

ÜBER π -ALLYL-KOMPLEXE DES MOLYBDÄNS II.* DIE BILDUNG VON π -ALLYLDICARBONYLMOLYBDÄN- KOMPLEXEN AUS MOLYBDÄN-HEXACARBONYL UND SEINEN DERIVATEN

HEINDIRK TOM DIECK UND HORST FRIEDEL

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 17. Mai 1968)

SUMMARY

π -Allyldicarbonylmolybdenum compounds are obtained from molybdenum hexacarbonyl and allylic compounds in the presence of *n*-donors. Preparations and reactions of several new mono- and binuclear π -allylmolybdenum complexes are described. A scheme for the formation and interconversion of the four possible π -allyldicarbonylmolybdenum complex types is presented.

ZUSAMMENFASSUNG

π -Allyldicarbonylmolybdän-Verbindungen sind in Gegenwart von *n*-Donatoren aus Molybdän-hexacarbonyl und Allyl-Verbindungen zugänglich. Darstellung und Reaktionen zahlreicher, neuer ein- und zweikerniger Komplexe werden beschrieben. Es wird ein Schema für die Bildung und Umwandelbarkeit der vier verschiedenen π -Allyldicarbonylmolybdän-Komplextypen angegeben.

I. EINLEITUNG

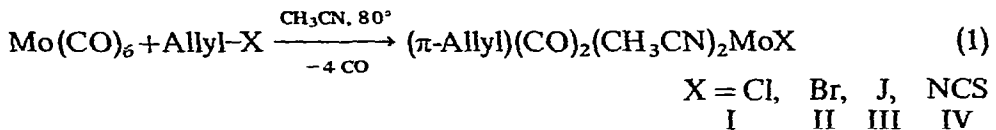
Während bisher alle π -Allyldicarbonylmolybdän-Verbindungen durch Reaktion von Allyl-halogeniden mit substituierten Molybdän-carbonylen erhalten wurden²⁻⁴, gelang uns kürzlich die Darstellung einer solchen Verbindung direkt aus Molybdän-hexacarbonyl¹. Mit den vorliegenden Untersuchungen lassen sich nunmehr alle Bildungsreaktionen von π -Allyldicarbonylmolybdän-Verbindungen unter einem gemeinsamen Schema verstehen.

II. REAKTION DER ALLYL-HALOGENIDE UND DES ALLYL-ISOTHIOCYANATS MIT MOLYBDÄN-HEXACARBONYL

Acetonitril reagiert in der Siedehitze mit Molybdän-hexacarbonyl mässig schnell zu Tris(acetonitril)tricarbonylmolybdän, das schon unterhalb Raumtemperatur sofort mit Allyl-halogeniden zu den entsprechenden π -Allyldicarbonylmolybdän-

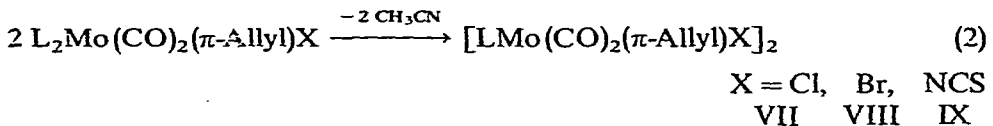
* Für I. Mitteilung siehe Ref. 1.

Verbindungen abreagiert. Da Allyl-halogenide das Hexacarbonyl bei 80° nur langsam angreifen, führt man die Reaktion direkt aus und erhält so nach Gl. (1) in Ausbeuten von 90–95% die orangefarbenen π -Allyl-Komplexe I–IV:



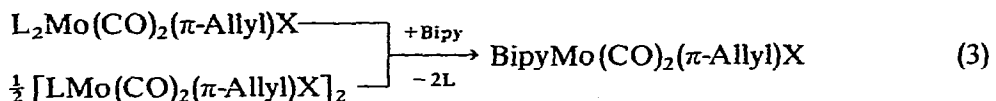
Anstelle einfacher Allylhalogenide kann man ebensogut allyl-ständig halogenierte Olefine in guten Ausbeuten umsetzen. So liefert 3-Brom-1-cyclohexen den entsprechenden π -Cyclohexenyl-Komplex V und Cinnamylbromid den π -(1-Phenylallyl)-Komplex VI.

Beim Umkristallisieren der einkernigen Verbindungen I, II, IV kann man unter Abspaltung von Acetonitril halogen-verbrückte Dimere fassen [Gl. (2)], die sich in Löslichkeit, Kristallform und NMR-Spektren deutlich von den Monomeren unterscheiden:

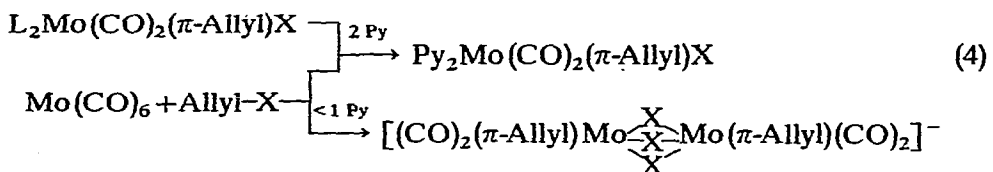


Die Tendenz zur Dimerisierung hängt wesentlich vom Anion X ab. Während beim Jodid-Komplex III kein Dimeres gefunden wird, spaltet der feste NCS-Komplex IV schon bei 80° im Vakuum quantitativ ein Mol Acetonitril ab.

Danach kann das Acetonitril nicht sehr fest gebunden sein. Mit 2,2'-Bipyridin werden aus den einkernigen Komplexen beide CH_3CN -Liganden verdrängt, die zweikernigen Komplexe werden wieder gespalten:



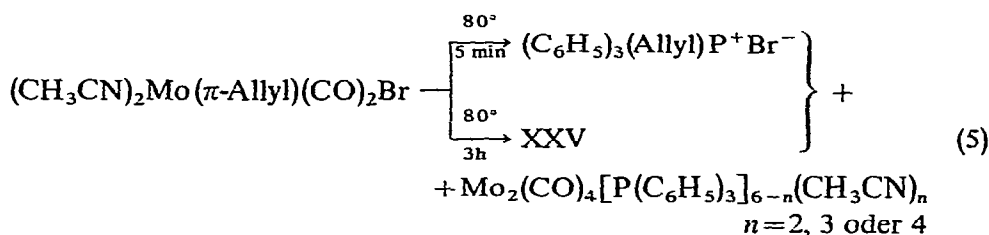
Nach Gl. (3) wurden z.B. die Verbindungen X und XI (s. Tabelle 1) dargestellt. Ähnliche Austauschreaktionen, die immer zu einkernigen Komplexen führen, kann man auch mit Pyridin, *P,P'*-Tetraphenyl-1,2-diphosphinoäthan oder 1,4-Diazabutadienen wie *N,N'*-Tetramethylbiacetyl-dihydrason vornehmen. Mit Pyridin erhält man so nach Gl. (3) aus II den Komplex $\text{Py}_2\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-Allyl})\text{Br}$ XII. Diese Verbindung lässt sich aber leichter direkt aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$, Allyl-bromid und Pyridin im Überschuss erhalten. Das hierbei zunächst gebildete *N*-Allylpyridinium-bromid wird im Zuge der Reaktion verbraucht. Arbeitet man mit überschüssigem Allyl-halogenid, erhält man folgerichtig den Murdoch'schen Komplexen³ analoge dimere Anionen, wie in Gl. (4) gezeigt ist:



Bei den Verdrängungsreaktionen nach Gl. (3) nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Akzeptorcharakter des neuen Liganden ab. So muss man mit dem Diphosphin oder dem Diazabutadien längere Zeit erhitzen, um zu den Produkten XIII, XIV bzw. XV zu gelangen.

Setzt man schliesslich den dimeren SCN-Komplex IX in der Kälte mit Benzotrinitril um, erhält man den dimeren Benzotrinitril-Komplex XVI, der in der Hitze durch überschüssiges Benzotrinitril in Umkehrung der Gl. (2) gespalten wird.

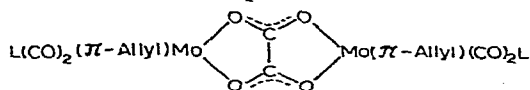
Von besonderem Interesse ist schliesslich die Reaktion der Komplexe I und II mit Triphenylphosphin. Während bei der Reaktion des Diphosphins nur langsam eine Reaktion eintritt, reagiert Triphenylphosphin in Benzol rasch unter Bildung einer gut löslichen Zwischenverbindung. Bei längerem Erhitzen erhält man aus diesen Lösungen Murdoch'sche Anionen mit dem Triphenylallylphosphonium-Kation, bei kurzzeitigem Erwärmen auf 80° Triphenylallylphosphonium-halogenid. Als zweites Produkt findet man in beiden Fällen hellgelbe, sehr reaktive Molybdän-Verbindungen, die als Liganden nurmehr Kohlenoxid, Triphenylphosphin und Acetonitril enthalten. Die Reaktionen verlaufen quantitativ ohne Bildung von Zersetzungsprodukten, Gl. (5). Derartige "Reduktionen" von Allyl-Komplexen mit Triphenylphosphin sind auch von Hüttel *et al.* an π -Allylpalladium-Komplexen beobachtet worden⁵.



III. REAKTION VON DIALLYL-OXALAT MIT MOLYBDÄN-HEXACARBONYL

Während für eine erfolgreiche Komplexierung bei der Umsetzung von Allylhalogeniden mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ σ -Donatoren zur Destabilisierung des Molybdän-carbonyls anwesend sein müssen, reagiert Oxalsäure-diallylester auch ohne ein solches Hilfsmittel in Benzol. Die hier entstehende Verbindung lagert aber schon in der Kälte sofort σ -Donatoren an, so dass über die Natur des zunächst gebildeten Komplexes wenig bekannt ist. Besser erfolgt die Darstellung der Oxalat-Komplexe in höhersiedenden Alkoholen.

In jedem Fall erhält man sehr stabile zweikernige Komplexe mit einem Oxalat-Bis-anion in der Brückenposition:



Je nach Darstellungsbedingungen ist der Ligand L Alkohol, XVII und XVIII, Wasser oder Nitril, XIX. Die koordinierten Alkohole lassen sich schon in der Kälte austauschen gegen Dimethylsulfoxid, XX, Dimethylformamid, XXI, oder Triphenylphosphin, XXII. Im Gegensatz zu den dimeren Halogenid-Komplexen VII–IX lässt sich der Oxalat-Komplex mit 2,2'-Bipyridin nicht spalten, wahrscheinlich koordiniert in XXIII nur ein Stickstoff.

Mit Allyl-alkohol, Allyl-acetylacetonat, Allyl-malonat, Allyl-cyanid und Allyl-dithiocarbamat läuft die Reaktion mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in Gegenwart nukleophiler Lösungsmittel sehr viel träger ab, es werden auch keine kristallinen Produkte der erwarteten Zusammensetzung erhalten, doch kann man IR-spektroskopisch die Anwesenheit von π -Allyl-dicarbonyl-Komplexen wahrscheinlich machen.

IV. IR- UND NMR-SPEKTREN

Die meist roten bis orangefarbigen π -Allyl-dicarbonyl-Molybdän-Verbindungen sind mit Ausnahme der NCS-Verbindungen IV und IX ziemlich luftstabil. Die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln ist mässig, die für Kernresonanzuntersuchungen erforderlichen Konzentrationen werden am besten in Benzonitril oder Dimethylformamid erreicht, doch reagieren diese zum Teil unter Ligandenverdrängung.

Charakteristisch für das Vorliegen eines π -Allyl-dicarbonyl-Komplexes ist zunächst das Infrarotspektrum, in dem immer zwei sehr intensive Carbonylbanden annähernd gleicher Intensität um $1930 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ und $1840 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ auftreten.

Weniger deutlich, wenn auch ziemlich lagekonstant findet man die asymmetrische und symmetrische C-C-C-Valenzschwingung des Allylsystems bei 1460 und

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE VALENZFREQUENZEN DER π -ALLYL-KOMPLEXE IM DREIFACHBINDUNGSBEREICH (IN cm^{-1})

Werte in Klammern (): Schultern. Alle IR-Spektren wurden in Nujol/Hostafion-Suspensionen vermessen.

Nr.	Verbindung	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{SCN})$	$\nu(\text{CO})$
I	$\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-Allyl})(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}$	2312 2286		1951 1855
II	$\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-Allyl})(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}$	2315 2285		1953 1852
III	$\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-Allyl})(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{I}$	2283		1949 1851
IV	$\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-Allyl})(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{SCN}$	2309 2283	2100	1934 1848
V	$\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-cis-Hexenyl})(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}$	2293 2268		1921 1831
VI	$\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-Cinnamyl})(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}$	2304 2283		1837 1862
VII	$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-Allyl})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}]_2$	2298 2277		1930 1841
VIII	$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-Allyl})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Br}]_2$	2314 2288		1937(1858) 1838
IX	$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-Allyl})(\text{CH}_3\text{CN})\text{SCN}]_2$	2304 2283	2132	1949 1855
X	$\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-Allyl})(\text{Bipy})\text{Br}$			1938 1845
XI	$\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-cis-Hexenyl})(\text{Bipy})\text{Br}$			1919 1835
XII	$\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-Allyl})(\text{Py})_2\text{Br}$			1919 1818
XIII	$\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-Allyl})(\text{Diphos})\text{Cl}$			1937 1841
XIV	$\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-Allyl})(\text{Diphos})\text{Br}$			1937 1842(1805)
XV	$\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-Allyl})(\text{DAB})\text{Br}$			1937 1869
XVI	$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-Allyl})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})\text{SCN}]_2$	2237	2137	(1953)1938 1859
XVII	$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-Allyl})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]_2\text{C}_2\text{O}_4$			1957 1835
XVIII	$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-Allyl})(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH})_2]_2\text{C}_2\text{O}_4$			1958 1834
XIX	$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-Allyl})(\text{CH}_3\text{CN})]_2\text{C}_2\text{O}_4$	2298 2272		1934 1841
XX	$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-Allyl})(\text{DMSO})]_2\text{C}_2\text{O}_4$			1937 1845
XXI	$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-Allyl})(\text{DMF})]_2\text{C}_2\text{O}_4$			1923 1824
XXII	$\{\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-Allyl})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\}_2\text{C}_2\text{O}_4$			1940 1852
XXIII	$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-Allyl})(\text{Bipy})]_2\text{C}_2\text{O}_4$			1934 1838
XXIV	$[\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\pi\text{-Allyl})_2\text{Cl}_3]^-$			1931 1828
XXV	$[\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\pi\text{-Allyl})_2\text{Br}_3]^-$			1934 1852(1831)

1030 cm^{-1} . In Tabelle 1 sind die Metallcarbonyl-Valenzfrequenzen sowie die CN-Frequenzen in Acetonitril- und SCN-Komplexen angegeben.

Zum Nachweis einer π -Allyl-Gruppe sind im allgemeinen die PMR-Spektren besonders geeignet, sofern die Verbindungen ausreichend löslich sind. Das Proton am C-2 der Allylgruppe H_c findet man wegen der Kopplung mit den *anti*-Protonen H_a ($J_{ac} \sim 9$ Hz) und den *syn*-Protonen H_b ($J_{bc} \sim 6$ Hz) häufig aus Intensitätsgründen nur schlecht, während die Signale für die Protonen H_a und H_b meist als gut abgesetzte Dubletts auftreten. Die geminale Kopplung wird erfahrungsgemäss meist nicht mehr

TABELLE 2

 ^1H -KERNRESONANZ-DATEN DER π -ALLYL-KOMPLEXE

Wegen der mässigen Löslichkeit der meisten Substanzen bei hoher Multiplizität von H_c ist dessen chem. Verschiebung häufig nicht sicher zu ermitteln.

Werte in Klammern () bedeuten, dass hier Acetonitril nicht mehr gebunden vorliegt sondern durch das nucleophile Lösungsmittel vom Metall verdrängt wurde.

Nr	Gruppe H	τ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Lösungs- mittel	Standard mittel
I	π -Allyl H_a	8.99	Dubl.	J_{ac} 9.0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	i TMS
	H_b	6.41	Dubl.	J_{bc} 6.0		
	H_c	5.56	Mult.			
	CH_3CN	(8.08)	Sing.			
I	π -Allyl H_a	8.80	Dubl.	J_{ac} 9.0	CDCl_3	e TMS
	H_b	6.67	Dubl.	J_{bc} 6.0		
	CH_3CN	7.86	Sing.			
II	π -Allyl H_a	8.70	Dubl.	J_{ac} 9.0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	i TMS
	H_b	6.55	Dubl.	J_{bc} 6.0		
	H_c	5.63	Mult.			
	CH_3CN	(8.08)	Sing.			
II	π -Allyl H_a	8.82	Dubl.	J_{ac} 9.0	CDCl_3	e TMS
	H_b	6.64	Dubl.	J_{bc} 6.3		
	CH_3CN	7.86	Sing.			
II	π -Allyl H_a	8.64	Dubl.	J_{ac} 9.0	C_6H_6	i C_6H_6
	H_b	6.43	Dubl.	J_{bc} 6.1		
	CH_3CN	8.82	Sing.			
III	π -Allyl H_a	8.55	Dubl.	J_{ac} 9.4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	i TMS
	H_b	6.41	Dubl.	J_{bc} 6.0		
	H_c	5.44	Mult.			
	CH_3CN	(8.08)	Sing.			
IV	π -Allyl H_a	8.55	Dubl.	J_{ac} 9.0	C_6H_6	i C_6H_6
	H_b	6.55	Dubl.	J_{bc} 6.0		
	H_c	5.84	Mult.			
	CH_3CN	8.95	Sing.			
VI	π -Cinnamyl H_a	8.38	Dubl.	J_{ac} 9.0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	i TMS
	H_a	6.94	Dubl.	J_{ac} 9.5		
	H_b	6.32	Dubl.	J_{bc} 6.0		
	H_c	4.9	Mult.			

(Fortgesetzt)

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Nr	Gruppe H	τ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	Lösungs- mittel	Standard mittel
VII	π -Allyl H _a	8.61	Dubl.	J_{ac} 9.0	C ₆ H ₅ CN	i TMS
	H _b	6.40	Dubl.	J_{bc} 6.0		
	CH ₃ CN	(8.08)	Sing.			
VII	π -Allyl H _a	8.42	Dubl.	J_{ac} 9.0	CDCl ₃	e TMS
	H _b	6.39	Dubl.	J_{bc} 6.0		
	CH ₃ CN	7.86	Sing.			
VIII	π -Allyl H _a	8.47	Dubl.	J_{ac} 9.0	C ₆ H ₆	i C ₆ H ₆
	H _b	6.04	Dubl.	J_{bc} 6.7		
	CH ₃ CN	8.82	Sing.			
VIII	π -Allyl H _a	8.45	Dubl.	J_{ac} 9.7	CDCl ₃	e TMS
	H _b	6.36	Dubl.	J_{bc} 7.0		
	CH ₃ CN	7.86	Sing.			
VIII	π -Allyl H _a	9.22	Dubl.	J_{ac} 10.0	C ₆ H ₅ NO ₂	e TMS
	H _b	6.95	Dubl.	J_{bc} 6.1		
	CH ₃ CN	8.17	Sing.			
XVIII	π -Allyl H _a	8.77	Dubl.	J_{ac} 9.0	(CH ₃) ₂ CO	i (CH ₃) ₂ CO
	H _b	6.39	Dubl.	J_{bc} 6.4		
XXIV	π -Allyl H _a	9.11	Dubl.	J_{ac} 10.0	(CH ₃) ₂ CO	i (CH ₃) ₂ CO
	H _b	6.58	Dubl.	J_{bc} 6.9		
	H _c	6.32	Mult.			
XXV	π -Allyl H _a	9.11	Dubl.	J_{ac} 9.2	(CH ₃) ₂ CO	i (CH ₃) ₂ CO
	H _b	6.47	Dubl.	J_{bc} 6.7		
	H _c	6.10	Mult.			

aufgelöst. In Tabelle 2 sind die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten für einige der π -Allyl-Komplexe angegeben, zum Teil in verschiedenen Lösungsmitteln, wobei die τ -Werte bezogen sind auf die übliche τ -Skala mit Tetramethylsilan = 10. Die angegebenen Werte aus den NMR- und IR-Spektren stimmen überein mit denen, die von anderen Autoren für ähnliche Verbindungen angegeben worden sind^{3,4}. Sie beweisen das Vorliegen der π -Allyl-dicarbonyl-Gruppierung am Molybdän. Die zu erwartenden Isomeren, insbesondere bei den dimeren Komplexen, liessen sich bisher nicht eindeutig nachweisen. Man findet zwar bei einigen Verbindungen Aufspaltungen der CO-Absorptionen, ihr Auftreten ist aber zu uneinheitlich, als dass daraus sichere Schlüsse gezogen werden könnten.

Bemerkenswert ist auch bei monomeren und dimeren Acetonitril-Komplexen das Auftreten von zwei Nitril-Valenzfrequenzen. Auch dies liesse sich als ein Anzeichen für die Stellungsisomerie dieses Liganden werten; doch kann es sich auch um eine Wechselwirkung mit sonst intensitätsschwachen Kombinations- oder Overtönen handeln. Im Acetonitril-Jodid-Komplex III und im Benzonitril-Komplex XVI findet man nur eine CN-Frequenz.

Reaktionen und Spektren der Allyl-Komplexe lassen bisher keine anderen Aussagen zur Struktur zu, als dass sowohl die beiden Carbonyl-Gruppen als auch die beiden Liganden in den einkernigen Komplexen *cis*-Positionen einnehmen.

V. ALLGEMEINES BILDUNGSSCHEMA FÜR π -ALLYLDICARBONYLMOLYBDÄN-VERBINDUNGEN

Die "oxydative Addition" von Allyl-Verbindungen an elektronenreiche Molybdän(0)carbonyl-Komplexe liefert in allen Fällen π -Allyldicarbonylmolybdän-Verbindungen. Dabei erweist sich die Reaktionsbereitschaft als abhängig von der Donatorstärke der Liganden in den substituierten Molybdän-carbonylen. So reagieren Tris(acetonitril)tricarbonylmolybdän oder Bis(dialkylcyanamid)tetracarbonylmolybdän schon unterhalb Raumtemperatur sehr schnell, während entsprechende Pyridin- oder Bipyridin-Komplexe in siedendem Tetrahydrofuran umgesetzt werden⁴.

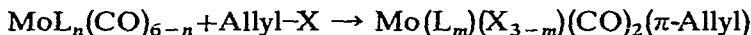
Alle bisher und die hier beschriebenen Reaktionen zur Bildung von "edelgas-konfigurierten" π -Allyl-Komplexen des Molybdäns gehen aus von solchen destabilisierten Molybdän(0)-Verbindungen oder aber es werden diese Verbindungen, wie hier beschrieben, im Zuge der thermischen Reaktion gebildet, was im Prinzip nur die Darstellung vereinfacht.

Die Reaktion lässt sich daher allgemein (nicht stöchiometrisch) folgendermassen formulieren:

(a) Primärreaktion (Substitution):



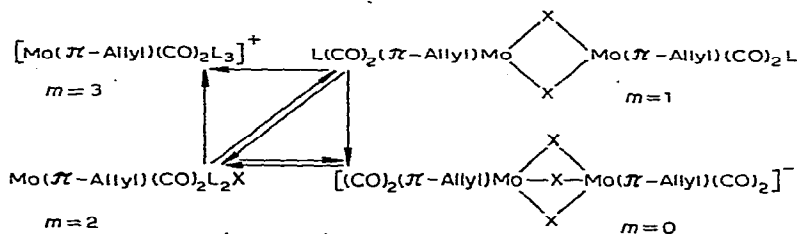
(b) Sekundärreaktion ("Oxydative Addition" und Eliminierung):



$$m = 0, 1, 2, 3$$

Hierbei bedeutet: L = Neutralligand; X = Anionischer Ligand.

Für die Verbindungen mit $m=0$ und 1, d.h. mit zwei oder drei anionischen Liganden, nehmen diese X immer Brückenpositionen ein. Verbindungen mit $m=2$ und 3 sind immer einkernig. Aus diesen Bedingungen folgt, dass der Komplex mit $m=0$ ein Monoanion, mit $m=3$ ein Monokation ist, während die Verbindungen mit $m=1$ und 2 Neutralkomplexe sind. Im folgenden Schema sind die vier möglichen Typen von π -Allyl-dicarbonyl-Verbindungen angegeben, wobei die Pfeile die von anderen Autoren^{3,4} und von uns aufgefundenen Umwandlungsmöglichkeiten angeben:



Die Reaktion von $m=0 \rightarrow m=2$ ist mit Pyridin von Murdoch *et al.*³ beschrieben worden, die von $m=2 \rightarrow m=3$ ebenfalls mit Pyridin in Gegenwart nichtkoordinierender Anionen gelang Stiddard *et al.*⁴. Die Monomer-Dimer-Reaktion $m=2 \rightleftharpoons m=1$ ist reversibel ausführbar. Die interessante Reaktion von $m=1, m=2 \rightarrow m=0$, die durch thermische Reaktion mit Triphenylphosphin unter Bildung von Triphenylallylphosphonium-Kationen erzwungen werden kann, ist wichtig für die Frage nach dem Oxydationszustand des Molybdäns. Formuliert man die Reaktion der Allylhalogenide mit destabilisierten Molybdän-carbonylen als oxydative Addition, sollte

das Molybdän hier zweiwertig vorliegen. Tatsächlich sind die Bindungen zur π -Allyl-Gruppe und zum Halogenid-Ion weitgehend kovalent, so dass die tatsächliche Oxydationsstufe niedriger liegen muss.

Die π -Allyl-Komplexe lassen sich vergleichen mit den Tricarbonyl-halogeniden $L_2Mo(CO)_3X_2$, die aus Tetracarbonyl-Derivaten durch Einwirken der Halogene erhalten werden. Anstelle der π -Allyl-Gruppe steht hier ein kovalent gebundenes Halogenid und ein schwacher Donator CO. In solchen Verbindungen, etwa mit $L_2 = 1,4$ -Diazabutadien^{6*}, liegen die CO-Valenzfrequenzen aber wesentlich höher und sind ausserdem deutlich abhängig von dem Halogenid X, während ja die ziemlich konstante Lage der CO-Frequenzen in π -Allyl-Komplexen als Diagnostikum angesehen werden kann. Auch die Tatsache, dass die π -Allyl-Gruppe durch Triphenylphosphin als Kation aus den Komplexen entfernt wird, ohne dass der Phosphor an einer Redoxreaktion beteiligt ist, lässt es als sinnvoll erscheinen, die π -Allyl-Gruppe als Zwei-Elektronendonator zu bezeichnen, die mit ihrem unbesetzten ψ_2 -Molekülorbital in sehr starke Wechselwirkung tritt mit einem symmetrieeigneten Metall- d -Orbital. Durch nucleophilen Angriff am π -Allylsystem kann bei hinreichender Stabilisierung des nullwertigen Molybdäns die "oxydative Addition" rückgängig gemacht werden⁷.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Darstellung aller Komplexverbindungen erfolgt zweckmässigerweise unter Stickstoff, desgleichen werden Lösungsmittel und flüssige Reagenzien stickstoffgesättigt. Aufarbeitung von Reaktionsgemischen erfolgt unter den üblichen Vorsichtsmassnahmen in Schlenk-Geräten.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Allyl-Komplexen des Typs $Mo(\pi\text{-Allyl})(CO)_2L_2X$

$Mo(CO)_6$ (2.64 g, 10 mMol) und Allyl-Verbindung (15 mMol) werden in 20 ml Benzol und 20 ml Acetonitril (bei Basen wie Pyridin genügt ein kleiner Überschuss) solange erhitzt, bis etwa 40 mMol CO entstanden sind. (Dauer 3–5 h). Beim Abkühlen scheiden sich orangefarbene Kristalle aus. Durch weiteres Einengen der Mutterlaugen werden die Komplexe in 90–95 % Ausbeute erhalten. Auf diesem Wege sind die Verbindungen I, II, III, IV, V, VI und XII erhalten worden (Analysen s. Tabelle 3).

Darstellung der dimeren Komplexe des Typs $[Mo(\pi\text{-Allyl})(CO)_2LX]_2$

Di- π -allylbis(acetonitril)di- μ -bromotetracarbonylmolybdän VIII: Die Verbindung II (ca. 1 g) wird in Benzol gelöst und kurze Zeit bei 80° gehalten. Beim Abkühlen kristallisieren aus 20 ml Lösungsmittel 600 mg VIII (70%). Das Molekulargewicht in Nitrobenzol wurde kryoskopisch zu 602 bestimmt (ber. 628). Die Verbindungen VII und IX werden auf dem gleichen Wege erhalten. Die SCN-Verbindung IX entsteht auch beim Erwärmen der festen Verbindung IV im Ölvakuum auf ca. 70°. Nach 10 h sind quantitativ 2 Mol CH_3CN je Mol IX entstanden. (Analysen s. Tabelle 3.)

* Die Zusammensetzung der Verbindungen lautet richtig $L_2Mo(CO)_3X_2$.

Substitutionsreaktionen an monomeren und dimeren Komplexen

Mit 2,2'-Bipyridin. Alle acetonitril-haltigen Verbindungen I–IX reagieren sehr schnell mit Bipyridin. Die Cyclohexenyl-Verbindung V (1 mMol, 395 mg) wird in 20 ml Benzol erhitzt. Bei Zugabe von Bipyridin bilden sich in wenigen Minuten quantitativ (460 mg) rote Kristalle der Verbindung XI. Die in Benzol besser lösliche Ausgangsverbindung II reagiert auch bei Raumtemperatur zu rotem X. Aus der zweikernigen Brom-Verbindung VIII erhält man gleichfalls X in quantitativer Ausbeute.

Mit Pyridin. Ähnlich wie Murdoch³ die zweikernigen Anionen vom Typ XXIV und XXV mit Pyridin spalten konnte, lassen sich die zweikernigen Verbindungen VII–IX in Pyridin-Komplexe wie XII überführen. Die Verbindung XII als Beispiel eines Pyridin-Komplexes lässt sich ausser nach Murdoch also auch aus den Verbindungen II und VIII durch Einwirken von Pyridin in heisser benzolischer Lösung oder nach der oben genannten Methode direkt darstellen. Die Ausbeuten sind in diesen Fällen praktisch quantitativ.

Mit Biacetyl-bis(dimethylhydraxon). Tropft man zur heissen benzolischen Lösung von 530 mg (1.5 mMol) II 0.3 ml (1.7 mMol) Biacetyl-bis(dimethylhydraxon), beginnen alsbald grünlich schillernde Kristalle von XV auszufallen, die aus Benzol umkristallisiert werden (480 mg, 73%).

Mit Tetraphenyldiphosphinoäthan. II (360 mg, 1 mMol) wird in heissem Äthanol gelöst und mit der stöchiometrischen Menge des Diphosphins (400 mg) eine Stunde erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert das orangefarbige XIV praktisch quantitativ aus (660 mg, 98%). Ebenso wird XIII aus I erhalten.

Mit Benzonitril. Zur Aufnahme des NMR-Spektrums von IX wurden 120 mg (0.2 mMol) bei 0° in sehr wenig Benzonitril gelöst. Nach einer Minute begann der zweikernige Benzonitril-Komplex XVI auszukristallisieren. Ein Teil der Kristalle wurde in Benzonitril erwärmt, dabei trat Spaltung zu einem zu IV analogen Benzonitril-Komplex ein, wie spektroskopisch ermittelt wurde.

π -Allyl- μ -oxalatomolybdän-Komplexe

Zur Darstellung dieser Verbindungen erhitzt man zweckmässigerweise Oxal säure-diallylester mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in Alkoholen. Die Reaktionsdauer hängt von der Siedetemperatur des Alkohols ab.

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ (5.3 g, 20 mMol) wird mit 3.4 g Diallyl-oxalat (20 mMol) in 150 ml Äthanol 15 h erhitzt. Nach dem Einengen kristallisiert XVII als hellrote Substanz. Durch Aufarbeiten der Mutterlauge erhält man insgesamt ca. 10 g (88%) der Oxalato-Verbindung. Den analogen Komplex XVIII erhält man in n-Butanol nach einer Reaktionszeit von 4 h in über 90% Ausbeute. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Nitrobenzol ergibt für XVIII den Wert 632 (ber. 622.4).

Substitutionsreaktionen an π -Allyl- μ -oxalato-Komplexen

Mit Acetonitril. Der Komplex XVIII (1 mMol, 622 mg) mit n-Butanol als n-Donatorliganden wird in 15 ml Acetonitril 20 min erhitzt. Beim Abkühlen kristallisieren 520 mg (93%) des Acetonitril-Komplexes XIX in hellroten Plättchen. XIX kann auch aus Diallyl-oxalat und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in Acetonitril/Benzol erhalten werden.

Mit Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Triphenylphosphin und 2,2'-Bipyridin. Die Verbindungen XX und XXI werden durch Reaktion von XVIII in den kalten

Lösungsmitteln Dimethyl-sulfoxid und -formamid als ziemlich schwerlösliche Verbindungen in Ausbeuten über 90% erhalten. Zur Darstellung der Verbindungen XXII und XXIII wird der Butanol-Komplex XVIII in heissem Benzol mit Triphenylphosphin bzw. mit 2,2'-Bipyridin versetzt. Die ziegelroten Verbindungen sind ziemlich schwerlöslich, auch hier übersteigt die Ausbeute 90% ohne Verarbeitung der Mutterlaugen.

TABELLE 3

ANALYSEDATEN DER VERBINDUNGEN I-XXV

Nr.	Gefunden (%)			Berechnet (%)		
	C	H	N	C	H	N
I	34.47	3.64	7.89	34.80	3.57	9.02
II	30.52	3.31	7.36	30.44	3.12	7.89
III	26.85	2.76	6.53	26.87	2.76	6.97
IV	36.33	4.17	12.44	36.04	3.83	12.61
V	36.01	3.87	6.38	36.48	3.83	7.09
VI	41.83	3.48	6.33	41.79	3.51	6.50
VII	31.40	3.03	5.11	31.19	2.99	5.20
VIII	27.17	2.64	4.23	26.77	2.57	4.46
IX	33.40	3.05		32.89	2.76	9.59
X	42.08	3.19	6.71	41.92	3.28	6.52
XI	46.34	3.49	6.41	46.08	3.65	5.97
XII	42.19	3.61	6.59	41.79	3.51	6.50
XIII	57.84	4.71		59.39	4.66	
XIV	55.26	4.43		55.46	4.53	
XV	35.18	5.29	11.81	35.23	5.23	12.64
XVI	44.98	3.02	7.76	44.07	2.84	7.90
XVII	33.96	4.04		33.94	3.92	
XVIII	38.74	4.91		38.60	4.86	
XIX	35.05	3.08	5.13	34.55	2.90	5.04
XX	30.93	3.57		30.49	3.52	
XXI	34.47	3.84	4.39	34.85	3.90	4.52
XXII	57.26	4.10		57.73	4.04	
XXIII	47.82	3.57	7.45	48.87	3.33	7.12
XXIV	46.33	3.91		46.78	3.80	
XXV	39.64	3.28		40.07	3.25	

Reaktion der einkernigen π -Allyl-Komplexe mit Triphenylphosphin

Beim Erhitzen von II mit überschüssigem Triphenylphosphin in heissem Benzol wird nicht wie erwartet, Acetonitril durch Phosphin substituiert. Es fällt wenige Minuten nach Reaktionsbeginn ein gelber Niederschlag aus. Nach dreistündigem Erhitzen isoliert man durch fraktionierte Kristallisation in stark wechselnden Ausbeuten (max. 45% bez. auf eingesetztes II) orangegelbe, würfelige Kristalle (aus Aceton) von XXV, Kation ist hier $(C_6H_5)_3PC_3H_5^+$. Bricht man hingegen die Reaktion nach wenigen Minuten ab, erhält man neben $(C_6H_5)_3PC_3H_5^+ Br^-$ in Ausbeuten bis 90% (bez. auf Mo aus II) ein feinkristallines, hellgelbes Produkt der allgemeinen Zusammensetzung $Mo_2(CO)_4[P(C_6H_5)_3]_{6-n}(CH_3CN)_n$. Diese äusserst reaktive Verbindung zeichnet sich aus durch zwei Metall-Carbonyl-Frequenzen bei 1810

und 1735 cm^{-1} aus. Die analytische Zusammensetzung hängt ab von der Menge eingesetzten Triphenylphosphins.

DANK

Die vorliegende Arbeit wurde durch eine Beihilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, unterstützt. Herrn Prof. Dr. E. WIBERG danken wir für die wohlwollende Förderung unserer Arbeiten.

LITERATUR

- 1 H. TOM DIECK UND H. FRIEDEL, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 173.
- 2 M. COUSINS UND M. L. H. GREEN, *J. Chem. Soc.*, (1963) 889; M. L. H. GREEN UND A. N. STEAR, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 230.
- 3 H. D. MURDOCH, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 119; H. D. MURDOCH UND R. HENZI, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 552.
- 4 C. G. HULL UND M. H. B. STIDDARD, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 519.
- 5 R. HÜTTEL, persönliche Mitteilung.
- 6 H. BOCK UND H. TOM DIECK, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 228.
- 7 H. TOM DIECK UND H. FRIEDEL, Publikation in Vorbereitung.

J. Organometal. Chem., 14 (1968) 375–385