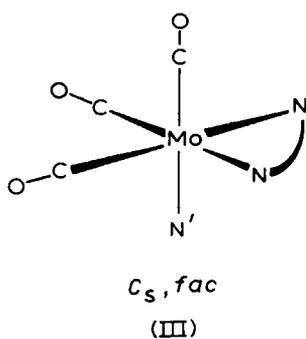
Während die IR-Spektren der Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$ (Tabelle 3) speziell im Bereich der (CO)-Valenzschwingungen einige Besonderheiten aufweisen, sind die der diaminverbrückten Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2\text{L}$ (Tabelle 4) relativ einfach und eindeutig interpretierbar. Letztere zeigen im wesentlichen 2 intensive $\nu(\text{CO})$ -Banden bei ca. 1895 und 1760 cm^{-1} , von denen die längerwellige Absorption sehr breit und vielfach in Schultern oder 2 einzelne Banden aufgespalten ist. Bandenintensitäten und -konturen beweisen, dass die 3 CO-Gruppen in den beiden oktaedrischen $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{N})_2\text{N}'$ -Koordinationspolyedern der $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2\text{L}$ -Verbindungen eine faciale (*fac*) Anordnung, entsprechend einer lokalen C_{3v} -Pseudosymmetrie, einnehmen und dass die kürzerwellige Bande der Rasse A_1 und die längerwellige, breite Absorption der Rasse E zuzuordnen sind^{4,5,8}. Aus der Aufspaltung der E -Bande folgt, dass die C_{3v} -Symmetrie vielfach nach C_s ($E \rightarrow A' + A''$) erniedrigt ist. Diese Symmetrierniedrigung kann ihre Ursache sowohl in den unterschiedlichen Donor- und Acceptoreigenschaften der N-Liganden Q und L haben⁵ als auch in der unterschiedlichen Struktur der beiden Ligandentypen begründet sein. Weiterhin kann eine Aufspaltung der E -Bande durch Kristalleffekte nicht ausgeschlossen werden. Die (NH)-Valenzabsorptionen finden sich in den Erwartungsbereichen für koordinierte NH_2 -Gruppen¹³, so dass eine zweizählige Wirkungsweise der Liganden L sichergestellt ist. Kopplungen⁹ scheinen zwischen den einzelnen Koordinationspolyedern nicht zu bestehen. Insgesamt schlagen wir für die Komplexe vom Typ $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2\text{L}$ die Strukturen (I) und (II) vor.





Die IR-Spektren der Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$ unterscheiden sich sehr deutlich von denen der Verbindungen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2\text{L}$ im Bereich der (NH)-Valenzschwingungen. Hier beobachtet man für erstere jeweils noch zusätzlich eine Bande schwacher bis mittlerer Intensität zwischen $3485\text{--}3410\text{ cm}^{-1}$. Sie kann zweifelsfrei den (NH)-Valenzschwingungen nicht metallkoordinierter NH_2 -Gruppen zugeordnet werden¹³. Daraus folgt, dass die Liganden L in allen Fällen als einzähnige Donatoren fungieren. In diesem Zusammenhang erscheint es bemerkenswert, dass die IR-Spektren der nicht komplexgebundenen *o*-, *m*- und *p*-Phenylendiamine keine $\nu(\text{NH})$ -Banden oberhalb 3400 cm^{-1} aufweisen, da sie im kristallinen Zustand über Wasserstoffbrücken assoziiert sind. Sie zeigen im wesentlichen 3 charakteristische Absorptionen bei 3390 m , 3300 m und $3200\text{ m (br) cm}^{-1}$, wobei letztere allgemein verbreitert auftritt.

Die Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$ lassen sich auf Grund der Absorptionen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich in 2 Gruppen unterteilen. Die eine Gruppe umfasst die Verbindungen mit $L = o$ - und *m*-Phenylendiamin, die andere jene mit $L = p$ -Phenylendiamin. Letztere besitzen im Bereich der (CO)-Valenzschwingungen 3 intensitätsstarke Banden entsprechend einer C_s -Symmetrie der oktaedrischen $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{N})_2\text{N}'$ -Koordinationspolyeder. Für diese sind 2 Strukturmöglichkeiten mit facialer (III) und meridionaler (IV) Anordnung der CO-Gruppen zu diskutieren:



Nach der Methode der oszillierenden Dipole^{14,15} sind für das *fac*-Isomere drei starke $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen und für das *mer*-Isomere eine schwache kürzerwellige¹⁶ und zwei starke längerwellige $\nu(\text{CO})$ -Banden zu erwarten. Die *p*-Phenylendiamin-

Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$ ($\text{Q} = \text{Bipy}, \text{Phen}$; $\text{L} = p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$) besitzen demgemäss eine *fac*- $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{N})_2\text{N}'$ -Struktur (III).

Wie Poilblanc und Bigorgne¹⁷ an Verbindungen vom Typ *mer*- $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_3$ und *fac*- $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_3$ ($\text{R} = \text{organischer Rest}$) nachweisen konnten, kann man das Vorliegen beider Isomere in einem Gemisch am besten daran erkennen, dass die schwache, kurzweiligste $\nu(\text{CO})$ -Absorption des *mer*-Isomeren um etwa 15–20 Wellenzahlen oberhalb der kurzweiligsten starken $\nu(\text{CO})$ -Bande des *fac*-Isomeren erscheint. Die 2 weiteren längerwelligen (CO)-Valenzschwingungsbanden beider Isomere erscheinen im gleichen Bereich und können unter Umständen zusammenfallen^{17,18}. Bei den Komplexen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$ ($\text{Q} = \text{Bipy}, \text{Phen}$; $\text{L} = o\text{-}$ und *m*-Phenylendiamin) liegen vermutlich analoge Verhältnisse vor, so dass anzunehmen ist, dass diese Verbindungen als Gemische von *fac*- und *mer*-Isomeren anfallen (Tabelle 3). Möglicherweise begünstigen die *ortho*- und *meta*-ständigen NH_2 -Gruppen der Phenylendiamine die Bildung von *mer*-Isomeren. Die als Schulter auftretende $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei ca. 1906 cm^{-1} wäre dann der kurzweiligsten $\nu(\text{CO})$ (A') des *mer*-Isomeren zuzuordnen, während die sehr intensitätsstarke Bande bei ca. 1890 cm^{-1} der kurzweiligsten $\nu(\text{CO})$ (A') des *fac*-Isomeren entsprechen würde (vgl. Tabelle 4). Da die Absorption bei 1906 cm^{-1} als Schulter einer sehr intensiven Bande auftritt, ist eine Aussage über die eigentliche Intensität dieser Absorption nicht möglich. Es wäre denkbar, dass diese Bande nur eine geringe Intensität besitzt. Die langwelligen $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen dieser *o*- und *m*-Phenylendiamin-Komplexe sind allgemein sehr stark und breit, so dass sich Absorptionen des *mer*-Isomeren darunter verbergen können oder in ihnen enthalten sind.

Abschliessend sei noch bemerkt, dass Betrachtungen an Stereomodellen ergeben haben, dass intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den freien NH_2 -Gruppen des *o*- bzw. *m*-Phenylendiamins und benachbarter CO-Gruppen ausgebildet werden können und hierin möglicherweise die Aufspaltung der $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1890 cm^{-1} ebenfalls begründet sein kann. Beim *p*-Phenylendiamin sind solche intramolekularen Wechselwirkungen nicht möglich. Allerdings finden sich in den IR-Spektren der oben genannten Komplexe keine Hinweise für das Vorliegen von Wasserstoffbrücken.

III BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bei allen Umsetzungen ist der völlige Ausschluss von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit unerlässliche Voraussetzung; die verwendeten Lösungsmittel müssen vollständig wasserfrei und N_2 -gesättigt sein. Die Reaktionen werden in dickwandigen Einschlussrohren von ca. 50 cm^3 Inhalt durchgeführt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Beckman IR-7-Spektralphotometer. Bei Festkörperspektren wurden die Substanzen oberhalb 670 cm^{-1} fest in KBr und unterhalb 670 cm^{-1} fest in Nujol vermessen.

(1) Darstellung der einkernigen Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$ ($\text{L} = o\text{-}, m\text{-}, p\text{-Phenylendiamin}$)

Die Versuchsbedingungen der Reaktionen von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2$ mit den zweizähligen N-Liganden im Molverhältnis 1/2 zur Darstellung der einkernigen Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$ sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Um eine quantitative Umsetzung zu gewährleisten, empfiehlt es sich, die

TABELLE 5

VERSUCHSBEDINGUNGEN FÜR DIE DARSTELLUNG DER KOMPLEXE $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$
(Q = Bipy, Phen, L = *o*-, *m*-, *p*-Phenylendiamin)

Darstellung von	Einwaagen: ^a $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2$ ^b Ligand (g/mmol)	Benzol (ml)	Reaktionsbedingungen (°C/Std)
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\textit{o}\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)$	^a 0.163/0.242 ^b 0.076/0.70	30	20/96
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\textit{m}\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)$	^a 0.187/0.278 ^b 0.097/0.90	30	20/96
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\textit{p}\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)$	^a 0.146/0.217 ^b 0.076/0.70	25	20/96
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\textit{o}\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)$	^a 0.150/0.208 ^b 0.065/0.60	35	30/60
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\textit{m}\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)$	^a 0.178/0.247 ^b 0.086/0.80	30	30/60
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\textit{p}\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)$	^a 0.117/0.162 ^b 0.054/0.50	25	30/72

TABELLE 6

ANALYSEN, MOLEKULARGEWICHTE, AUSBEUTEN UND FARBEN DER KOMPLEXE $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$
(Q = Bipy, Phen, L = *o*-, *m*-, *p*-Phenylendiamin)

Verbindungen	Analysen gef (ber)				Mol.-Gew. ber.	Ausbeuten (%)	Farbe
	C	H	Mo	N			
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\textit{o}\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)$	51.39 (51.36)	3.43 (3.63)	21.21 (21.59)	12.89 (12.61)	444.30	96.7	violett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\textit{m}\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)$	51.94 (51.36)	3.82 (3.63)	— (21.59)	13.04 (12.61)	444.30	93.9	rotviolett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\textit{p}\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)$	51.30 (51.36)	3.62 (3.63)	21.93 (21.59)	12.60 (12.61)	444.30	98.3	tiefviolett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\textit{o}\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)$	52.92 (53.86)	3.14 (3.44)	20.30 (20.49)	11.65 (11.96)	468.32	90.3	violett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\textit{m}\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)$	53.86 (53.86)	3.52 (3.44)	— (20.49)	11.38 (11.96)	468.32	97.0	rotviolett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\textit{p}\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)$	53.78 (53.86)	3.56 (3.44)	— (20.49)	12.33 (11.96)	468.32	87.4	tiefviolett

N-Liganden im Überschuss einzusetzen (Molverhältnis 1/3).

Alle Verbindungen werden mit warmem Benzol und Petroläther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Analysen, Molekulargewichte, Ausbeuten und Farben sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

(2) Darstellung der zweikernigen Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2\text{L}$ (L = *p*-Phenylendiamin, aliphatische Diamine)

Die Reaktionsbedingungen zur Darstellung der zweikernigen Komplexe

$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2\text{L}$ durch Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2$ mit den zweizähligen N-Liganden im molaren Verhältnis 1/1 sind in Tabelle 7 aufgeführt.

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

Analysen, Molekulargewichte, Ausbeuten und Farben siehe Tabelle 8.

TABELLE 7

VERSUCHSBEDINGUNGEN FÜR DIE DARSTELLUNG DER KOMPLEXE $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2\text{L}$
(Q = Bipy, Phen, L = *p*-phenylendiamin, aliphatische diamine)

Darstellung von	Einwaagen ^a $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2$ ^b Ligand (g/mmol)	Benzol (ml)	Reaktionsbedingungen (°C/Stdh)
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2(p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)$	^a 0.163/0.240 ^b 0.026/0.240	25	30/48
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$	^a 0.213/0.318 ^b 0.024/0.318	30	50/72
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2]$	^a 0.126/0.187 ^b 0.016/0.187	25	50/72
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2]$	^a 0.316/0.471 ^b 0.048/0.471	25	50/72
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2]$	^a 0.164/0.244 ^b 0.028/0.244	30	50/72
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2]$	^a 0.093/0.138 ^b 0.018/0.138	25	50/72
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2(p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)$	^a 0.072/0.100 ^b 0.011/0.100	30	20/48
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$	^a 0.153/0.212 ^b 0.016/0.212	25	50/96
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2]$	^a 0.133/0.184 ^b 0.016/0.184	25	50/72
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2]$	^a 0.305/0.423 ^b 0.041/0.423	30	50/96
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2]$	^a 0.126/0.175 ^b 0.020/0.175	25	50/144
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2]$	^a 0.114/0.158 ^b 0.021/0.158	25	50/144

TABELLE 8

ANALYSEN, MOLEKULARGEWICHTE, AUSBEUTEN UND FARBEN DER KOMPLEXE $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Q}]_2\text{L}$
(Q = Bipy, Phen, L = *p*-Phenylendiamin, aliphatische Diamine)

Verbindungen	Analysen gef. (ber.)				Mol.-Gew. ber	Ausbeuten (%)	Farbe
	C	H	Mo	N			
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2(p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)$	48.23 (49.25)	2.96 (3.10)	25.13 (24.59)	10.60 (10.77)	780.46	95.7	rotviolett
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$	46.62 (46.66)	3.49 (3.52)	25.31 (25.70)	10.99 (11.26)	746.44	94.7	violett
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2]$	47.54 (47.38)	3.81 (3.71)	25.42 (25.23)	9.75 (11.05)	760.47	93.3	violett
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2]$	47.64 (48.07)	3.58 (3.90)	24.93 (24.77)	10.41 (10.85)	774.50	96.4	rotviolett

(Fortsetzung)

TABELLE 8 (Fortsetzung)

Verbindungen	Analysen gef (ber)				Mol-Gew ber.	Ausbeuten (%)	Farbe
	C	H	Mo	N			
[Mo(CO) ₃ Bipy] ₂ [NH ₂ (CH ₂) ₆ NH ₂]	48.62 (48.74)	4.33 (4.09)	24.52 (24.33)	9.96 (10.66)	788.52	96.2	tiefviolett
[Mo(CO) ₃ Bipy] ₂ [NH ₂ (CH ₂) ₇ NH ₂]	49.98 (49.39)	4.17 (4.27)	24.24 (23.91)	9.76 (10.47)	802.55	91.2	tiefviolett
[Mo(CO) ₃ Phen] ₂ (p-NH ₂ C ₆ H ₄ NH ₂)	51.48 (52.19)	3.22 (2.92)	22.74 (23.16)	9.58 (10.14)	828.50	91.6	rotviolett
[Mo(CO) ₃ Phen] ₂ [NH ₂ (CH ₂) ₃ NH ₂]	49.56 (49.89)	3.29 (3.30)	24.27 (24.15)	10.51 (10.58)	794.49	95.4	tiefviolett
[Mo(CO) ₃ Phen] ₂ [NH ₂ (CH ₂) ₄ NH ₂]	51.37 (50.51)	3.01 (3.49)	23.48 (23.73)	10.15 (10.39)	808.51	93.8	tiefviolett
[Mo(CO) ₃ Phen] ₂ [NH ₂ (CH ₂) ₅ NH ₂]	50.84 (51.11)	3.68 (3.68)	23.19 (23.33)	9.94 (10.22)	822.54	97.9	tiefviolett
[Mo(CO) ₃ Phen] ₂ [NH ₂ (CH ₂) ₆ NH ₂]	51.97 (51.67)	3.93 (3.87)	23.21 (22.94)	9.62 (10.05)	836.57	96.6	schwarz
[Mo(CO) ₃ Phen] ₂ [NH ₂ (CH ₂) ₇ NH ₂]	52.44 (52.27)	3.92 (4.03)	22.83 (22.56)	9.44 (9.88)	850.59	92.9	schwarz

DANK

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

LITERATUR

- 1 H Behrens, E. Lindner und G. Lehnert, *J Organometal Chem*, 22 (1970) 439
- 2 M H B Studdard, *J Chem Soc.*, (1963) 757
- 3 H. Behrens und N. Harder, *Chem Ber*, 97 (1964) 426
- 4 L. W. Houk und G. R. Dobson, *J Chem. Soc.*, (1966) 317
- 5 L. W. Houk und G. R. Dobson, *Inorg. Chem*, 5 (1966) 2119.
- 6 J R. Graham und R. J. Angelici, *J. Amer Chem Soc*, 87 (1965) 5590
- 7 J R. Graham und R. J. Angelici, *Inorg Chem*, 6 (1967) 992
- 8 S. C. Tripathi und S. C. Srivastava, *J Organometal Chem.*, 25 (1970) 193
- 9 H Behrens, W. Topf und J. Ellermann, *J Organometal Chem*, 63 (1973) 349
- 10 H Behrens und J. Kohler, *Z. Anorg Allg Chem.*, 300 (1959) 51.
- 11 H Behrens und W. Haag, *Chem. Ber*, 94 (1961) 312
- 12 H D. Murdoch und R. Henzi, *J Organometal Chem*, 5 (1966) 463.
- 13 K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 2. Aufl., 1970, S. 150
- 14 L. E. Orgel, *Inorg Chem*, 1 (1962) 25.
- 15 J. Dalton, I. Paul, J. G. Smith und F. G. A. Stone, *J Chem Soc*, A, (1968) 1208
- 16 D. M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold, London, 1967, S. 101
- 17 R. Poilblanc und M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 1301
- 18 Ref 16, S. 141