

KOMPLEXCHEMIE VON VIERZENTREN- π -SYSTEMEN IV. SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN HOCHSUBSTITUIERTER MOLYBDÄN-CARBONYL-DERIVATE

HORST FRIEDEL, INGO W. RENK UND HEINDIRK TOM DIECK

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt (Deutschland)

(Eingegangen den 31. Juli 1970)

SUMMARY

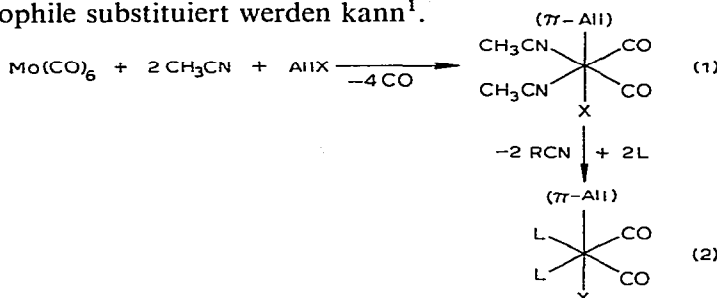
Reaction of π -allyldicarbonylmolybdenum complexes with triphenyl- or tributylphosphine gives, along with corresponding phosphonium salts, tetra-substituted molybdenum carbonyls $(PR_3)_2L_2Mo(CO)_2$ (I), (II); ligand substitution yields the sensitive dicarbonyls (V)-(XXXVI), whose CO stretching frequencies depend on the relative donor and acceptor strength of the ligands characteristically. Disproportionation reactions yield some molybdenum tricarbonyls which are otherwise difficult to prepare. The mechanism of allyl elimination is discussed briefly.

ZUSAMMENFASSUNG

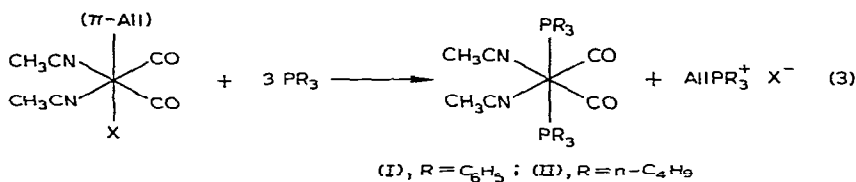
π -Allyldicarbonylmolybdän-Komplexe geben mit Triphenyl- oder Tributylphosphin neben Phosphoniumsalzen die vierfach substituierten Carbonyle $(PR_3)_2L_2Mo(CO)_2$ (I), (II), aus denen unter Disproportionierung sonst schwer zugängliche Molybdän-tricarbonyle und bei Ligandenverdrängung empfindliche Dicarbonyle (V)-(XXXVI) erhalten werden. Die CO-Schwingungsfrequenzen hängen charakteristisch von den relativen Donator- und Akzeptorstärken der Liganden ab. Der Reaktionsweg der Entallylierung wird kurz diskutiert.

I. REDUKTIVE ENTALLYLIERUNG

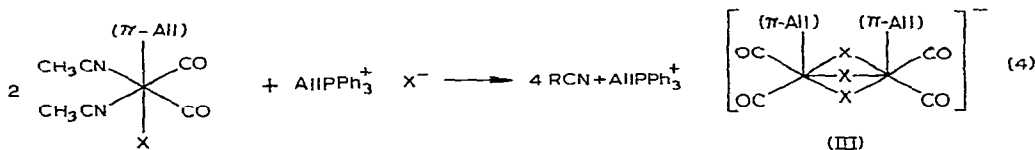
Aus Molybdän-hexacarbonyl, Acetonitril und Allylhalogeniden können nach Gl. (1) π -Allylkomplexe synthetisiert werden, in denen Acetonitril durch viele Nukleophile substituiert werden kann¹.



Die Reaktion nach Gl. (2) gelingt nicht mit Triphenylphosphin. Das Phosphin bewirkt, wenn man die Bildung der π -Allylkomplexe nach Gl. (1) als oxidative Addition ansieht, eine reduktive Substitution, bei der Allylhalogenid unter Bildung eines Phosphoniumsalzes durch Triphenylphosphin substituiert wird². Eine Reaktion nach Gl. (3) gelingt auch mit Tri-*n*-butylphosphin. Das Produkt (II) ist empfindlicher gegen Luft als (I) und ist in normalen Lösungsmitteln wesentlich besser löslich.



Wird eine zu geringe Menge Triphenylphosphin eingesetzt, so substituiert das Anion des Phosphoniumsalzes überschüssigen Allylkomplex und es entsteht nach Gl. (4) als Nebenprodukt ein dimerer Allylkomplex³.



Erstaunlich ist die Geschwindigkeit der Reaktion nach Gl. (3), die bei Raumtemperatur in ca. $\frac{1}{2}$ Std. und bei 70° in 5 Min abläuft. Während sich aus dieser Reaktion einerseits Hinweise auf den Ladungszustand des Molybdäns in den π -Allylkomplexen ergeben, kann andererseits durch Substitution mit *n*-Donatoren eine grosse Zahl von Molybdän-dicarbonylverbindungen synthetisiert werden, die auf anderem Wege nicht zugänglich sind^{2,4}.

Eine Entallylierung der π -Allylkomplexe gelingt auch mit Dialkylsulfoxiden. Der Reaktionsweg dieser Reaktion muss sich aber von der Reaktion nach Gl. (3) unterscheiden, da zunächst ein Bis(dialkylsulfoxid)(π -allyl)halogenomolybdändicarbonyl (IV) nach (2) gebildet wird. Ein entsprechendes Produkt konnte bei der Reaktion mit Triphenylphosphin nie beobachtet werden. Verbindung (IV) geht bei der Umsetzung mit weiterem Dialkylsulfoxid unter Bildung eines Sulfoniumsalzes und Verlust von CO in einen carbonylfreien Dialkylsulfoxid-Komplex über. Genaue Aussagen über die Struktur dieser Verbindung können noch nicht gemacht werden.

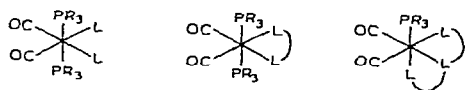
II. SUBSTITUTION AN DICARBONYLEN

Mit einzähligen Liganden wie Benzonitril, Isopropyl-isocyanid, Dimethylformamid und Pyridin reagieren (I) und (II) unter Verdrängung des Acetonitrils. Die Darstellung der Verbindungen geschieht in einem inerten Lösungsmittel bei Raumtemperatur oder bei 50–60°. Bis auf Verbindung (II) zeichnen sich alle Produkte durch Schwerlöslichkeit aus, was ihre Reindarstellung erschwert.

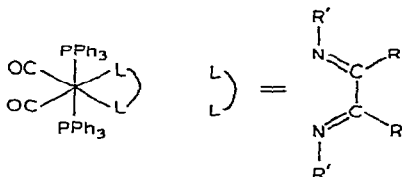
An zweizähligen Liganden wurden Äthylendiamin, Phthalodinitril und 1,4-Diheterobutadiene eingesetzt. Insbesondere die letzte Verbindungsklasse erlaubt nach Vergleich mit den entsprechenden Tri- und Tetracarbonylen wichtige Einblicke in relative Dipolmomente im Grund- und Anregungszustand und den Charakter von Charge-transfer-Übergängen^{5,6}.

TABELLE 1

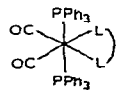
CO-VALENZSCHWINGUNGEN DER DICARBONYLVERBINDUNGEN



Nr.	L_n	R	$\nu(\text{CO}) (\text{cm}^{-1})$	Farbe
(I)	CH_3CN	C_6H_5	1814, 1745	Gelb
(II)	CH_3CN	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	1811, 1740	Gelb
(V)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	C_6H_5	1818, 1760	Rotviolett
(VI)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	1816, 1756	Violett
(VII)	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NC}$	C_6H_5	1853, 1805	Hellgelb
(VIII)	$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	C_6H_5	1792, 1703	Orangef.
(IX)	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	C_6H_5	1805, 1736	Orangef.
(X)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	C_6H_5	1820, 1682	Gelb
(XI)	$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$	C_6H_5	1827, 1752	Blau
(XII)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	C_6H_5	1764, 1660	Orangef.



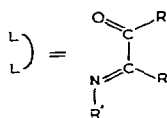
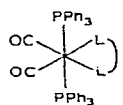
Nr.	R	R'	$\nu(\text{CO}) (\text{cm}^{-1})$	Farbe
(XIII)	H/H	CH_3	1852, 1766	Violett
(XIV)	H/H	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	1851, 1762	Blau
(XV)	H/H	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	1832, 1755	Violett
(XVI)	H/H	$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$	1864, 1777	Violett
(XVII)	H/H	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	1873, 1789	Grün
(XVIII)	H/H	$p\text{-HOC}_6\text{H}_4$	1885, 1767	Grün
(XIX)	H/H	H_2N	1830, 1740	Lila
(XX)	H/H	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	1829, 1750	Grün
(XXI)	CH_3/H	H_2N	1820, 1750	Violett
(XXII)	CH_3/CH_3	H_2N	1810, 1740	Rot
(XXIII)	CH_3/CH_3	C_6H_5	1848, 1805	Grün
(XXIV)	CH_3/CH_3	HO	1828, 1744	Violett



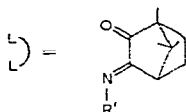
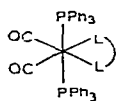
Nr.	L_n	$\nu(\text{CO}) (\text{cm}^{-1})$	Farbe
(XXV)	2,2'-Bipyridin	1788, 1718	Grün
(XXVI)	1,10-Phenanthrolin	1805, 1730	Blau
(XXVII)	2-Pyridinaldoxim	1808, 1728	Grün

(Fortgesetzt)

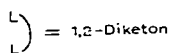
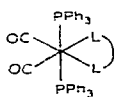
TABELLE I (fortsetzung)



Nr.	R	R'	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	Farbe
(XXVIII)	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$	1880, 1776	Grün
(XXIX)	C_6H_5	H_2N	1869, 1773	Blau



Nr.	R'	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	Farbe
(XXX)	CH_3	1863, 1774	Blau-grün
(XXXI)	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	1851, 1762	Grün
(XXXII)	C_6H_5	1911/1890, 1820/1803	Blau
(XXXIII)	H_2N	1824/1812, 1734	Blau-grün



Nr.	1,2-Diketon	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	Farbe
(XXXIV)	Campherchinon	1900, 1810	Grün
(XXXV)	Benzil	1938, 1848	Violett
(XXXVI)	<i>p</i> -Chlorbenzil	1933, 1846	Violett

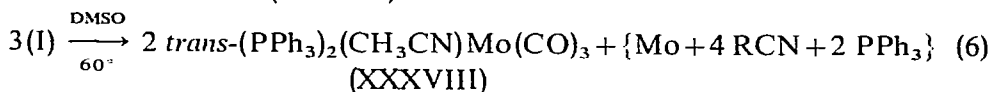
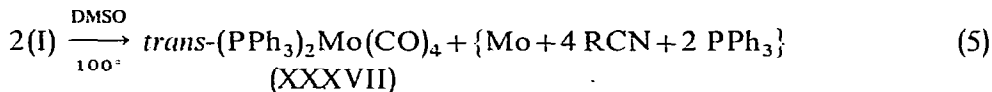
Mit einem dreizähligen Liganden, dem Diäthylentriamin, gelingt es auch, zwei Moleküle Acetonitril und ein Molekül Triphenylphosphin zu verdrängen.

III. DISPROPORTIONIERUNGSREAKTIONEN DER DICARBONYLE

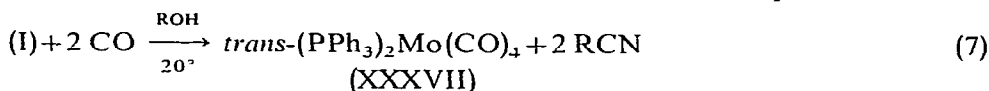
Wird Verbindung (I) in Lösungsmitteln, die nur schlechte π -Donator-Eigenschaften besitzen, auf Temperaturen um 100° erhitzt, so beobachtet man keine Substitution mehr sondern eine Disproportionierung des Dicarbonyls in Tri- und Tetracarbonyle und in carbonylfreie Molybdän(0)-Verbindungen. Diese Reaktionen lassen erkennen, warum (I) nicht aus Molybdän-hexacarbonyl, Acetonitril und Triphenylphosphin direkt synthetisiert werden kann.

Wird (I) in Dimethylsulfoxid 20 Min auf 100° erhitzt, so erhält man farbloses *trans*-Bis(triphenylphosphin)molybdän-tetracarbonyl (XXXVII)⁷.

Die Disproportionierung von (I) setzt in Dimethylsulfoxid aber schon bei tieferen Temperaturen als 100° ein. Wird (I) nur 5 Min auf 60° erhitzt, so kann die Bildung eines gelben Produkts (XXXVIII) beobachtet werden.



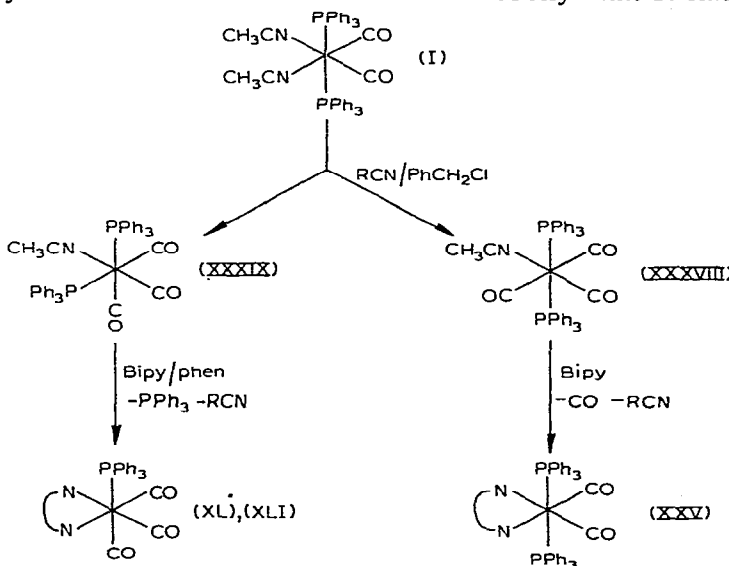
Verbindung (XXXVII) kann auch erhalten werden, wenn CO auf eine Aufschlämmung von (I) in Methanol bei Normaldruck und Raumtemperatur einwirkt.



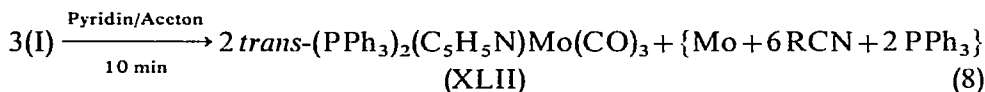
In Acetonitril kann Verbindung (I) ohne Schaden auf 60–80° erhitzt werden. Fügt man jedoch molare Mengen Benzylchlorid zu, so beobachtet man die Auflösung der gelben Substanz. Man erhält ein Isomergemisch von *cis*- und *trans*-Bis(triphenylphosphin)(acetonitril)molybdän-tricarbonyl, wobei das *trans*-Produkt bevorzugt bei kurzem Erhitzen (10 Min/80°) und das *cis*-Produkt nach langem Erhitzen gebildet wird (2 Std./80°).

Da Verbindung (XXXIX) nicht eindeutig analytisch charakterisiert werden konnte (wechselnde Mengen Acetonitril und Triphenylphosphin als Liganden), wurde sie bei Raumtemperatur in Acetonitril mit 2,2'-Bipyridin und 1,10-Phenanthrolin umgesetzt. Die bei dieser Umsetzung entstehenden *cis*-Tricarbonyle (XL) und (XLI) dürften die Struktur von (XXXIX) hinreichend sichern.

Verbindung (XXXVIII) reagiert erst unter wesentlich schärferen Bedingungen mit 2,2'-Bipyridin. Nach 24 stündigem Kochen in Acetonitril entsteht unter Verdrängung eines Acetonitrils und eines CO ein Dicarbonyl, das mit Verbindung (XXV) identisch ist. Diese Reaktion zeigt, dass Platzwechsel der Liganden am nullwertigen Molybdän offenbar intramolekular nicht leicht ablaufen können, da sonst die Bildung des stabilen *cis*-Tricarbonyls (XL) zu erwarten wäre. Ausgehend von *trans*-Tricarbonylen sollten demnach auch weitere Dicarbonyle mit Chelatliganden zugänglich sein.



Eine weitere Disproportionierung findet statt, wenn (I) in siedendem Aceton mit Pyridin versetzt wird.



Das nach den Reaktionsgleichungen (V), (VI) und (VII) notwendigerweise entstehende Molybdän fällt nicht in metallischer Form an, sondern bleibt zunächst komplexiert in Lösung. Diese sehr reaktiven Molybdän-haltigen Lösungen, aus denen beim rigorosen Abdämpfen im Vakuum Metallschlämme erhalten werden, bieten eine neue Möglichkeit zur Synthese von carbonylfreien Molybdän(0)-Verbindungen; diese Reaktionen sind Gegenstand laufender Untersuchungen.

TABELLE 2

CO-VALENZSCHWINGUNGEN DER DISPROPORTIONIERUNGSPRODUKTE

Nr.	Verbindung	$\nu(\text{CO}) (\text{cm}^{-1})$		
(XXXVII)	<i>trans</i> -(PPh_3) ₂ $\text{Mo}(\text{CO})_4$ ⁷		1890 s	
(XXXVIII)	<i>trans</i> -(PPh_3) ₂ (CH_3CN) $\text{Mo}(\text{CO})_3$	1980 w	1850 s	1810 s
(XXXIX)	<i>cis</i> -(PPh_3) ₂ (CH_3CN) $\text{Mo}(\text{CO})_3$	1930 s	1831 s	1811 s
(XL)	<i>cis</i> -(Bipy)(PPh_3) $\text{Mo}(\text{CO})_3$	1906 s	1825 s	1787 s
(XLI)	<i>cis</i> -(Phen)(PPh_3) $\text{Mo}(\text{CO})_3$	1908 s	1805 s	1779 s
(XLII)	<i>trans</i> -(PPh_3) ₂ ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) $\text{Mo}(\text{CO})_3$	1960 w	1839 s	1799 s

IV. INFRAROTSPEKTREN

Verbindung (I) und alle Derivative (II) bis (XXXVI) besitzen zwei CO-Absorptionen ungefähr gleicher Intensität. Dies deutet auf eine *cis*-Stellung der CO-Gruppen hin, da in oktaedrischen Komplexen bei einem Bindungswinkel von 90° die symmetrische Vektoraddition (A_1 -Schwingung) und die antisymmetrische Vektoraddition (B_2 -Schwingung) der Dipole skalar die gleiche Grösse ergeben⁸.

Beim Vergleich der π -Allylverbindungen des Typs $\text{L}_2(\text{All})\text{Mo}(\text{CO})_2\text{X}^1$ mit den Verbindungen des Typs $\text{L}_2(\text{PR}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_2$ fällt auf, dass die Carbonylgruppen der Allylverbindungen bei wesentlich höheren Wellenzahlen absorbieren und dass die Lage der Banden weniger schwankt. Diese Befunde werden verständlich, wenn man bedenkt, dass eine π -Allylgruppe, deren unterstes unbesetztes MO ψ_2 gut mit den Metall-*d*-Elektronen wechselwirken kann, gegen Triphenylphosphin ausgetauscht ist. Triphenylphosphin ist ein n -Donator mit relativ schlechten Rückbindungseigenschaften. Somit müssen die Carbonylgruppen überwiegend die Elektronendichte am Metall vermindern.

Im Grenzfall kann diese Elektronenübertragung zu einer formalen CO-Doppelbindung führen. In Verbindung (X) ($\text{L}=\text{en}$) und (XII) ($\text{L}=\text{tren}$) gelangt man tatsächlich in den Bereich organischer Doppelbindungen.

Die geringen Unterschiede in der Lage der CO-Banden der π -Allylkomplexe zeigen, wie sehr eine π -Allylgruppe das Molybdän stabilisiert, da die wechselnde elektronische Belastung kompensiert werden kann.

Werden an Stelle des Acetonitrils in Verbindung (I) und (II) gut rückbindende Gruppen eingeführt, so werden die CO Frequenzen nach höheren Wellenzahlen verschoben. Im Isopropyl-isocyanid-Komplex (VII) liegen die CO-Banden schon bei 1853 und 1805 cm^{-1} und liegen damit kürzerwellig als in den meisten anderen Derivaten von (I). Einen weiteren Hinweis für die Rückbindungseigenschaft des Isocyanids liefert die Aufspaltung⁹ von 27 cm^{-1} der Isonitril-Valenzschwingungen (2123 und 2096 cm^{-1}). Die ungefähr übereinstimmenden Intensitäten der CN-Banden lassen auch hier auf eine *cis*-Stellung der Gruppen schliessen.

Kopplungen über besetzte Metallterme sind auch im Fall von schlecht rückbindenden Gruppen zu erwarten; die daraus resultierenden Aufspaltungen können allerdings so klein ausfallen, dass sie im Infrarotspektrum nicht mehr aufgelöst werden. Es sollten aber die Aufspaltungen umso grösser ausfallen, je stärker die Metallterme durch schiebende Substituenten destabilisiert und dadurch die schlecht rückbindenden Gruppen zur Rückbindung gezwungen werden.

Für Acetonitril und Benzonitril beispielsweise bedeutet dies, dass Aufspaltungen von *cis*-ständigen Gruppen beobachtet werden, wenn die CN-Valenzschwingung zu sehr niedrigen Frequenzen verschoben ist.

Durch Koordination von Acetonitril [$\nu(\text{CN})$ frei: 2254 cm^{-1}] und Benzonitril [$\nu(\text{CN})$ frei: 2232 cm^{-1}] an Übergangsmetallkationen werden die CN-Valenzschwingungen um ca. 50 cm^{-1} erhöht. $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{CuCl}_2]_2$ $\nu(\text{CN})$: 2305 cm^{-1} ; $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})\text{CuCl}_2]_2$ $\nu(\text{CN})$: 2273 cm^{-1} (siehe ref. 10).

Beim Übergang zu nullwertigen Übergangsmetallen macht sich die Rückbindung in das π^* -System des Nitrils bemerkbar. Die CN-Valenzschwingung wird wieder zu geringeren Frequenzen verschoben. Im $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ ¹¹ findet man die CN-Valenzschwingung bei 2290 cm^{-1} . Die Rückbindung spielt immer noch eine geringe Rolle, die Carbonyle vermindern überwiegend die Elektronendichte am Metall.

In den Dicarbonylen (I) und (II) sind die nichtbindenden Metall-*d*-Elektronen durch schiebende Substituenten so weit angehoben, dass eine relativ gute Wechselwirkung mit den π^* -Niveaus des Nitrils eintreten kann. Dies macht sich in einer starken Absenkung der CN-Valenzschwingung bemerkbar.

Benzonitril erweist sich in diesen Verbindungen als der bessere π -Akzeptor, die Frequerniedrigungen betragen verglichen mit den Kationenkomplexen 71 und

TABELLE 3

CN-VALENZSCHWINGUNGEN EINIGER NITRIL-KOMPLEXE

Nr.	Verbindung	$\nu(\text{CN})$ (cm^{-1})	
		Komplex	Frei
	$[(\text{CH}_3\text{CN})\text{CuCl}_2]_2$	2305	2254
	$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})\text{CuCl}_2]_2$	2273	2232
	$(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{Al})\text{Mo}(\text{CO})_2\text{X}$	2285	2254
	$(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$	2290	2254
(I)	$(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_2$	2260	2254
(II)	$(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{P-n-Bu}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_2$	2237	2254
(V)	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_2$	2202	2232
(VI)	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2(\text{P-n-Bu}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_2$	2185, 2175	2232

93 cm^{-1} , bei Acetonitril nur 45 und 68 cm^{-1} . Eine Kopplung und Aufspaltung der CN-Banden kann daher auch bei Verbindung (VI) mit 10 cm^{-1} gut beobachtet werden. (II) und (VI) sind die Komplexe mit den stärksten langwelligen Verschiebungen der $\nu(\text{CN})$, die bisher für σ -koordinierte Nitrile bekannt geworden sind und übertreffen damit die Pentamminonitriloruthenium(II)-Verbindungen¹².

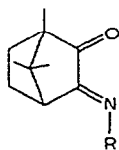
Durch Vergleich der CO-Schwingungen von Heterobutadien-bis(triphenylphosphin)molybdän-dicarbonylen können Aussagen über n -Donator- und -Rückbindungseigenschaften von Diaza-, Oxaaza- und Dioxabutadienen gemacht werden. Ein Diheterobutadien stellt ein unbesetztes MO (ψ_3) für die Rückbindung zur Verfügung. Die Energie dieses MO hängt wesentlich vom Charakter der Heteroatome und der Substituenten R und R' ab, da im MO ψ_3 an allen vier Zentren ein endlicher Koeffizient vorliegt. Die Energie der Metall- d -Elektronen kann für identische D als konstant angenommen werden, ausser wenn durch sterische Effekte der normale Abstand D-Molybdän nicht erreicht wird⁶.

Da die n -Elektronenpaare am Sauerstoff tiefer liegen als am Stickstoff, ist ein Dioxabutadien sicherlich ein wesentlich schlechterer Donator als ein Diazabutadien. Ein Dioxabutadien-Komplex benötigt zur Stabilisierung erhebliche π -Rückbindung⁴.

Wenn an den Zentren 2 und 3 schiebende Substituenten (Alkylgruppen) stehen, reicht die Rückbindung in das angehobene ψ_3 zur stabilen Komplexbildung kaum aus. Mit Diacetyl kann eine schwache Reaktion von (I) beobachtet werden, Campherchinon reagiert wesentlich besser, es konnten aber bisher noch keine Komplexe isoliert werden, die Spektren wurden in Lösung vermessen. Die relativ hoch liegenden Carbonylfrequenzen im Campherchinonkomplex (1900 und 1810 cm^{-1} in THF), die eigentlich auf einen stabilen Komplex hinweisen, sind somit auf die geringe Donatorwirkung zurückzuführen.

Durch Einführung von Phenylsubstituenten an den Zentren 2 und 3 gelingt eine Stabilisierung. Die sehr hoch liegenden Carbonylfrequenzen (1938 und 1848 cm^{-1}) und die Unlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln lassen vermuten, dass die verbesserte Rückbindung zu einer partiellen Oxidation des Metalls und Bildung eines Benzilanions führt*. Ein derartiges Anion dürfte sicherlich bessere Donatorbindungen ausbilden und damit ausserdem die Komplexstabilität verbessern.

Die Komplexierbarkeit des Campherchinons wird stark verbessert wenn ein Sauerstoff durch eine Alkylimin-Gruppe ersetzt wird.



Durch Austausch des Substituenten R können charakteristische Verschiebungen bei den Metallcarbonylfrequenzen beobachtet werden, die sich auch in der Glyoxal- und Diacetyl-Reihe wiederfinden.

Während $\text{R}=\text{CH}_3$ und $\text{R}=\text{n-C}_4\text{H}_9$ ungefähr gleiche Werte ergeben (1863 und 1774 cm^{-1} ; 1851 und 1762 cm^{-1}), erhöht $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ die Carbonylfrequenzen. Eine NH_2 -Gruppe erniedrigt die CO-Frequenzen.

* Mit Eisencarbonylen reagiert Benzil ebenfalls in einer Redoxreaktion, ähnlich wie Molybdän mit o -Chinonen; siehe Ref. 13.

Durch den angekoppelten Phenylkern verlängert sich das π -System, das ursprüngliche ψ_3 wird abgesenkt und die Rückbindung verbessert sich (CO-Frequenzen* 1911/1890 und 1820/1803 cm^{-1}).

Auch die NH_2 -Gruppe verlängert das π -System, hier sind jedoch zusätzlich zwei Elektronen unterzubringen, für die Rückbindung steht erst ein energetisch ungünstigeres MO zur Verfügung, die CO-Valenzen finden sich bei niederen Wellenzahlen (1824/1812 und 1734 cm^{-1} , siehe Ref. 6). Erst nach Austausch des Diketons Campherchinon gegen Benzil in Verbindung (XXIX) ergibt sich wieder eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen.

Der Vergleich von Carbonylfrequenzen verschiedener Dicarbonyle kann nur dann einen Sinn haben, wenn solche Verbindungen verglichen werden, die die gleiche sterische Anordnung aufweisen. Aus den Disproportionierungsprodukten können aber Hinweise auf eine *trans*-Stellung der Triphenylphosphin-Moleküle entnommen werden, da alle unter milden Bedingungen entstandenen Disproportionierungsprodukte die *trans*-Gruppierung aufweisen. Bei *cis*-Stellung der CO-Gruppen und *trans*-Stellung der PPh_3 -Gruppen können die Neutralliganden nur *trans* zu den CO stehen. Somit ist ein Vergleich der CO-Frequenzen sinnvoll.

Beim Übergang von den Oxaazabutadienen des Campherchinons zu den Diazabutadienen des Glyoxals wird die Donatorstärke des zweizähligen Liganden nochmals verstärkt. Durch Austausch des Sauerstoff gegen Stickstoff wird ψ_3 angehoben, durch Austausch der schiebenden Alkylreste des Campherchinonsystems gegen Wasserstoff aber abgesenkt. Insgesamt mag die Rückbindung etwas verstärkt sein. Damit dürften die CO-Frequenzen beider Verbindungsklassen ungefähr an gleicher Stelle liegen, wie Tabelle 1 tatsächlich zeigt.

Beim Vergleich von Carbonylfrequenzen verschiedener Verbindungen ist Vorsicht geboten. Während man bei der Verbindung (XV) ($\text{R}' = i\text{-C}_3\text{H}_7$) bspw. beim Übergang vom Feststoffspektrum (in Nujol) zum Lösungsspektrum (in CS_2) eine Verschiebung der Carbonylfrequenzen um ca. 30 cm^{-1} findet, liegen die Carbonylabsorptionen der Verbindung (XVI) ($\text{R}' = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$) in Nujol und in CS_2 an der gleichen Stelle, obwohl (XVI) in Nujol ebenfalls nicht gelöst ist.

Die Absorptionen der Carbonylgruppen von (XV) und (XVI) erscheinen in CS_2 wie zu erwarten bei gleichen Wellenzahlen.

Beim Übergang von Glyoxal- zu Diacetyl-diazabutadienen machen sich die induktiv-schiebenden Einflüsse der Methylgruppen bemerkbar, die die Carbonylfrequenzen zu längeren Wellen verschieben. Der Effekt beträgt bis zu 40 cm^{-1} . Bei den NH_2 -Verbindungen ist er geringer, hier muss möglicherweise der sterische Einfluss der Methylgruppen in der Diacetylverbindung berücksichtigt werden, der die planare Einstellung der NH_2 -Gruppen verhindert und damit das 6-Zentrensystem auf ein 4-Zentrensystem reduziert.

Auffallend ist die niedrige Lage der Carbonylfrequenzen im 2,2'-Bipyridin-Komplex (XXV). Das wird verständlich, wenn man die Eigenwerte des Butadien-MO ψ_3 bzw. des analogen bei Biphenyl vergleicht. Für die reinen Kohlenstoffsysteme liegen die Werte bei -0.618 und -0.705^{14} . Durch Stickstoff-Substitution in 1,4- bzw. 1,12-Stellung werden beide Eigenwerte abgesenkt, im einfachen Diazabutadien aber

* Hier liegen möglicherweise Isomere vor, was bei so guten Rückbindungseigenschaften immerhin denkbar ist.

sicherlich stärker. Somit ergibt sich eine schlechtere Rückbindung für das 2,2'-Bipyridin, die Carbonylbanden müssen langwellig verschoben sein.

Eigenartigerweise liegen die CO-Banden im Pyridin-Komplex (IX) etwas kürzerwellig als im 2,2'-Bipyridin-Komplex (XXV). Möglicherweise spielt hier eine durch die *ortho*-ständigen Wasserstoffatome hervorgerufene sterische Hinderung und eine damit verbundene schlechtere Donatorstärke der beiden *cis*-ständigen Pyridin-Liganden eine Rolle.

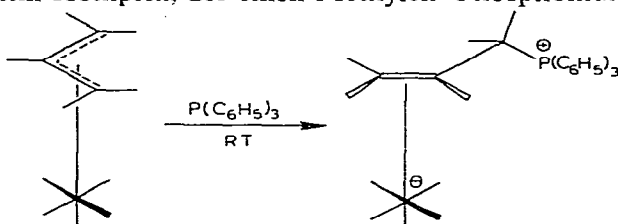
Die Disproportionierungsprodukte wurden auf Grund des Absorptionsmusters ihrer Carbonylgruppen zugeordnet. Charakteristisch sind vor allem die Unterschiede zwischen *cis*- und *trans*-Tricarbonylderivaten.

V. REAKTIONSWEGE DER 'ENTALLYLIERUNG'

Bei jedem möglichen Reaktionsmechanismus ist zu berücksichtigen, dass das Acetonitril nicht verdrängt wird, da bei der Reaktion nach Gl. (3) in den verschiedensten Lösungsmitteln (Alkohol, Anisol, Mesitylen, Benzol) immer das gleiche Produkt mit zwei Acetonitril-Liganden erhalten wurde.

Für den Primärangriff des Triphenylphosphins gibt es zwei Möglichkeiten, das Phosphin kann zunächst am Metall oder direkt an der π -Allylgruppe angreifen.

Durch den Angriff eines Triphenylphosphins auf die π -Allylgruppe entsteht ein Olefin-Komplex, der einen Methylen-Phosphonium-Substituenten trägt.



Beim Übergang von der π -Allylgruppe zum Olefin wird das besetzte MO ψ_1 angehoben, für die Rückbindung steht aber nur noch das gegenüber dem ψ_2 vom π -Allyl energetisch ungünstigere ψ_2 des Olefins zur Verfügung. Somit entsteht eine instabile Zwischenverbindung, die noch eine negative Ladung am Molybdän trägt. Von den anderen am Metall stehenden Liganden dürfte das Halogenid-Anion am wenigsten zur Stabilisierung des Komplexes beitragen. Es sollte daher in einem S_N1 - oder S_N2 -Schritt eliminiert werden.

Der Primärangriff eines Triphenylphosphins am Metall könnte in einer S_N2 -Reaktion das Anion freisetzen und dadurch (Ersatz eines Anions mit schlechter Rückbindung gegen einen Neutralliganden mit Rückbindung) die Metall-*d*-Terme absenken. Die Rückbindung in das π -Allylsystem würde dadurch schlechter und eine Ablösung dieser Gruppe erleichtert.

NMR-Untersuchungen der Phosphin-Reaktion Gl. (3) sollen über den Reaktionsweg Auskunft geben.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Darstellung aller Komplexverbindungen erfolgt unter Stickstoff. Aufarbeitung von Reaktionsgemischen erfolgt unter den üblichen Vorsichtsmassnahmen in Schlenk-Geräten.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Dicarbonylverbindungen des Typs $(CH_3CN)_2(PR_3)_2Mo(CO)_2$

Trisubstituiertes Phosphin (6.0 mMol) und π -Allylverbindung $(CH_3CN)_2$ - $(\pi$ -All) $Mo(CO)_2X$ (2.0 mMol) werden in 20 ml Acetonitril etwa 10 Min auf 60° erhitzt. Während mit Triphenylphosphin das Produkt (I) in der Kälte quantitativ ausfällt, erfordert die gute Löslichkeit der Verbindung (II) die Aufarbeitung der Mutterlauge. (Analysen s. Tabelle 4).

TABELLE 4

ANALYSENDATEN DER VERBINDUNGEN (I)–(XLI)

Nr.	Gefunden (%)			Berechnet (%)		
	C	H	N	C	H	N
(I)	65.63	4.84	3.54	66.49	4.78	3.69
(II)	56.78	9.42	4.09	56.41	9.47	4.39
(V)	71.60	4.39	2.97	70.75	4.57	3.17
(VI)	63.43	8.37	3.92	62.98	8.46	3.67
(VII)	66.03	5.04	3.50	67.81	5.44	3.44
(VIII)	64.17	5.01	3.02	64.23	5.39	3.41
(IX)	70.45	5.00	3.25	69.07	4.83	3.36
(X)	65.84	5.48	3.68	65.22	5.20	3.80
(XI)				68.66	4.26	3.48
(XII)	53.38	5.58	7.83	55.71	5.46	8.12
(XIII)	66.1	4.9	3.9	66.32	5.03	3.68
(XIV)	67.8	5.7	3.0	68.24	5.97	3.32
(XV)	67.8	5.4	3.4	67.64	5.68	3.43
(XVI)	69.6	5.9	3.1	69.63	6.07	3.12
(XVII)	68.5	4.9	2.9	68.64	4.91	2.97
(XVIII)	65.6	4.7	2.9	68.12	4.62	3.06
(XIX)	62.7	5.0	7.3	62.99	4.76	7.35
(XX)	64.5	5.3	3.4	64.55	5.42	6.84
(XXI)	64.0	4.8	7.1	63.40	4.93	7.21
(XXII)	63.8	4.9	7.3	63.80	5.10	7.09
(XXIII)				71.05	5.08	3.07
(XXIV)	62.42	4.69	3.16	63.59	4.83	3.54
(XXV)	69.60	4.82	3.38	69.23	4.60	3.36
(XXVI)	70.15	4.56	3.28	70.10	4.47	3.27
(XXVII)	66.65	4.53	3.79	66.17	4.54	3.51
(XXVIII)	67.7	4.5	3.3	67.61	4.96	3.29
(XXIX)	69.41	5.16	2.90	69.33	4.70	3.11
(XXX)	68.4	5.6	1.4	68.77	5.54	1.64
(XXXI)	69.4	5.5	1.7	69.62	6.03	1.59
(XXXII)	70.41	5.30	1.80	70.66	5.38	1.53
(XXXIII)	67.2	5.6	4.0	67.28	5.41	3.33
(XXXV)	68.5	4.5		70.41	4.55	
(XXXVI)	64.7	4.1		65.35	4.01	
(XXXVII)	65.49	4.27		65.58	4.13	
(XXXVIII)	65.42	4.48	1.87	66.05	4.46	1.88
(XXXIX)	65.33	4.62	1.90	66.05	4.46	1.88
(XL)	61.81	3.76	4.63	62.22	3.87	4.68
(XLI)	63.48	3.86	4.54	63.62	3.72	4.49

Substitutionsreaktionen mit *n*-Donatoren

Die Dicarboxylverbindung $(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{PR}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_2$ wird in einem inerten Lösungsmittel (Methanol, Benzol, Dioxan) mit der berechneten Menge des entsprechenden Liganden versetzt und bei Raumtemperatur mehrere Tage oder bei 50–60° einige Stunden gerührt.

In einigen Fällen [(XIII), (XIV), (XX), (XXI), (XXX), (XXXI)] wurden nicht die reinen Liganden sondern die entsprechenden Ausgangsverbindungen (1,2-Diketon und Amin) eingesetzt.

Der Campherchinonkomplex (XXXIV) konnte nicht in fester Form isoliert werden. Die Ausgangsverbindungen [(I), (II)] und Campherchinon wurden in THF bei Raumtemperatur zusammengegeben. In der blaugrünen Lösung konnte der Komplex IR- und UV-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Disproportionierungsreaktionen der Dicarboxylverbindungen

Trans-bis(triphenylphosphin)molybdän(0)-tetracarboxyl (XXXVII). 0.5 g (I) (0.66 mMol) werden in 10 ml Dimethylsulfoxid gegeben und 30 Min auf 100° erhitzt und gerührt. Die gebildeten farblosen Kristalle werden abfiltriert und unter Stickstoff in Benzol umkristallisiert.

Eine andere Darstellung für (XXXVII) ergibt sich, wenn (I) in Methanol aufgeschlämmt und einem Kohlenoxid Druck von ca. 200 mm Hg ausgesetzt wird. Nach 36 Stdn. ist die Umsetzung beendet, es kann quantitativ (XXXVII) isoliert werden.

Trans-bis(triphenylphosphin)acetonitrilmolybdän(0)-tricarboxyl (XXXVIII). 1 g (I) (1.32 mMol) wird in 5 ml Dimethylsulfoxid gegeben und 15 Min bei 60° gerührt. Das gelbe Produkt wird abgefrittet und aus Benzol/Acetonitril umkristallisiert.

Das gleiche Produkt wird erhalten wenn 2 g (I) (2.64 mMol) mit 0.34 g Benzylchlorid (2.64 mMol) in 30 ml Acetonitril auf 80° erhitzt werden, bis (I) in Lösung gegangen ist. Nach einigen Stunden kristallisiert (XXXVIII) analysenrein aus.

2,2'-bipyridin-bis(triphenylphosphin)molybdän(0)-dicarboxyl (XXV), (XXXVIII) wird mit einem Überschuss 2,2'-Bipyridin 12 Stdn. in Acetonitril gekocht. Das Produkt (XXV) ist identisch mit der Verbindung die direkt aus (I) und 2,2'-Bipyridin synthetisiert wurde.

Cis-bis(triphenylphosphin)acetonitrilmolybdän(0)-tricarboxyl (XXXIX). 1 g (I) (1.32 mMol) und 0.4 g Benzylchlorid (Überschuss) werden in 50 ml Acetonitril gegeben und unter Stickstoff 2 Stdn. gekocht. Nach einigen Stunden kristallisiert ein farbloses Produkt aus, das aus Benzol umkristallisiert wird. Wird Verbindung (XXXIX) bei Raumtemperatur in Acetonitril mit 2,2'-Bipyridin oder *o*-Phenanthrolin versetzt, so bilden sich die Produkte (XL) und (XLI).

Trans-bis(triphenylphosphin)pyridinmolybdän(0)-tricarboxyl (XLII). (I) wird in siedendem Aceton mit einem Überschuss Pyridin versetzt und 30 Min gekocht. Man beobachtet alsbald die Kristallisation eines gelben Produkts.

DANK

Besonderen Dank sagen möchten wir Herrn Prof. Dr. H. Bock für die sehr grosszügige Unterstützung unserer Forschungsprogramme und sein stetes Interesse am Fortgang unserer Arbeiten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir

für die Bereitstellung von Sachmitteln, Herrn Prof. Dr. A. Steinhofer, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, für die grosszügige Spende von Molybdän-hexacarbonyl. Die Mehrzahl der mikroanalytischen Bestimmungen entstammen der Analytischen Abteilung der Farbwerke Hoechst; für diese wertvolle Hilfe bedanken wir uns besonders.

LITERATUR

- 1 H. TOM DIECK UND H. FRIEDEL, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 375.
- 2 H. TOM DIECK UND H. FRIEDEL, *Chem. Commun.* (1969) 411.
- 3 H. D. MURDOCH, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 119.
- 4 H. TOM DIECK UND I. W. RENK, *Chem. Ber.*, 104 (1971) in press.
- 5 H. TOM DIECK UND I. W. RENK, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 805.
- 6 H. TOM DIECK UND I. W. RENK, *Chem. Ber.*, 104 (1971) in press.
- 7 F. A. COTTON, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 702.
- 8 W. BECK, A. MELNIKOFF UND R. STAHL, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3721.
- 9 M. BIGORGNE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 295.
- 10 H.-P. BREHM, Dissertation einzureichen Frankfurt 1970.
- 11 D. P. TATE, J. M. AUGL UND A. BUSS, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 427. B. L. ROSS, J. G. GRASSELLI, W. M. RITCHEY UND H. D. KAESZ, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1023.
- 12 R. E. CLARKE UND P. C. FORD, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 227.
- 13 Priv. Mitteilung, E. A. KOERNER v. GUSTORF, Mülheim/Ruhr.
- 14 E. HEILBRONNER UND H. BOCK, *Das HMO-Modell und seine Anwendungen*, Verlag Chemie Weinheim, Bergstr., 1966.

J. Organometal. Chem., 26 (1971) 247-259