

Journal of Organometallic Chemistry, 113 (1976) 377–386
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

MALEINSÄURE- UND FUMARSÄUREESTER ALS LIGANDEN IN METALLCARBONYL-KOMPLEXEN

II *. GEMISCHTE DICARBONYL- UND TRICARBONYL-KOMPLEXE DES MOLYBDÄNS MIT MALEINSÄURE- UND FUMARSÄUREESTERN UND ZWEIZÄHNIGEN N-LIGANDEN

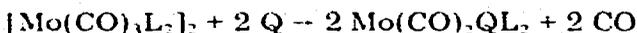
HARTWIG SCHAPER und HELMUT BEHRENS *

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

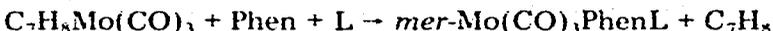
(Eingegangen den 15. Januar 1976)

Summary

The binuclear complexes $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_2]_2$ (L = maleic acid or fumaric acid esters) react with the N-heterocyclics 2,2'-bipyridine (Bipy) or 1,10-phenanthroline (Phen) under elimination of CO giving the mononuclear dicarbonyl compounds $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{QL}_2$ (Q = Bipy, Phen) with *cis*-carbonyl ligands:



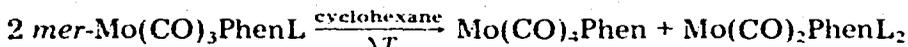
In the reaction of Phen together with fumaric acid esters with $\text{C}_7\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3$, tricarbonyl complexes with a meridional arrangement of the CO ligands are formed:



In the case of the dibutyl fumarate derivative (L = DBFU), isomerization to the facial CO arrangement is effected by a small excess of the ester:



In solution the *mer*- $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PhenL}$ complexes slowly undergo carbonyl disproportionation:

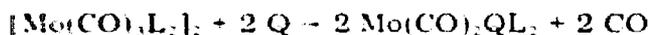


Possible mechanisms for these reactions are discussed.

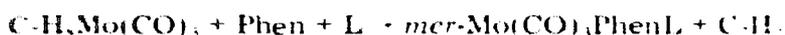
* I. Mitteilung: H. Schaper und H. Behrens, siehe Ref. 28.

Zusammenfassung

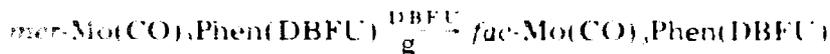
Die zweikernigen Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_2]_2$ (L = Maleinsäure- bzw. Fumarsäureester) setzen sich mit den N-Heterocyclen 2,2'-Bipyridin (Bipy) und 1,10-Phenanthrolin (Phen) unter CO-Abspaltung zu den einkernigen Dicarboxylverbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{QL}_2$ (Q = Bipy, Phen) mit *cis*-ständigen CO-Liganden um:



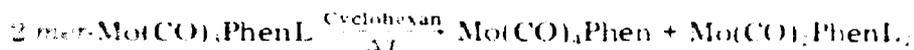
Bei der gleichzeitigen Reaktion von $\text{C}_4\text{H}_6\text{Mo}(\text{CO})_3$, Phen und Fumarsäureestern erhält man Tricarbonylkomplexe mit meridionaler Anordnung der CO-Liganden:



Im Falle des Fumarsäuredibutylesterderivats (L = DBFU) bewirkt schon ein geringer Esterüberschuss Isomerisierung zur facialen CO-Anordnung:



Samtliche Komplexe der Zusammensetzung *mer*- $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PhenL}$ unterliegen in Lösung der langsamen CO-Disproportionierung:



Mögliche Mechanismen für diese Reaktionen werden diskutiert.

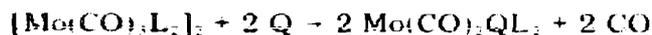
Einleitung

Nachdem in der vorstehenden Arbeit mehrkernige Molybdäntricarbonylkomplexe mit π -koordinierten Maleinsäure- und Fumarsäureestern beschrieben wurden, soll weiterhin über Darstellung und Eigenschaften einkerniger, gemischt substituierter Di- und Tricarbonylkomplexe der Zusammensetzung $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{QL}_2$ und $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$ (Q = Bipy, Phen) berichtet werden.

I. Neue gemischte Molybdändicarbonylkomplexe mit Maleinsäure- und Fumarsäureestern und zweizähligen N-Liganden

(1) Darstellung und Eigenschaften

Die Umsetzung der zweikernigen Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_2]_2$ mit den N-Heterocyclen 2,2'-Bipyridin (Bipy) oder 1,10-Phenanthrolin (Phen) führt zu gelben, diamagnetischen Dicarboxylkomplexen des Typs $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{QL}_2$, von denen in der Literatur bisher nur wenige bekannt sind [1,2].



(Q = Bipy, Phen; L = Maleinsäuredimethylester (DMMA), Maleinsäurediäthylester (DEMA), Maleinsäuredi-n-butylester (DBMA), Fumarsäuredimethylester (DMFU), Fumarsäurediäthylester (DEFU), Fumarsäuredi-n-butylester (DBFU))

Es ist bemerkenswert, dass die Reaktion unter Eliminierung von CO, aber nicht unter Substitution des betreffenden Esters verläuft, zumal Tricarbonylver-

bindungen der Zusammensetzung $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$ in grosser Anzahl dargestellt wurden. Dieses Ergebnis ist ein Hinweis auf die hohe Akzeptorstärke der 1,2-disubstituierten Äthylenderivate mit konjugiertem 6π -Elektronensystem.

Die neuen Dicarbonylverbindungen, die sich nicht unzerstört sublimieren lassen, sind an der Luft stabil und können aus polaren Lösungsmitteln, wie CH_2Cl_2 , THF, etc., umkristallisiert werden. Ihre Löslichkeit in unpolaren Solventien, wie Benzol, steigt mit zunehmender Kettenlänge der Alkylgruppen in den koordinierten Estern (löslich in Benzol bei $\text{Q} = \text{Bipy}$, $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_4\text{H}_9$; $\text{Q} = \text{Phen}$, $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$).

(2) Diskussion der IR-Spektren

Wie Tab. 1 zeigt, weist das IR-Spektrum der Dicarbonyl-Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{QL}_2$ ($\text{Q} = \text{Bipy}$, Phen ; $\text{L} = \text{DMMA}$, DEMA , DBMA , DMFU , DEFU , DBFU) im CO-Valenzschwingungsbereich (vgl. Fig. 1) im Prinzip drei starke Banden auf. Eventuelle Aufspaltungen in den Festkörperspektren, die aber in Lösung nicht beobachtet werden, werden auf Kristalleffekte zurückgeführt. Die beiden Absorptionen bei ca. 1980 und ca. 1910 cm^{-1} entsprechen dabei den

TABELLE 1

IR-SPEKTREN VON $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{QL}_2$ ($\text{Q} = \text{Bipy}$, Phen) IM BEREICH VON 2000 BIS 1500 cm^{-1}

sst, sehr stark. (Sch), Schulter.

	$\text{Mo}(\text{CO})_2\text{BipyL}_2$			$\text{Mo}(\text{CO})_2\text{PhenL}_2$		
	fest/KBr	CH_2Cl_2	Benzol	fest/KBr	CH_2Cl_2	Benzol
L = DMMA	1967 sst	1985 sst		1975 sst	1985 sst	
	1894 sst	1916 sst		1905 sst	1918 sst	
	1715 (Sch)	1700 sst		1700 sst	1700 sst	
	1696 sst			1685 sst		
L = DEMA	1984					
	1969 sst		1983 sst	1980 sst	1984 sst	
	1915 (Sch)			1904 sst		
	1895 sst		1915 sst	1873 (Sch)	1915 sst	
	1700 (Sch)		1700 sst	1702 sst		
L = DBMA	1689 sst			1685 sst	1693 sst	
				1980 sst		1986 sst
				1900 sst		1914 sst
L = DMFU				1693 sst		1700 sst
	1965 sst	1985 sst		1978 sst	1986 sst	
	1890 sst	1920 sst		1900 sst	1918 sst	
	1695 sst	1704 sst		1702 (Sch)	1698 sst	
L = DEFU				1693 sst		
	1986					
	1973 sst		1985 sst	1979 sst	1985 sst	
	1901			1900 sst		
	1891 sst		1915 sst	1875 (Sch)	1918 sst	
L = DBFU	1700 (Sch)			1700 (Sch)		
	1689 sst		1698 sst	1685 sst	1694 sst	
L = DBFU				1983 sst	1987 sst	
				1919 sst	1918 sst	
				1700 sst		
				1690 (Sch)	1695 sst	

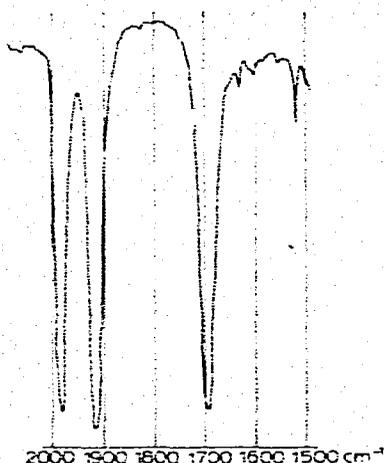


Fig. 1. IR-Spektrum von $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Phen}(\text{DEFU})_2$ im Bereich von 2000 bis 1500 cm^{-1} (Lösung, CH_2Cl_2).

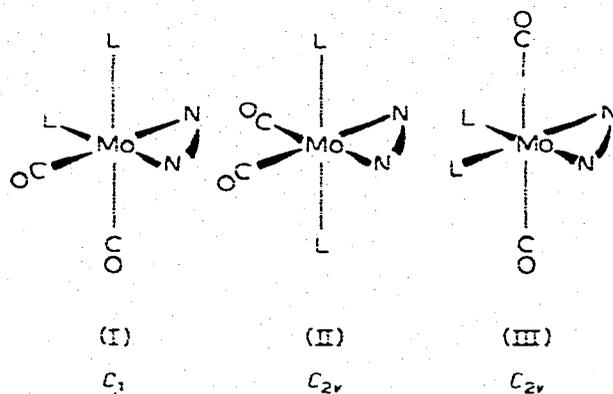


Fig. 2. Strukturmöglichkeiten für $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{QL}_2$ (Q = Bipy, Phen).

Valenzschwingungen von zwei terminalen CO-Gruppen; die Bande bei ca. 1700 cm^{-1} wird den Ketoschwingungen der Estermoleküle zugeordnet. Ferner zeigen die IR-Spektren die bekannten Absorptionen ungesättigter Alkylester, sowie die für die N-Heterocyclen charakteristischen Deformationsbanden (Bipy: ca. 770 cm^{-1} ; Phen: ca. $850, 730\text{ cm}^{-1}$).

Für die Struktur der Dicarbonyl-Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{QL}_2$ kommen grundsätzlich drei Möglichkeiten in Frage (Fig. 2). Von ihnen wird I als unwahrscheinlich angesehen, da beide Estermoleküle *trans*-ständig zu Liganden angeordnet wären, die sich hinsichtlich ihres Akzeptorvermögens erheblich unterscheiden. Dies sollte zu einer unterschiedlichen Verschiebung der Ketogruppenfrequenz führen.

Zwischen den Strukturmöglichkeiten II und III kann mit Hilfe des Intensitätsverhältnisses b^2 der $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden im IR-Spektrum unterschieden werden. Gemäss Gl. 1 hängt das Intensitätsverhältnis der symmetrischen und der antisym-

$$b^2 = \frac{I(\text{sym})}{I(\text{antis})} = \frac{\cos^2\alpha}{\sin^2\alpha} \quad (1)$$

metrischen Schwingung zweier äquivalenten CO-Gruppen vom eingeschlossenen Winkel 2α ab [3].

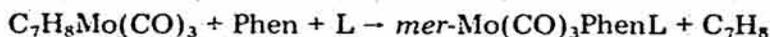
In den gemessenen Spektren treten beide Banden etwa gleich stark auf; damit wird ein CO—Mo—CO-Winkel von annähernd 90° im Sinne von Struktur II wahrscheinlich.

II. Neue gemischte Molybdäntricarbonylkomplexe mit Fumarsäureestern und 1,10-Phenanthrolin

(1) Darstellung und Eigenschaften

Die gleichzeitige Umsetzung von $\text{C}_7\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3$, Phen und Fumarsäuredialkylestern im Molverhältnis 1 : 1 : 1 in Cyclohexan bei Raumtemperatur führt ohne CO-Abspaltung in einer raschen Reaktion zu den Tricarbonylkomplexen *mer*-

Mo(CO)₃phenL (L = DMFU, DEFU, DBFU):



Verbindungen dieses Typs wurden bereits in grosser Zahl durch Umsetzung der Tetracarbonylverbindungen M(CO)₄Q (M = Mo, W; Q = Bipy, Phen) [1,2,4–9] oder durch Spaltung der zweikernigen Komplexe [M(CO)₃Q]₂ [10–16] mit den entsprechenden Liganden dargestellt. Mit Ausnahme der beiden Methanol-Derivate *mer*-Mo(CO)₃Q(CH₃OH) wurden jedoch durchweg Komplexe mit *fac*-Anordnung der CO-Liganden erhalten.

Bei den neuen Verbindungen handelt es sich um luftstabile, diamagnetische Komplexe. Vom Methyl- über das Äthyl- zum Butylesterderivat ist eine Farbaufhellung von violettrot bis goldbraun festzustellen. Die Komplexe sind in Benzol und allen polaren Solventien löslich, in Petroläther unlöslich. Die Butylesterverbindung löst sich mässig auch in Cyclohexan.

In chlorierten Lösungsmitteln und THF tritt jedoch sehr schnelle Zersetzung ein: in Donorsolventien, wie CH₃CN, (C₂H₅)₂O, etc., bilden sich unter Farbvertiefung die bekannten Verbindungen Mo(CO)₃PhenL' (L' = CH₃CN, (C₂H₅)₂O, etc.) [13,14]:



In Benzol (bzw. in Cyclohexan bei erhöhter Temperatur) erfolgt CO-Disproportionierung:



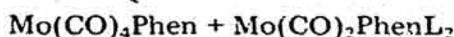
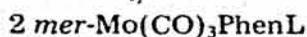
(2) Reaktionsmechanismen

Es ist von Interesse, dass die Bildung von *mer*-Mo(CO)₃PhenL aus C₇H₈Mo(CO)₃, Phen und den Fumarsäureestern (DMFU, DEFU, DBFU) mit derartig hoher Stereospezifität abläuft. Es liegt deshalb die Annahme nahe, dass die Reaktion vorwiegend nach bimolekularen Mechanismen abläuft, zumal in unpolarem Medium gearbeitet wird. Weiterhin kann man davon ausgehen, dass hierbei wohldefinierte Zwischenprodukte, wie z.B. [Mo(CO)₃Phen]₂ [13] auftreten. Dagegen kann die intermediäre Bildung von [Mo(CO)₃L₂]₂ ausgeschlossen werden, da diese Komplexe, wie bereits gezeigt, mit Phen zu den einkernigen Dicarbonylverbindungen Mo(CO)₂PhenL₂ umgesetzt werden. Bemerkenswerterweise lässt sich bei entsprechenden Versuchen mit Maleinsäureestern, die vermutlich infolge sterischer Hinderung nicht quantitativ ablaufen, [Mo(CO)₃Phen]₂ in den Reaktionsprodukten identifizieren.

Das wohl mit Sicherheit auftretende Zwischenprodukt [Mo(CO)₃Phen]₂ reagiert dann mit den Fumarsäure- bzw. Maleinsäureestern entweder zu *mer*-Mo(CO)₃PhenL (B) oder unter CO-Disproportionierung zu Mo(CO)₄Phen und Mo(CO)₂PhenL₂ (B'), je nachdem, an welchem Mo-Atom der zweite Ligandenangriff erfolgt:



(A)



(B)

(B')

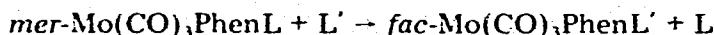
TABELLE 2
 IR-SPEKTREN VON $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}_3$ IM BEREICH VON 2000 BIS 1680 cm^{-1} (FEST/KBr)

st, stark; sst, sehr stark.

	$\text{mer-Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{DMFU})$	$\text{mer-Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{DEFU})$	$\text{mer-Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{DHFU})$	$\text{fac-Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{DBFU})$
1979 sst	1982 sst	1969 sst	1974 sst	
1907 sst	1923 sst 1905 st	1890 st-sst	1898 sst	
1851 sst	1857 sst	1845 st	1862 sst	
1835 sst	1840 st	1828 sst		
1701 st-sst	1695 st-sst	1702 st	1697 st	
1695 st-sst	1688 st-sst	1690 st-sst	1681 st	

Die Disproportionierung (B') verläuft jedoch im Vergleich zur Hauptreaktion (B) sehr langsam.

Betrachtungen an Molekülmodellen ergeben, dass in den Verbindungen *mer*-Mo(CO)₃PhenL starke sterische Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen des Phen in 2- bzw. 3-Stellung und dem Esterliganden auftreten sollten, die in den entsprechenden *fac*-Isomeren wesentlich geringer werden. Tatsächlich tritt bei Anwendung eines Esterüberschusses bzw. bei Anwesenheit anderer Donormoleküle, wie CH₃CN, (C₂H₅)₂O, etc., an den primär gebildeten Produkten Ligandenaustausch ein (vgl. Fig. 3):



Bei Verwendung von Fumarsäuredibutylester (DBFU) als Ligand wird die Isomerisierung zu *fac*-Mo(CO)₃Phen (DBFU) schon dadurch bewirkt, dass die Reaktion von C₇H₅Mo(CO)₃ mit Phen und DBFU im Molverhältnis 1 : 1 : 1 nicht, wie üblich, in Cyclohexan, sondern in Petroläther durchgeführt wird. Dass in Cyclohexan *mer*-Mo(CO)₃Phen(DBFU) und in Petroläther *fac*-Mo(CO)₃Phen(DBFU) entstehen, ist auf die verminderte Löslichkeit von C₇H₅Mo(CO)₃ und Phen in Petroläther zurückzuführen, die bei reduzierter Reaktionsgeschwindigkeit einen momentanen Ligandenüberschuss in Lösung zur Folge hat.

(3) Diskussion der IR-Spektren

Von den Isomeren *mer*-Mo(CO)₃PhenL (L = DMFU, DEFU, DBFU) und *fac*-Mo(CO)₃Phen(DBFU) konnten nur Festkörperspektren, jedoch keine Spektren von Lösungen aufgenommen werden, da die Verbindungen in unpolaren und polaren Solventien der CO-Disproportionierung bzw. dem Ligandenaustausch unterliegen oder sich zersetzen.

Im Bereich der Valenzschwingungen endständiger Carbonylgruppen treten bei allen *mer*-Verbindungen (Punktgruppe C_s) im allgemeinen drei sehr starke Banden auf (vgl. Fig. 4, Tab. 2). Bei einigen Homologen sind die Banden teilweise zu scharfen Dubletts aufgespalten, was auf Kristalleffekte zurückgeführt werden kann.

fac-Mo(CO)₃phen(DBFU) (Punktgruppe C_s) zeigt im ν(C≡O)-Bereich des IR-

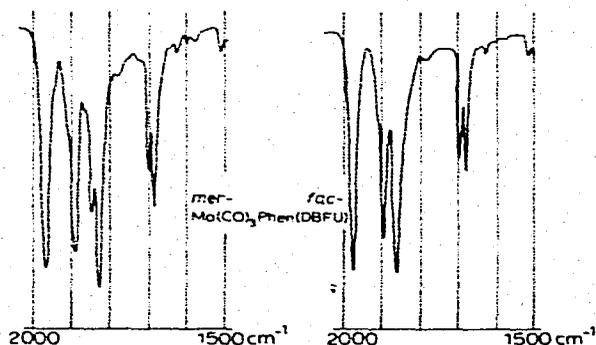
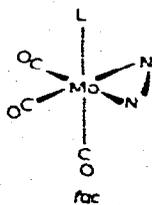
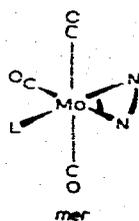


Fig. 3. Strukturmöglichkeiten für Mo(CO)₃PhenL.

Fig. 4. IR-Spektren von *mer*- und *fac*-Mo(CO)₃Phen(DBFU) im Bereich von 2000 bis 1500 cm⁻¹ (fest/KBr).

Spektrums ebenfalls drei sehr starke Banden, von denen die langwelligste gegenüber dem *mer*-Isomeren mit deutlich höherer Lage erscheint.

fac- und *mer*-Mo(CO)₃PhenL sollten sich im Verhältnis der Wechselwirkungskraftkonstanten k_c und k_t unterscheiden. Während im ersten Fall Kopplung jeweils nur über Winkel von ca. 90° erfolgt, liegt im Falle des *mer*-Mo(CO)₃PhenL eine *cis*- und eine, im allgemeinen grössere, *trans*-Wechselwirkung vor.

Die *F*-Matrix nach der Cotton-Kraihanzel-Methode lautet für beide Isomeren gleich:

$$F = \begin{pmatrix} k_1 & \sqrt{2} k_c & 0 \\ \sqrt{2} k_c & k_2 + k_t & 0 \\ 0 & 0 & k_2 - k_t \end{pmatrix} \quad (2)$$

Die Lösungen erhält man nach der durch Bor [17] eingeführten "cos β -Methode" (mit $\cos \beta = 1/3$):

$$k_1 = 1/3 (2y_1 + y_2) \quad (3)$$

$$k_2 = 1/6 (y_1 + 2y_2 + 3y_3) \quad (4)$$

$$k_c = 1/3 (y_1 - y_2) = 1/3 [(y_1 - y_3) - (y_2 - y_3)] \quad (5)$$

$$k_t = 1/6 (y_1 + 2y_2 - 3y_3) = 1/6 [(y_1 - y_3) + 2(y_2 - y_3)] \quad (6)$$

$$y = \frac{4\pi^2 c^2 \nu^2(\text{CO})}{N_L \cdot \mu_{\text{CO}}} = 40.407 \times 10^{-5} \times \nu^2(\text{CO}) \text{ N/m} \quad (7)$$

Wie aus Gl. 5 und Gl. 6 ersichtlich ist, werden k_c und k_t sehr stark durch den Abstand ν_2 und ν_3 bestimmt. Während k_c bei grossem Abstand sinkt, steigt k_t schnell an. Deswegen sind für *fac*-konfigurierte Mo(CO)₃PhenL-Komplexe eng beieinander liegende IR-Banden für die längerwellige symmetrische und die antisymmetrische $\nu(\text{CO})$ zu erwarten, für die *mer*-Isomeren jedoch starke Aufspaltungen [18,19].

Während die relativen Intensitäten der $\nu(\text{CO})$ -Banden von *mer*-Mo(CO)₃PhenL (L = DMFU, DEFU, DBFU) nicht ganz dem Muster entsprechen, das nach dem Modell der oszillierenden Dipole zu fordern wäre [8,20–27], erfüllt *mer*-Mo(CO)₃Phen(DBMA) die Erwartungen (1977 st, 1899 sst, 1855 sst); allerdings ist diese Verbindung durch geringe Anteile von [Mo(CO)₃Phen]₂ verunreinigt.

III. Beschreibung der Versuche

Die beschriebenen Umsetzungen werden unter N₂-Atmosphäre mit N₂-gesättigten und absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Für die Aufnahme der IR-Spektren wurde ein Beckman IR 12 Spektralphotometer verwendet.

(1) Darstellung der einkernigen Dicarboxylkomplexe Mo(CO)₂QL₂ (Q = Bipy; L = DMMA, DEMA, DMFU, DEFU; Q = Phen; L = DMMA, DEMA, DBMA, DMFU, DEFU, DBFU)

Zur Darstellung von Mo(CO)₂QL₂ werden 0.1 mMol [Mo(CO)₃L₂]₂ mit 0.2 mMol Bipy oder Phen in siedendem Cyclohexan ca. 4 Std. im Schlenkrohr erhitzt. Die erhaltenen, in Cyclohexan schwerlöslichen Produkte werden aus

TABELLE 3

ANALYSEN UND MOLEKULARGEWICHTE DER KOMPLEXE $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{QL}_2$

Verbindung	Analysen: gef. (ber.) (%)				Mol.-Gew.: gef. (ber.)
	C	H	N	Mo	
$\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Bipy}(\text{DMMA})_2$ (DMMA = $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$)	47.85 (48.32)	3.86 (4.03)	4.54 (4.70)	15.00 (16.11)	600 (596.42)
$\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Bipy}(\text{DEMA})_2$ (DEMA = $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$)	52.16 (51.53)	4.96 (4.91)	4.16 (4.29)	15.00 (14.72)	652 (652.52)
$\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Bipy}(\text{DMFU})_2$ (DMFU = $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$)	48.17 (48.32)	3.77 (4.03)	4.83 (4.70)	15.85 (16.11)	578 (596.42)
$\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Bipy}(\text{DEFU})_2$ (DEFU = $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$)	51.64 (51.53)	4.93 (4.91)	4.39 (4.29)	14.05 (14.72)	622 (652.52)
$\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Phen}(\text{DMMA})_2$ (DMMA = $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$)	50.04 (50.32)	4.05 (3.87)	4.61 (4.52)	16.05 (15.48)	620 (620.44)
$\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Phen}(\text{DEMA})_2$ (DEMA = $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$)	53.89 (53.25)	4.67 (4.73)	4.44 (4.14)	14.00 (14.20)	676 (676.54)
$\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Phen}(\text{DBMA})_2$ (DBMA = $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$)	57.99 (57.87)	4.18 (6.09)	3.77 (3.55)	12.18 (12.18)	763 (788.76)
$\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Phen}(\text{DMFU})_2$ (DMFU = $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$)	50.43 (50.32)	3.80 (3.87)	4.44 (4.52)	15.40 (15.48)	620 (620.44)
$\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Phen}(\text{DEFU})_2$ (DEFU = $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$)	53.39 (53.25)	4.61 (4.73)	4.21 (4.14)	14.55 (14.20)	676 (676.54)
$\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Phen}(\text{DBFU})_2$ (DBFU = $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$)	57.52 (57.87)	5.49 (6.09)	3.48 (3.55)	12.18 (12.18)	832 (788.76)

CH_2Cl_2 /Petroläther umkristallisiert. Ausbeuten: ca. 70%.

Analysenwerte und Molekulargewichtsbestimmungen (kryosk. in C_6H_6) sind in Tab. 3 angegeben.

(2) Darstellung der einkernigen Tricarbonylkomplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{QL}$ ($Q = \text{Phen}$; $L = \text{DMFU}, \text{DEFU}, \text{DBFU}$)

Zur Darstellung von *mer*- $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PhenL}$ ($L = \text{DMFU}, \text{DEFU}, \text{DBFU}$) werden $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$, Phen und der jeweilige Ester (je 1 mMol) in 20 ml Cyclohexan

TABELLE 4

ANALYSEN UND FARBEN DER KOMPLEXE $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PhenL}$

Verbindung	Analysen: gef. (ber.) (%)				Farbe
	C	H	N	Mo	
<i>mer</i> - $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{DMFU})$ (DMFU = $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$)	49.87 (50.00)	3.16 (3.18)	5.77 (5.56)	20.15 (19.05)	violett
<i>mer</i> - $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{DEFU})$ (DEFU = $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$)	51.95 (51.88)	3.57 (3.76)	5.28 (5.26)	18.50 (18.04)	erdbeerrot
<i>mer</i> - $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{DBFU})$ (DBFU = $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$)	54.40 (55.10)	4.72 (4.76)	5.09 (4.76)	16.54 (16.33)	goldbraun
<i>fac</i> - $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{DBFU})$ (DBFU = $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$)	55.21 (55.10)	4.42 (4.76)	4.87 (4.76)	16.05 (16.33)	goldbraun

bei Raumtemperatur im Schlenkrohr gerührt. Das nach 30 min ausgefallene Produkt wird mit Cyclohexan und Petroläther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Bei der Darstellung von *fac*-Mo(CO)₃Phen(DBFU) wird Petroläther anstelle Cyclohexan als Lösungsmittel gewählt.

Analysen und Farben sind aus Tab. 4 ersichtlich.

Dank

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

Literatur

- 1 L.W. Houk und G.R. Dobson, *J. Chem. Soc.*, (1966) 317.
- 2 L.W. Houk und G.R. Dobson, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 2119.
- 3 A. Reckziegel und M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 341.
- 4 W. Hieber und F. Mühlbauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 221 (1935) 337.
- 5 M.H.B. Stiddard, *J. Chem. Soc.* (1963) 756.
- 6 R.J. Angelici und J.R. Graham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5586.
- 7 J.R. Graham und R.J. Angelici, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5590.
- 8 J. Dalton, I. Paul, J. G. Smith und F.G.A Stone, *J. Chem.*, A. (1968) 1208.
- 9 S.C. Tripathi und S.C. Srivastava, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 193.
- 10 H. Behrens, W. Topf und J. Ellermann, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 349.
- 11 H. Behrens, W. Topf und J. Ellermann, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 369.
- 12 W. Topf, Dissert. Universität Erlangen-Nürnberg 1973.
- 13 H. Behrens, E. Lindner und G. Lehnert, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 439.
- 14 H. Behrens, E. Lindner und G. Lehnert, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 665.
- 15 H. Behrens, G. Lehnert und H. Sauerborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 374 (1970) 310.
- 16 G. Lehnert, Dissert. Universität Erlangen-Nürnberg 1969.
- 17 G. Bor, *Inorg. Chim. Acta*, 1 (1967) 81.
- 18 C.C. Addison, R. Davis und N. Logan, *J. Chem. Soc.*, Dalton, (1974) 2070.
- 19 T. Sawai und R.J. Angelici, *J. Organometal. Chem.*, 80 (1974) 91.
- 20 R. Poüblanc und M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. France*, (1962) 1301.
- 21 R.J. Angelici, F. Basolo und A.J. Poe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2215.
- 22 F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 702.
- 23 R.J. Angelici, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966) 2627.
- 24 R. Dobson und L.W. Houk, *Inorg. Chim. Acta*, 1 (1967) 287.
- 25 C.E. Jones und K.J. Coskran, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 55.
- 26 J.G. Dunn und D.A. Edwards, *J. Organometal. Chem.*, 36 (1972) 153.
- 27 C.D. Garner und B. Hughes, *J. Chem. Soc.*, Dalton (1973) 735.
- 28 H. Schaper und H. Behrens, *J. Organometal. Chem.*, 113 (1976) 361.