

*Journal of Organometallic Chemistry*, 171 (1979) 353—364  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ELEKTRONENREICHE ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE

### V \*. MOLYBDÄN(0)-KOMPLEXE $\alpha,\beta$ -UNGESÄTTIGTER NITRILE UND DIE STRUKTUR VON $\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{PBu}_3)_4(\mu\text{-CH}_2=\text{CHCN})_2$

FRANZ HOHMANN, HEINDIRK TOM DIECK \*\*,

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, 2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

CARL KRÜGER und YI-HUNG TSAY

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 4330 Mülheim/Ruhr (B.R.D.)*

(Eingegangen den 18. Dezember 1978)

#### Summary

Bis(acetonitrile)dicarbonyldiphosphinemolybdenum(0) and a corresponding monoacetonitrile-triphosphine complex react with  $\alpha,\beta$ -unsaturated nitriles to give substitution products. In the case of tributylphosphine complexes a rapid subsequent reaction gives dimers with  $\pi$ -olefin— $\sigma$ -nitrile bridging functions. The crystal and molecular structure of the acrylonitrile complex was determined by X-ray diffraction.

#### Zusammenfassung

Bis(acetonitril)dicarbonyl-bis(phosphin)Molybdän(0) und ein entsprechender Monoacetonitril-tris(phosphin)-Komplex reagieren mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Nitrilen zu Substitutionsprodukten. Bei Tributylphosphinkomplexen erfolgt rasche Weiterreaktion zu Dimeren mit  $\pi$ -Olefin— $\sigma$ -Nitril-Brückenfunktion. Die Kristall- und Molekülstruktur des Acrylnitrilkomplexes wurde röntgenographisch bestimmt.

---

\* IV. Mitteilung s. Lit. 8.

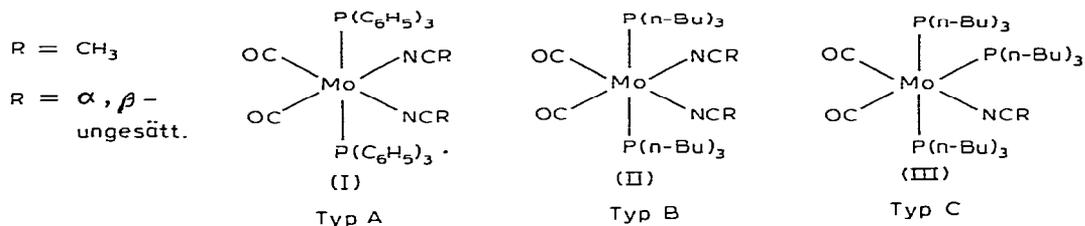
\*\* Korrespondenzautor.

## Einleitung

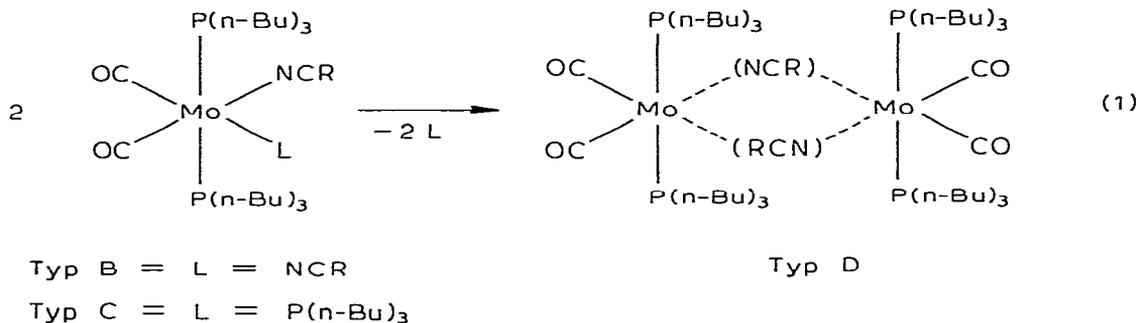
Wir untersuchten die Rückbindungseigenschaften aromatischer Nitrile in elektronenreichen Metallkomplexen [1,2], in denen diese Liganden stets  $\sigma_N$ -koordiniert sind. Acrylnitril und andere  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Nitrile haben prinzipiell mehrere Koordinationsmöglichkeiten als ein- oder zweizählige Liganden, die von Herberhold [3] zusammengefasst worden sind. Uns interessierte die Frage, ob  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Nitrile als Liganden am  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2$ -Rest andere Reaktionen als aromatische Nitrile zeigen.

## Reaktionen $\alpha,\beta$ -ungesättigter Nitrile mit phosphinsubstituierten Molybdädicarbonylen

Durch Reaktion ungesättigter Nitrile mit den Ausgangskomplexen I—III [1,2,4] werden unter milden Bedingungen Substitutionsprodukte IV—XVIII Typ A—C erhalten:



Die neuen Komplexe A (IV—X, s. Tabelle 1) haben je nach den Substituenten R gelbrote bis blaue Farben und zeigen starke Solvatochromie [1,5]. Komplexe A sind in allen Fällen  $\sigma_N$ -koordiniert. Auch aus II und III erhält man zunächst  $\sigma_N$ -koordinierte Nitrilkomplexe vom Typ B und C, was am Auftreten von intensiv roten bis blauen Niederschlägen (CT-Anregung in das Nitril- $\pi^*$ -Niveau) erkannt wird. Bei vielen Zwischenkomplexen B, C setzt aber meist rasch eine Folgereaktion ein, vom Typ B wurde nur der Vertreter mit Cyanostilben XI (s. Tabelle 1) kristallin isoliert. Möglicherweise verhindern sterische Gegebenheiten die Folgereaktion. Die Komplexe B XII—XIV wurden in-situ IR-spektroskopisch charakterisiert. Vom Typ C wurden die Vertreter XV—XVIII kristallin isoliert. Während XVII (Crotonitril) und XVIII (Cyanostilben) unter den Reaktionsbedingungen nicht weiterreagieren, gehen die übrigen, wie Typ B, die Folgereaktion (Gl. 1) in  $\sigma,\pi$ -verbrückte Dimere ein (Typ D).



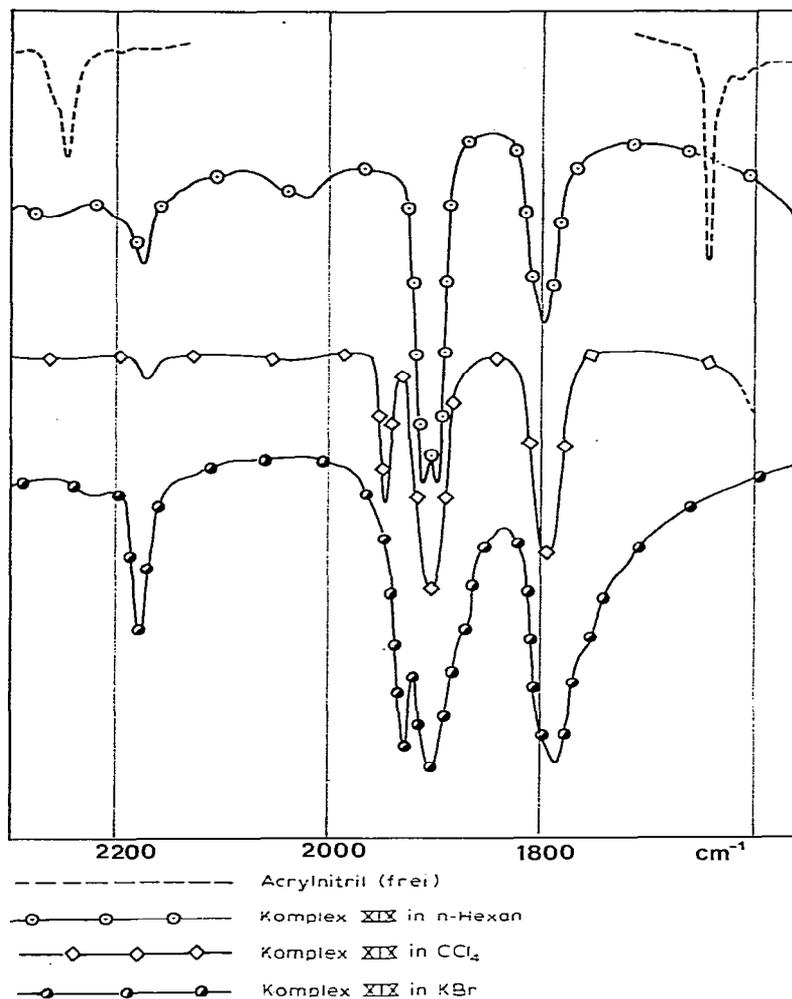


Fig. 1. IR-Spektrum des Acrylnitrilkomplexes XIX in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die orange- bis rostrot gefärbten Verbindungen XIX–XXIII vom Typ D (s. Tabelle 1) werden meist so schnell gebildet, dass deren Vorstufen B oder C nur im Gemisch mit D erhältlich sind. Nur die Reaktion XVI→XX ist sehr langsam. Während I–XVIII sehr luftempfindlich sind, bleiben Kristalle vom dimeren Acrylnitrilkomplex XIX auch nach Wochen an Luft unverändert. Aus A–C werden die *trans* zu CO stehenden Liganden durch 1,4-Diazadiene oder Dipyridyl leicht verdrängt [4], XIX zeigt dagegen auch nach 24 Stunden in Benzol bei 30°C mit Dipy oder DAD \* keine Reaktion.

### IR-Spektren

Die Tabelle 1 enthält charakteristische IR-Daten der Komplexe I–XXIII. Wie schon bei aromatischen Nitrilen beobachtet [2], sind bei Komplexen vom

\* Dipy = 2,2'-Dipyridyl; DAD = N,N'-Dialkyl-1,4-diaza-1,3-dien RN=CHCHNR.

TABELLE 1  
IR-DATEN <sup>a</sup> DER KOMPLEXE I-XXIII

Nr.	Typ	Nitril	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (frei)	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ Kompl.	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ Kompl.	$\nu(\text{C}=\text{C})$ (frei)	$\nu(\text{C}=\text{C})$ Kompl.
I	A	Acetonitril	2252	2265	1807	1740	
II	B	Acetonitril	2252	2249	1788	1712	
III	C	Acetonitril	2252	2245	1811	1741	
IV	A	Acrylnitril	2227	2219	1807	1745	1606
V	A	Methacrylnitril	2227	2218/2207/2197	1814	1751	1622
VI	A	Crotonitril	2224	2212/2200/2193	1823	1753	1620
VII	A	Cinnamonitril	2218	2205/2197/2187	1812	1732	1610
VIII	A	$\beta,\beta$ -Dicyanostyrol	2222	2222/2191/2173/2145	1818	1772	1608
IX	A	1,2-Diphenylacryl- nitril	2218	2193 2177	1813	1751	1624
X	A	Benzoesäurecyanid	2221	2164	1867	1780 (C=O)	1681
XI	B	1,2-Diphenylacryl- nitril	2218	2175 2155	1804	1733	1605
XII	B	Crotonitril	2224	2195	1795	1730	1635
XIII	B	Methacrylnitril	2227	2188	1803	1757	1611
XIV	B	Zimtsäurenitril	2218	2180	1800	1734	1608
XV	C	Acrylnitril	2227	2180	1799	1730	1617
XVI	C	Methacrylnitril	2227	2183	1811	1740	1606
XVII	C	Crotonitril	2224	2183	1811	1743	1622
XVIII	C	1,2-Diphenylacryl- nitril	2218	2149	1814	1748	1610
XIX	D	Acrylnitril	2227	2190	1930/1903	1784	1605
XX	D	Methacrylnitril	2227	2174	1888/1789/1763	1784	1606
XXI	D	Fumaronitril	2218	2186	1933	1825	1622
XXII	D	Zimtsäurenitril	2218	2210	1903	1801	1470>
XXIII	D	Benzoesäurecyanid	2221	2174	1915	1801	1617
						(C=O)	1681
							(C=O) 1452>

<sup>a</sup> IR-Spektren gemessen als KBr-Presslinge.

Typ A—C die Nitrilvalenzfrequenzen  $\nu(\text{CN})$  kleiner als bei den freien Liganden, zeigen deutliche Substituenteneffekte und sind bei A und B infolge  $\pi$ -Rückbindung aufgespalten. Die C=C-Valenzschwingung ist kaum verändert, die olefinische Doppelbindung also nicht an der Koordination beteiligt. Die gegenüber I—III kaum veränderten CO-Frequenzen belegen gleichfalls für A—C  $\sigma_{\text{N}}$ -Koordination.

Auffällig ist bei X (Benzoessäurecyanid) die grosse Aufspaltung der C $\equiv$ N-Valenzschwingung ( $\Delta\nu$  60  $\text{cm}^{-1}$ ) und Verschiebung nach niederen Wellenzahlen. Gegenläufig dazu ist die relativ grosse Verschiebung der CO-Gruppen (siehe Tab. 1, Fig. 1).

Ein völlig anderes Verhalten beobachtet man bei den Komplexen XIX—XXIII. Die C $\equiv$ N-Schwingung ist zwar gegenüber II und III um etwa 70  $\text{cm}^{-1}$  langwellig verschoben, sie zeigt jedoch weder starke Substituentenabhängigkeit noch eine Aufspaltung. Sie liegt für XIX [6] deutlich mit 2190  $\text{cm}^{-1}$  tiefer als in dem analogen Fe(CO) $_3$ -Komplex (2218  $\text{cm}^{-1}$ ), allerdings bei weitem nicht so tief, dass man eine  $\pi$ -Bindung des Nitrils daraus herleiten könnte [7]. Die C=C-Valenzschwingung ist nicht genau zuzuordnen, da sie in den Bereich der CH $_2$ /CH $_3$ -Deformationsschwingungen des Tributylphosphins fällt. Sie liegt jedoch tiefer als 1470  $\text{cm}^{-1}$ , d.h. der Vinylrest ist  $\pi$ -koordiniert. Die CO-Valenzschwingung des Benzoessäurecyanids in XXIII ist ebenfalls bis in diesen Bereich verschoben. Dagegen ist die C $\equiv$ N-Valenzschwingung gegenüber dem  $\sigma$ -koordinierten Komplex X deutlich nach höheren Energien gewandert.

Die Schwingungen der Metall-CO-Gruppen sind um etwa 100  $\text{cm}^{-1}$  gegenüber II und III kurzweilig verschoben. Durch die Änderung des Koordinationstyps wird die elektronische Belastung des Metalls und der CO-Gruppen erheblich gemildert. Die CO-Schwingungen finden sich im Bereich, in dem auch Dien- und Mono-heterodien-phosphinmolybdändicarbonyle absorbieren [8].

Bei XIX erscheint je nach Lösungsmittel neben der hochfrequenten CO-Schwingung eine weitere Bande, die möglicherweise durch die Dissoziation des Dimeren unter Ausbildung eines  $\pi, \pi$ -koordinierten Acrylnitrils hervorgerufen wird. Nach  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen müsste die Dimer—Monomer-Reaktion allerdings rasch verlaufen.

Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol zeigen stets zu kleine Werte (bez. auf das Dimere), im Massenspektrum wird das Ion des Monomeren als höchster Peak beobachtet.

Die besonderen Eigenschaften des Komplexstyps D wurden am Beispiel Acrylnitril strukturell untersucht.

### Kristall- und Molekülstruktur von XIX

Die Kristallstruktur des Dimeren XIX (Kristalldaten s. Tabelle 2) zeichnet sich durch kristallographisch bedingte Symmetrie  $C_2(\bar{1})$  aus, wobei zwei nahezu identische, jedoch voneinander unabhängige Moleküle um ein Symmetriezentrum angeordnet sind. Der wesentliche Teil eines Gesamtmoleküles ist mit gemittelten Abständen in Fig. 2 wiedergegeben; Fig. 3 zeigt die jeweiligen Teilmoleküle. Atomparameter und Temperaturfaktoren sind in den Tabellen 3 und 4 aufgeführt; intermolekular vergleichbare Abstände und Winkel geben Tabellen 5 und 6 wieder. Die Genauigkeit der vorliegenden Analyse wird durch

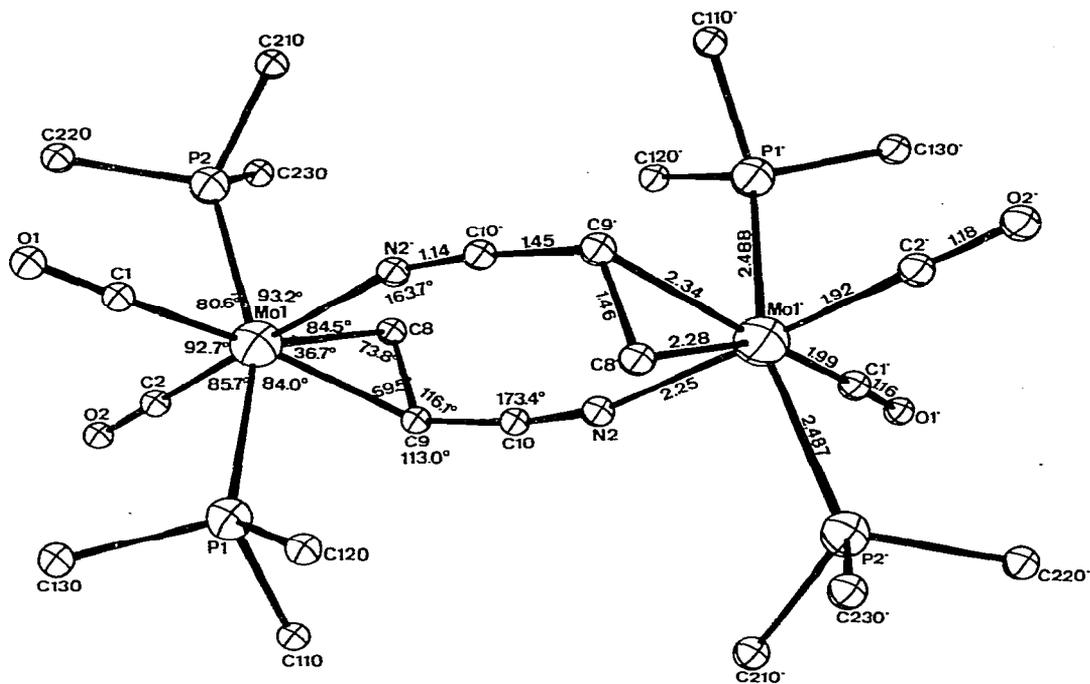


Fig. 2. Molekülstruktur eines Gesamtmoleküls XIX mit gemittelten Winkeln und Abständen.

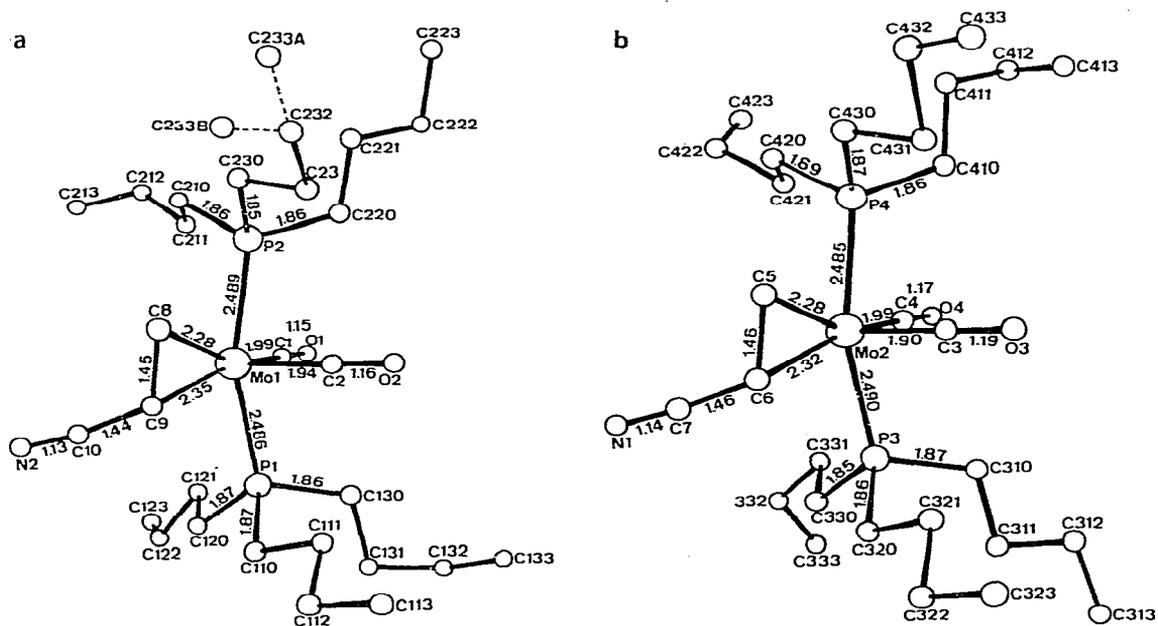


Fig. 3. Bindungslängen und -winkel in den unabhängigen Teilmolekülen I (a) und II (b).

TABELLE 2

## KRISTALLDATEN VON XIX

 $C_{58}H_{114}Mo_2N_2O_4P_4$ , Mol.-Masse 1219.34

 $a$  12.959(3) Å,  $b$  13.226(2) Å,  $c$  22.725(3) Å

 $\alpha = 100.66(2)$ ,  $\beta = 99.21(2)$ ,  $\gamma = 111.24(2)$ 
 $d_{\text{ber}}$  1.172 g cm<sup>-3</sup>
 $Z = 2$ 
 $V = 3456.26 \text{ \AA}^3$ 
Raumgruppe  $P\bar{1}$ 

Nonius Diffraktometer CAD-4

 $\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$  0.71069 Å, Graphit-Monochromator
8555 Reflexe davon 2236 unbeobachtet ( $I/\sigma(I) \leq 2.0$ )

 $R = 0.0639$ ,  $R_w = 0.0843$ 

Lösung mit direkten Methoden, Block-Diagonal-Least-Squares Verfeinerung

TABELLE 3

## ATOMKOORDINATEN MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Molekül 1				Molekül 2			
Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Mo(1)	10089(1)	1623(1)	1095(1)	Mo(2)	8112(1)	3759(1)	3904(1)
P(1)	8038(1)	1061(1)	603(1)	P(3)	8843(2)	5529(1)	3575(1)
P(2)	11875(1)	2224(1)	1915(1)	P(4)	7330(2)	1724(2)	3858(1)
O(1)	9036(4)	596(5)	2113(2)	O(3)	5718(5)	3440(6)	3205(3)
O(2)	10111(5)	3955(4)	1645(2)	O(4)	8737(6)	2848(5)	2677(2)
N(2)	9894(4)	42(4)	-668(2)	N(1)	10165(5)	5957(5)	5538(2)
C(1)	9416(5)	986(6)	1743(3)	C(3)	6642(6)	3560(7)	3472(3)
C(2)	10089(6)	3076(6)	1435(3)	C(4)	8490(7)	3168(7)	3129(3)
C(8)	11445(6)	2298(6)	574(3)	C(5)	7573(7)	3760(7)	4809(3)
C(9)	10356(6)	1894(6)	128(3)	C(6)	8131(6)	4937(7)	4804(3)
C(10)	10037(6)	860(6)	-337(3)	C(7)	9275(6)	5556(6)	5213(3)
C(110)	7684(7)	1705(7)	-22(3)	C(310)	8334(8)	5320(8)	2728(4)
C(111)	8067(9)	2973(8)	206(4)	C(311)	8730(10)	6434(10)	2512(5)
C(112)	7865(12)	3452(10)	-361(6)	C(312)	8369(11)	6066(12)	1777(6)
C(113)	8179(16)	4665(13)	-171(8)	C(313)	8664(14)	7138(14)	1522(8)
C(120)	7115(6)	-436(7)	178(3)	C(320)	8467(8)	6697(8)	3922(5)
C(121)	7054(7)	-1262(7)	597(4)	C(321)	7164(10)	6365(9)	3794(5)
C(122)	6091(12)	-2421(10)	172(7)	C(322)	6952(11)	7424(11)	4105(6)
C(123)	5949(20)	-3142(15)	379(8)	C(323)	5697(12)	7166(13)	3966(7)
C(130)	7259(6)	1415(7)	1175(3)	C(330)	10398(7)	6337(7)	3713(4)
C(131)	5931(6)	1048(9)	905(4)	C(331)	10994(8)	5614(9)	3396(5)
C(132)	5402(8)	1445(10)	1412(5)	C(332)	12314(11)	6396(15)	3494(7)
C(133)	5845(10)	2674(12)	1617(6)	C(333)	12550(15)	7007(15)	3085(8)
C(210)	12434(7)	1127(7)	1964(4)	C(410)	6711(9)	762(7)	3067(4)
C(211)	11625(9)	115(8)	2164(5)	C(411)	6214(14)	-498(9)	3067(5)
C(212)	12131(15)	-757(13)	2304(7)	C(412)	6175(13)	-1283(11)	2313(7)
C(213)	12151(18)	-1365(16)	1760(8)	C(413)	5185(18)	-1246(13)	2165(11)
C(220)	11755(6)	2754(7)	2708(3)	C(420)	8389(11)	1200(9)	4214(5)
C(221)	12856(6)	3151(8)	3233(3)	C(421)	9276(11)	1229(10)	3837(5)
C(222)	12708(7)	3578(8)	3850(3)	C(422)	10122(20)	762(16)	4220(9)
C(223)	13821(8)	3990(9)	4359(4)	C(423)	10182(21)	-20(18)	3865(11)
C(230)	13204(6)	3338(6)	1869(4)	C(430)	6193(10)	1144(9)	4263(5)
C(231)	13098(8)	4482(7)	1927(4)	C(431)	5067(10)	1262(12)	3982(6)
C(232)	14228(13)	5379(12)	1803(9)	C(432)	4147(16)	441(22)	4359(9)
C(233A)	15269(20)	5567(23)	2028(15)	C(433)	3235(19)	352(23)	4182(10)
C(233B)	14609(24)	5218(23)	1373(13)				

TABELLE 4  
 TEMPERATURFAKTOREN DER ATOME (Molekül 1)

Molekül 1										Molekül 2									
Atom	$U_{1,1}$	$U_{2,2}$	$U_{3,3}$	$U_{1,2}$	$U_{1,3}$	$U_{2,3}$	Atom	$U_{1,1}$	$U_{2,2}$	$U_{3,3}$	$U_{1,2}$	$U_{1,3}$	$U_{2,3}$						
Mo(1)	38	56	45	18	5	5	Mo(2)	52	61	48	20	3	8						
P(1)	45	76	51	28	3	6	P(3)	71	67	70	24	0	17						
P(2)	38	64	59	19	4	5	P(4)	90	65	69	16	4	18						
O(1)	64	110	75	25	21	35	O(3)	71	131	95	36	4	20						
O(2)	99	76	92	47	9	-0	O(4)	137	104	82	52	40	17						
N(2)	51	59	44	19	8	8	N(1)	64	67	59	29	10	7						
C(1)	35	81	52	12	-1	6	C(3)	53	84	71	26	3	18						
C(2)	63	68	55	28	6	2	C(4)	77	69	67	26	8	16						
C(8)	51	71	56	11	10	13	C(5)	68	101	63	24	22	5						
C(9)	70	61	59	19	28	22	C(6)	63	93	46	32	7	-0						
C(10)	52	64	46	22	8	16	C(7)	62	64	66	33	12	4						
C(110)	83	108	64	54	6	35	C(310)	98	92	79	21	-2	42						
C(111)	118	99	88	65	10	39	C(311)	140	139	108	32	1	75						
C(112)	172	120	175	64	12	61	C(312)	140	193	138	45	18	107						
C(113)	244	167	240	96	-9	97	V(313)	177	201	252	40	28	152						
C(120)	52	80	70	16	-10	-13	C(320)	102	77	125	51	4	8						
C(121)	69	59	126	4	21	13	C(321)	139	130	126	98	19	25						
C(122)	172	102	199	29	38	72	C(322)	153	148	166	97	45	38						
C(123)	342	159	215	41	47	22	C(323)	160	187	204	112	61	59						
C(130)	49	120	53	43	11	15	C(330)	69	79	117	8	2	30						
C(131)	44	160	81	50	10	-2	C(331)	68	144	126	25	39	38						
C(132)	60	163	110	51	20	2	C(332)	109	295	170	32	20	136						
C(133)	101	212	154	86	10	-29	C(333)	199	213	228	12	48	130						
C(210)	65	94	105	51	4	20	C(410)	131	52	73	5	-2	-0						
C(211)	110	78	146	44	10	42	C(411)	257	57	120	3	7	-1						
C(212)	225	157	197	114	-7	20	C(412)	173	113	199	-9	-1	20						
C(213)	280	224	186	158	48	50	C(413)	249	117	393	50	50	5						
C(220)	48	96	54	29	-5	-2	C(420)	156	104	106	60	-20	33						
C(221)	51	117	62	33	-9	-5	C(421)	140	150	134	105	-6	18						
C(222)	74	131	49	45	-4	-8	C(422)	324	206	267	188	1	-6						
C(223)	96	128	62	39	-13	-7	C(423)	346	229	348	203	61	48						
C(230)	40	62	98	6	14	12	C(430)	128	110	117	1	44	45						
C(231)	74	71	128	9	32	20	C(431)	96	210	137	4	39	49						
C(232)	143	105	360	29	99	39	C(432)	184	455	211	112	90	123						
C(233A)	78	152	257	41	-26	39	C(433)	187	480	238	120	82	102						
C(233B)	163	154	174	72	76	67													

TABELLE 5  
BINDUNGSABSTÄNDE IN XIX (in Å)

	Molekül 1	Molekül 2
Mo—P(1)	2.486(2)	2.490(3)
Mo—P(2)	2.489(2)	2.485(3)
Mo—C(1)	1.994(8)	1.999(9)
Mo—C(2)	1.935(8)	1.899(9)
Mo—C(8)	2.283(8)	2.277(9)
Mo—C(9)	2.351(8)	2.323(8)
Mo—N	2.247(6)	2.245(7)
P(1)—C(11)	1.867(10)	1.865(10)
P(1)—C(12)	1.869(10)	1.862(11)
P(1)—C(13)	1.863(8)	1.848(11)
P(2)—C(21)	1.855(10)	1.856(10)
P(2)—C(22)	1.863(8)	1.887(14)
P(2)—C(23)	1.851(9)	1.867(13)
C(1)—O(1)	1.150(10)	1.174(11)
C(2)—O(2)	1.161(11)	1.191(11)
N—C(7)	1.139(11)	1.132(10)
C(5)—C(6)	1.463(14)	1.450(12)
C(6)—C(7)	1.460(14)	1.441(11)

Fehlordnung im Bereich einer n-Butylgruppe (s. Fig. 3a) beeinträchtigt. Wie Fig. 2 zeigt, wird die oktaedrische Koordinationsgeometrie des Molybdäns durch Ausbildung eines gespannten Ringsystems beträchtlich verzerrt. Hierbei sind zwei Acrylnitrilmoleküle jeweils mit ihrer Kohlenstoff- $\pi$ -Bindung wie auch dem freien Elektronenpaar der Nitrilgruppe verbrückend [9] am Übergangsmetall gebunden. Beide Phosphine sind axial zur so definierten äquatorialen Ebene angeordnet, wobei der P—Mo—P-Winkel zu  $160^\circ$  bestimmt wird. Der mittlere P—Mo-Abstand beträgt 2.487(2) Å und entspricht damit bekannten Werten. Die olefinische Doppelbindung des Acrylnitrils ist durch Koordination, wie zu erwarten [10], auf 1.46 Å aufgeweitet, wobei das  $\pi$ -System nahezu senkrecht zur Koordinationsebene steht. Bemerkenswert erscheint, dass sich der C—N-

TABELLE 6  
BINDUNGSWINKEL IN XIX ( $^\circ$ )

	Molekül 1	Molekül 2
C(1)—Mo—C(2)	92.5(3)	92.8(4)
C(2)—Mo—P(1)	85.3(3)	86.0(3)
P(1)—Mo—C(9)	84.0(2)	84.0(2)
C(9)—Mo—C(8)	36.4(3)	37.1(4)
C(8)—Mo—N	83.6(3)	85.4(3)
N—Mo—P(2)	94.2(2)	92.1(2)
P(2)—Mo—C(1)	80.7(2)	81.0(3)
P(1)—Mo—P(2)	159.9(1)	160.5(1)
Mo—C(9)—C(8)	69.2(5)	69.8(5)
C(8)—C(9)—C(10)	116.8(7)	115.4(8)
N—C(10)—C(9)	172.3(8)	174.4(9)
Mo—N—C(10)	164.0(6)	163.4(7)
Mo—C(1)—O(1)	178.2(7)	178.2(8)
Mo—C(2)—O(2)	178.7(7)	179.4(8)
C(9)—C(8)—Mo	74.3(5)	73.2(5)
C(10)—C(9)—Mo	113.4(5)	112.6(6)

Abstand der koordinativ über das freie Elektronenpaar gebundenen Nitrilgruppe trotz der erheblichen Rückbindung in das CN-System nicht signifikant vom bekannten Wert der unkomplexierten Gruppe (1.158–1.20 Å) unterscheidet [11]. Ähnliche Beobachtungen sind für den N–N-Abstand in "end-on" an Übergangsmetalle gebundenem molekularem Stickstoff gemacht worden [11]. Das C–C–N-System weicht, als Folge der Ringbildung, nur unwesentlich von der Linearität ab ( $173.4^\circ$ ). Der Diederwinkel zwischen den Ebenen MoC(5)C(6) sowie C(5)C(6)C(7) beträgt  $106.3^\circ$ . Dieser Winkel ist exakt  $90^\circ$  bei planarer Olefin-Geometrie und ist für tetraedrische Geometrie mit  $112.6^\circ$  zu erwarten.

## Diskussion

Im Falle wenig sperriger Phosphine wie Tri-*n*-butylphosphin weicht das Metall dem erheblichen Elektronendruck durch vier Donorliganden, dokumentiert durch die CN- und CO-Frequenzen von I–XVIII, gern aus. Anstelle eines starken Donors wird die olefinische Doppelbindung oder, wie vermutlich in XXIII, die CO-Doppelbindung, als Ligand bevorzugt. Die Redoxstabilität der Komplexe D sowie deren erschwerte nukleophile Substituierbarkeit bezeugen dies auch chemisch.

Offen bleibt weiterhin die Frage, ob XIX oder ähnliche Verbindungen unter Brückenöffnung in Lösung teilweise zu dissoziieren vermögen.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von XIX findet man für das Acrylnitril (in Klammern Werte für freies Nitril) folgende Signale CH<sub>2</sub> 43.5 (137.5) CH 22.7 (108.0) CN 133.8 (117.5)  $\sigma$ -koordinierte Nitrile zeigen gegenüber den freien Liganden wesentlich kleinere Verschiebungen nach niederem Feld (z.B. Benzonnitril  $\Delta\delta$   $-7.7$  ppm).

Die beiden CO-Gruppen zeigen zwei deutlich verschiedene Signale bei 238.2 ppm ( $J(\text{PC})$  19.1 Hz) und 227.8 ppm ( $J(\text{PC})$  10.3 Hz). Das Signal bei niederem Feld ist der *trans* zur Doppelbindung stehenden CO-Gruppe zuzuordnen (Butadien-Mo(CO)<sub>2</sub>(PBU<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 237.6 ppm), das andere der *trans* zum Nitrilstickstoff stehenden CO-Gruppe (Benzonnitril-Mo(CO)<sub>2</sub>(PBU<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 228.5 ppm). Damit kann eine Dissoziation höchstens unter Erhalt der Stereochemie erfolgen, indem die Nitrilgruppe von einem Metall gelöst und  $\pi$ -koordiniert an das Metall gebunden wird, an welchem die olefinische Doppelbindung steht.

Die erhebliche Rückbindung in das C=C- und das CN-System, wie sie aus der Strukturanalyse und den IR-Spektren deutlich wird sowie die Möglichkeit, dissoziativ freie Koordinationsstellen zu schaffen, liess katalytische Aktivität von XIX zur Oligomerisierung von Acrylnitril erwarten. Reaktionen von XIX in reinem Acrylnitril oder unter Zusatz von Hexan, Toluol, Acetonitril ergaben bei  $50$ – $80^\circ$  Dimere oder Polymere, doch waren die Ergebnisse nicht leicht zu reproduzieren bzw. von der Wirkung freien Phosphins zu trennen. Tests mit einem XIX-analogen Triphenylphosphinkomplex werden fortgesetzt.

## Experimenteller Teil

Die Synthesen für Komplexe I–XVIII wurden von uns bereits früher beschrieben [2], für einige Verbindungen sind im folgenden die mikroanalytischen Daten nachgetragen:

TABELLE 7

## ANALYSENDATEN DER KOMPLEXE XIX—XXIII

Nr.	Formel	(Gef. (Ber.) (%))			
		C	H	N	P
XIX	C <sub>58</sub> H <sub>114</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (1219.3)	56.7 (67.1)	9.5 (9.4)	2.2 (2.3)	10.2 (10.2)
XX	C <sub>60</sub> H <sub>118</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (1247.4)	57.9 (57.8)	9.1 (9.5)	2.6 (2.2)	— (9.9)
XXI	C <sub>60</sub> H <sub>112</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (1241.4)	56.9 (58.1)	9.0 (9.1)	2.3 (2.3)	— (10.0)
XXII	C <sub>70</sub> H <sub>122</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (1371.6)	61.5 (61.3)	8.8 (9.0)	1.9 (2.0)	8.9 (9.1)
XXIII	C <sub>68</sub> H <sub>118</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>4</sub> (1375.5)	59.5 (59.4)	9.0 (8.7)	1.9 (2.0)	— (9.0)

Dicarbonyl-bis( $\beta,\beta$ -dicyanostyrol)-bis(triphenylphosphin)molybdän(0) VIII: Türkisfarbene Kristalle mit Schmp. 142°C. Analyse: Gef.: C, 70.5; H, 4.3; N, 5.6; P, 6.3. C<sub>58</sub>H<sub>42</sub>MoN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub> ber.: C, 70.7; H, 4.3; N, 5.7; P, 6.3%.

Dicarbonyl-bis(1,2-diphenylacrylnitril)-bis(triphenylphosphin)molybdän(0) IX: Blaue Kristalle mit Schmp. 111°C. Analyse: Gef.: C, 75.1; H, 4.8; N, 2.5. C<sub>68</sub>H<sub>52</sub>MoN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ber.: C, 75.1; H, 4.8; N, 2.6%.

Dicarbonyl-bis(1,2-diphenylacrylnitril)-bis(tributylphosphin)molybdän(0) XI: Blaue Kristalle mit Schmp. 82°C. Analyse: Gef.: C, 69.7; H, 8.0; N, 2.8. C<sub>56</sub>H<sub>76</sub>MoN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ber.: C, 69.6; H, 7.9; N, 2.9%.

Dicarbonyl-1,2-diphenylacrylnitril-tris(tributylphosphin)-molybdän(0) XVIII: Blaue Kristalle mit Schmp. 60°C. Analyse: Gef.: C, 65.7; H, 9.4; N, 1.6. C<sub>53</sub>H<sub>92</sub>MoN<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>2</sub> ber.: C, 66.0; H, 9.6; N, 1.5%.

*Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Dimeren XIX—XXIII.* Man setzt II mit dem entsprechenden Nitril im Verhältnis 1/2, bzw. III im Verhältnis 1/1 bei Raumtemperatur in Methanol um. Nachdem die intensive Farbe des Primärkomplexes verschwunden ist und die orangeroten bis braunen Komplexe vom Typ D entstanden sind, wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. XIX wird z.B. aus siedendem Methanol umkristallisiert, dem langsam bis zur völligen Auflösung des Komplexes in der Hitze Benzol zugetropft wird. XIX kristallisiert dann beim langsamen Abkühlen auf dem Wasserbad in derben, kleinen Kristallen, von denen einer für die Röntgenstrukturanalyse verwendet wurde. Die analytischen Daten der Verbindungen XIX—XXIII sind in der Tabelle 7 wiedergegeben.

## Dank

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch eine Sachbeihilfe unterstützt. Unser Dank gilt besonders auch der HOECHST AG für die Durchführung der mikroanalytischen Bestimmungen sowie der BASF AG für die Bereitstellung von Molybdäncarbonyl.

**Literatur**

- 1 F. Hohmann und H. tom Dieck, *J. Organometal. Chem.*, **122** (1967) 197.
- 2 F. Hohmann und H. tom Dieck, *J. Organometal. Chem.*, **85** (1975) 47.
- 3 M. Herberhold, *Metal  $\pi$ -Complexes with Mono-Olefinic Ligands, Part I*, Elsevier, Amsterdam, 1972.
- 4 H. Friedel, I.W. Renk und H. tom Dieck, *J. Organometal. Chem.*, **26** (1971) 247.
- 5 H. tom Dieck und I.W. Renk, *Chem. Ber.*, **104** (1971) 110; **105** (1972) 1403.
- 6 H. Schubert und R.K. Sheline, *Inorg. Chem.*, **5** (1966) 1071.
- 7 K. Krogmann und R. Mattes, *Angew. Chem.*, **78** (1966) 1064; *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.*, **5** (1966) 1046; H. Bock und H. tom Dieck, *Chem. Ber.*, **99** (1966) 213; M.H. Chisholm, F.A. Cotton, M.W. Extine und L.A. Rankel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 807.
- 8 F. Hohmann, H. tom Dieck, Th. Mack und D. Leibfritz, *J. Organometal. Chem.*, **132** (1977) 255.
- 9 M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, **80** (1968) 239; *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.*, **7** (1968) 222.
- 10 L.J. Guggenberger, *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 499.
- 11 A.R. Luxmoore und M.R. Truter, *Acta Cryst.*, **15** (1962) 1117.
- 12 P.W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *J. Organometal. Chem.*, **33** (1971) 109.