

KOMPLEXKATALYSE

XVI *. ÜBER DIE REAKTION VON TRICHLORO-MONONITROSYL-MOLYBDÄN(II)- UND DICHLORO-DINITROSYL-MOLYBDÄN(0)-VERBINDUNGEN MIT EtAlCl_2 . NACHWEIS EINES $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -KOMPLEXFRAGMENTES IN DEN KATALYSATORLÖSUNGEN FÜR DIE OLEFINMETATHESE

KARL SEYFERTH und RUDOLF TAUBE*

Technische Hochschule "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg, Sektion Chemie, DDR-4200 Merseburg (D.D.R.)

(Eingegangen den 30. August 1983)

Summary

The formation of an unstable $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -containing complex in the reaction of trichloronitrosylmolybdenum(II) or dichlorodinitrosylmolybdenum(0) complexes $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2$ or $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$ with EtAlCl_2 has been proved by trapping experiments with CO , $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$, and $\text{Et}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}-\text{S}(\text{S})\text{CNEt}_2$. The complex fragment detected is formed from $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2$ by a two-step reduction and obviously represents an essential intermediate for the formation of the catalytically active complex in these highly active, homogeneous metathesis catalysts.

Zusammenfassung

Durch Abfangversuche mit CO , $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ und $\text{Et}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}-\text{S}(\text{S})\text{CNEt}_2$ konnte bei der Reaktion des Trichloro-mononitrosyl-molybdän(II)- und Dichloro-dinitrosyl-molybdän(0)-Komplexes $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2$ und $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$ mit EtAlCl_2 die Bildung eines instabilen $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -haltigen Komplexes nachgewiesen werden. Dieses Komplexfragment entsteht aus $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2$ durch zweistufige Reduktion und stellt offensichtlich ein wesentliches Zwischenprodukt für die Bildung des katalytisch aktiven Komplexes in diesen hochaktiven, homogenen Metathesekatalysatoren dar.

* XV. Mitteilung vgl. Ref. 24.

Einführung

Zu den am längsten bekannten homogenen Metathesekatalysatoren gehört die 1968 von Zuech entdeckte Kombination $\text{Mo}^0\text{Cl}_2(\text{NO})_2\text{L}_2/\text{EtAlCl}_2$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ u. a.) [1]. Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass die entsprechenden Mononitrosyl-molybdän(II)-Komplexe $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})\text{L}_2$ ($\text{L} =$ einzähniger O- oder N-Donorligand) unter den gleichen Bedingungen noch wesentlich aktiver sind und sich im Gegensatz zu den Dinitrosylverbindungen sehr schnell und vollständig mit dem EtAlCl_2 -Kokatalysator umsetzen [2,3]. Durch Abfangversuche mit Kohlenmonoxid wurde IR-spektroskopisch nachgewiesen, dass beide Typen von Nitrosylkomplexen mit EtAlCl_2 auf unterschiedlichen Wegen zu einem weitgehend identischen Produkt reagieren [4,5]. Dabei verbleibt zunächst ein NO-Ligand in Form eines Nitrosyl-molybdän(0)-Komplexes am Übergangsmetall. Über den präparativen Nachweis dieses NO-haltigen Zwischenproduktes im Katalysatorsystem $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})/\text{EtAlCl}_2$ durch Abfangreaktion mit CO und nachfolgende Umsetzung mit Triphenylphosphin zu *trans*- $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ haben wir kürzlich berichtet [5,6]. Im Folgenden werden die Identifizierung des genannten CO-haltigen Abfangproduktes und weitere Möglichkeiten zur Bildung und Stabilisierung des Nitrosyl-molybdän(0)-Komplexfragmentes in Katalysatorsystemen vom Typ $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})\text{L}_2/\text{EtAlCl}_2$ und $\text{Mo}^0\text{Cl}_2(\text{NO})_2\text{L}_2/\text{EtAlCl}_2$ beschrieben.

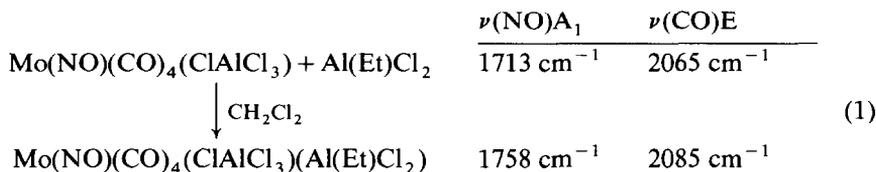
Ergebnisse

1. Nachweis eines $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Komplexes in den Systemen $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})\text{L}_2/\text{EtAlCl}_2$ und $\text{Mo}^0\text{Cl}_2(\text{NO})_2\text{L}_2/\text{EtAlCl}_2$ durch Abfangreaktion mit CO

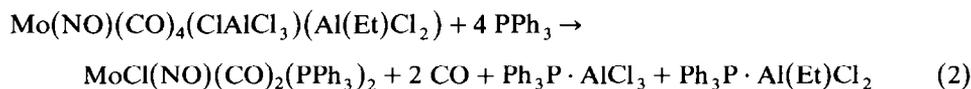
Sowohl $\text{MoCl}_3(\text{NO})\text{L}_2$ - ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, OPPh_3) als auch $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2\text{L}_2$ -Komplexe ($\text{L} = \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, OPPh_3 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, PPh_3) reagieren in Benzol (oder Methylenchlorid) mit EtAlCl_2 (Molverhältnis $\text{Mo}/\text{Al} = 1/4$ –10) zunächst unter Komplexbildung, was durch eine geringfügige Bandenverschiebung für die $\nu(\text{NO})$ -Streckschwingungen im IR-Spektrum der Lösungen angezeigt wird. Anschliessend verlieren die NO-Absorptionen an Intensität und sind im Fall der Mononitrosylmolybdän(II)-Komplexe schon nach wenigen Minuten nicht mehr nachzuweisen. Bei den genannten $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2\text{L}_2$ -Systemen sind dafür mehrere Stunden bis Tage erforderlich (vgl. [4,7]). Leitet man in diese katalytisch hochaktiven Lösungen bei Raumtemperatur Kohlenmonoxid ein, so treten unabhängig von der Ausgangsverbindung drei neue IR-Absorptionen auf, und zwar im $\nu(\text{NO})$ -Bereich bei 1760 cm^{-1} sowie im $\nu(\text{CO})$ -Bereich bei 1990 und 2090 cm^{-1} (vgl. [4,5]). Das trifft auch zu, wenn die Katalysatorkomponenten direkt unter CO zur Reaktion gebracht werden.

Die CO-Bande bei 1990 cm^{-1} ist in allen Fällen geringen Mengen an $\text{Mo}(\text{CO})_6$ zuzuordnen, das beispielsweise im System $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2/6\text{ EtAlCl}_2$ bei 1 atm CO zu ca. 10% gebildet wird. Das Hauptprodukt der Abfangreaktion ist dagegen ein Nitrosyltetracarbonyl-molybdän(0)-Komplex der Zusammensetzung $\text{Mo}^0(\text{NO})(\text{CO})_4\text{Cl} \cdot \text{AlCl}_3 \cdot \text{Al}(\text{Et})\text{Cl}_2$. Das Auftreten von nur einer CO-Bande im IR-Spektrum bei 2090 cm^{-1} steht im Einklang mit einer quadratisch planaren Anordnung der vier CO-Liganden. Für den NO- und Cl-Liganden verbleiben dann die beiden axialen Positionen des quasi-oktaedrischen Komplexes. Eine strukturell gleichartige Verbindung stellt der Komplex $\text{Mo}^0(\text{NO})(\text{CO})_4(\text{ClAlCl}_3)$ dar, über dessen Synthese aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und NOAlCl_4 wir bereits an anderer Stelle berichtet

haben [8]. Auch im Spektrum dieser Verbindung ist neben der $\nu(\text{NO})$ -Bande bei 1713 cm^{-1} nur eine CO-Absorption bei 2065 cm^{-1} zu beobachten. Die lokale C_{4v} -Symmetrie des Komplexes bleibt demnach erhalten. Das steht mit der Anlagerung von einem Molekül AlCl_3 unter Ausbildung einer Mo–Cl–Al-Brücke in Einklang. Der Komplex $\text{Mo}(\text{NO})(\text{CO})_4(\text{ClAlCl}_3)$ ist in der Lage, entsprechend Gleichung 1 noch ein Äquivalent EtAlCl_2 zu koordinieren.



Der resultierende 1/1-Komplex ist stabil und wird auch durch überschüssiges EtAlCl_2 nicht weiter verändert. Im IR-Spektrum lässt sich die Komplexbildung an der Verschiebung der $\nu(\text{NO})$ - und $\nu(\text{CO})$ -Banden der Ausgangsverbindung bei 1713 bzw. 2065 cm^{-1} um 45 bzw. 20 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen erkennen. Die NO- und CO-Absorptionen des EtAlCl_2 -Adduktes bei 1758 und 2085 cm^{-1} sind in Form und Lage identisch mit den entsprechenden Banden des durch Carbonylierung der oben genannten Katalysatorlösungen erhaltenen Nitrosyl-carbonyl-molybdän-Komplexes, dessen Struktur damit gesichert ist. Zur quantitativen Bestimmung des CO-haltigen Abfangproduktes in den Katalysatorlösungen eignet sich die Umsetzung mit Triphenylphosphin zu *trans*- $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ nach Gleichung 2.



Wird der Katalysator direkt unter CO gebildet, liegen im Falle der $\text{MoCl}_3(\text{NO})\text{L}_2$ -Systeme die präparativen $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ -Ausbeuten bei 60% (vgl. Tab. 1). Bei einer Katalysatorvorbildung unter Argon von 1.5 Stunden

TABELLE 1

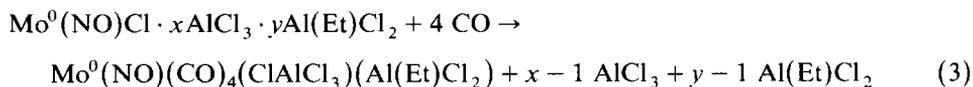
NACHWEIS DER BILDUNG EINES $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -KOMPLEXES BEI DER REAKTION VON NITROSYL-MOLYBDÄN-KOMPLEXEN MIT EtAlCl_2 (bzw. MeAlCl_2) DURCH ABFANGREAKTION MIT CO ALS $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$

(Lösungsmittel: Benzol, Mo-Konzentration 10^{-2} mol/l , $t_v(\text{Ar})$ = Katalysatorvorbildungszeit unter Argon, präparativ bzw. IR-spektroskopisch (Werte in Klammern) ermittelte Ausbeuten an $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ in mol%)

Katalysatorsystem	$t_v(\text{Ar})$ (h)	$\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ Ausbeute in mol%
$\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2/5\text{EtAlCl}_2$	0	60 (76)
	1.5	25 (35)
$\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})(\text{MeCN})_2/5\text{EtAlCl}_2$	0	60 –
$\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})/5\text{EtAlCl}_2$	0	60 –
$\text{Mo}^0\text{Cl}_2(\text{NO})_2(\text{EtCN})_2/5\text{EtAlCl}_2$	0	44 –
$\text{Mo}^0\text{Cl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2/5\text{EtAlCl}_2$	0	– (16)
$\text{Mo}^0\text{Cl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2/5\text{MeAlCl}_2$	0	– (25)

vermindert sich die Menge an gebildetem $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ deutlich und beträgt im System $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2/5 \text{ EtAlCl}_2$ beispielsweise nur noch 25%. Die über die $\nu(\text{CO})$ -Bande des Abfangproduktes IR-spektroskopisch ermittelten Ausbeuten sind naturgemäss etwas höher, da präparative Verluste entfallen. Im Falle der $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2\text{L}_2/\text{EtAlCl}_2$ -Kombinationen liegen die $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ -Ausbeuten generell niedriger. Letzteres könnte bei dem System $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2/5 \text{ EtAlCl}_2$ (vgl. Tab. 1) mit dem vergleichsweise langsamen Abbau des Dinitrosyl-Komplexes (2 bis 3 Tage) in Verbindung stehen. Der Austausch des EtAlCl_2 -Kokatalysators durch MeAlCl_2 erhöht zwar die Umsetzungsgeschwindigkeit der Ausgangskomponenten (Abbau in weniger als 5 Minuten), jedoch ohne dass ein Anstieg der $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Bildung nachweisbar ist.

Die Trapping-Experimente mit CO beweisen, dass die Reaktion von $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})\text{L}_2$ - und $\text{Mo}^0\text{Cl}_2(\text{NO})_2\text{L}_2$ -Komplexen mit EtAlCl_2 primär zum gleichen Reaktionsprodukt führt, das als wesentliches Strukturelement eine $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Einheit enthält. Letztere lässt sich mit CO entsprechend Gleichung 3 abfangen und stabilisieren.

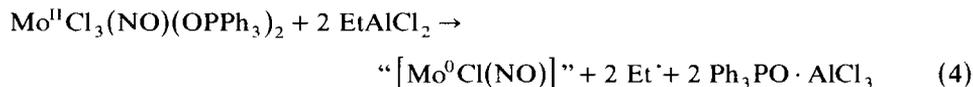


Die genaue Zusammensetzung und die Struktur dieses thermisch instabilen $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -haltigen Komplexes sind noch nicht bekannt. Mit Sicherheit spielt jedoch die zusätzliche Koordination der Lewisäuren EtAlCl_2 und des erst in der Katalysatorlösung gebildeten AlCl_3 eine wesentliche Rolle.

2. Nachweis des $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Komplexfragmentes in den Katalysatorsystemen $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2/\text{EtAlCl}_2$ und $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ (MeAlCl_2 , PhAlCl_2) durch Abfangreaktion mit Tetraphenylethylendiphosphin und Thiuramdisulfid

Die Eignung von Tetraphenylethylendiphosphin als Abfangreagenz für ein $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Komplexfragment lag nahe, da bereits eine Reihe von stabilen Bisdiphosphin-molybdän(0)-Komplexen, wie z.B. *trans*- $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{diphos})_2$ [9], *trans*- $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{diphos})_2$ [10] und *trans*- $\text{MoCl}(\text{N}_2\text{Ph})(\text{diphos})_2$ [11] bekannt sind. Ein entsprechendes Chloro-nitrosyl-molybdän(0)-Derivat $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{diphos})_2$ ist kürzlich von King und Leigh durch Disproportionierung des Mo^{I} -Komplexes $\text{MoCl}_2(\text{NO})(\text{PMePh}_2)(\text{OPMePh}_2)$ in Gegenwart des Diphosphins synthetisiert worden [12].

Zur Bildung eines $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Komplexes bei der Reaktion von $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2$ mit EtAlCl_2 ist eine zweistufige Reduktion des Nitrosyl-molybdän(II)-Komplexes erforderlich, wie sie in Gleichung 4 angegeben ist.



Engt man eine aus $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2$ und 4 Äquivalenten EtAlCl_2 in Benzol (oder Methylenchlorid) gebildete Katalysatorlösung nach einer Vorbildungszeit von 20 Minuten durch Abziehen des Lösungsmittels ein und versetzt den Rückstand mit einem Überschuss des Diphosphins in THF, so kristallisiert aus der resultierenden

dunkelbraunen Lösung eine gelbe, luft- und hydrolysebeständige Substanz aus, die mittels Elementaranalyse und IR-Spektrum als $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{diphos})_2$ identifiziert wurde. Die vergleichsweise langwellige Lage der $\nu(\text{NO})$ -Bande bei 1548 cm^{-1} spricht in Übereinstimmung mit der d^6 -Konfiguration des Molybdäns und dem Donor-Charakter des Diphosphins für eine ausgeprägte π -Wechselwirkung (back-donation) mit dem NO-Liganden. Die niedrigen Ausbeuten von 5 bis 10% deuten wiederum auf die geringe Beständigkeit des $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Komplexes in Abwesenheit eines stabilisierenden Liganden hin (vgl. Tab. 2). Folgerichtig erhöht sich die $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{diphos})_2$ -Ausbeute, wenn das Trapping-Reagenz zusammen mit EtAlCl_2 zugegeben wird. Obwohl nach Gleichung 4 prinzipiell nur zwei Reduktionsäquivalente EtAlCl_2 notwendig sein sollten, ist wegen möglicher Nebenreaktionen jedoch stets ein Überschuss an EtAlCl_2 ($\text{Mo}/\text{Al} = 1/3-4$) für die vollständige Umsetzung der Ausgangsverbindung erforderlich. Mit 2 Äquivalenten EtAlCl_2 ist die $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{diphos})_2$ -Ausbeute deutlich geringer.

Eine andere Möglichkeit zum Nachweis des $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Komplexfragmentes in den Katalysatorlösungen besteht in dessen Oxidation zu einer stabilen Nitrosylmolybdän(II)-Verbindung. Für diesen Zweck hat sich das milde Oxidationsmittel Thiuramdisulfid $\text{Et}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}-\text{S}(\text{S})\text{CNEt}_2$ als besonders geeignet erwiesen. Ist im System $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2/4\text{ EtAlCl}_2$ in Benzol die $\nu(\text{NO})$ -Bande der Ausgangsverbindung bei 1710 cm^{-1} vollständig verschwunden, so erscheinen nach Zugabe von drei Äquivalenten Thiuramdisulfid im IR-Spektrum der Lösung zwei neue NO-Absorptionen bei 1640 und 1660 cm^{-1} . Versetzt man dann noch mit einem Überschuss eines Dithiocarbamat-Salzes, wie $\text{Et}_2\text{H}_2\text{N}[\text{S}_2\text{CNEt}_2]$, so verbleibt nur die Bande bei 1640 cm^{-1} . Letztere ist eindeutig dem erstmals von Johnson und Al'Obaidi beschriebenen Komplex $\text{Mo}^{\text{II}}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ [13] zuzuordnen, wie durch Isolation des entsprechenden Abfangproduktes (vgl. Tab. 2) und durch Vergleichssynthese des Komplexes aus $\text{MoCl}_3(\text{NO})$ und $\text{NaS}_2\text{CNEt}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in Methanol nachgewiesen wurde. Die zweite NO-Bande bei 1660 cm^{-1} ist auf das primäre Oxidationsprodukt $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ zurückzuführen. Ein Komplex dieser Zusammensetzung lässt sich durch Umsetzung von $\text{MoCl}_3(\text{NO})$ mit zwei Äquiva-

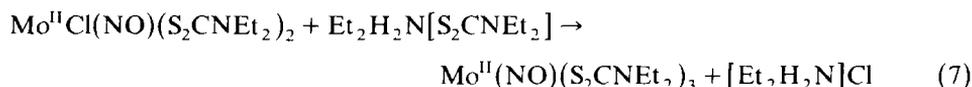
TABELLE 2

ERGEBNISSE DER ABFANGVERSUCHE MIT TETRAPHENYLETHYLENDIPHOSPHIN (diphos) UND THIURAMDISULFID

(Lösungsmittel: Benzol bzw. Chlorbenzol, Mo-Konzentration 10^{-2} mol/l, t_c = Katalysatorvorbildungszeit, präparativ bzw. IR-spektroskopisch (Werte in Klammern) ermittelte Ausbeuten an $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{diphos})_2$ und $\text{Mo}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$)

Katalysatorsystem	t_c (h)	$\text{MoCl}(\text{NO})(\text{diphos})_2$ Ausbeute in mol%	t_c (h)	$\text{Mo}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ Ausbeute in mol %
$\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2/4\text{EtAlCl}_2$	0,3	5	0,3	– (36)
$\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})/5\text{EtAlCl}_2$	0,3	9	0,3	32 –
$\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2/4\text{EtAlCl}_2$	0	69		
$\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2/2\text{EtAlCl}_2$	0	26		
$\text{Mo}^0\text{Cl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2/5\text{MeAlCl}_2$			0,5	– (51)
$\text{Mo}^0\text{Cl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2/5\text{PhAlCl}_2$			0,5	– (34)
$\text{Mo}^0\text{Cl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2/3\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$			4,5	– (23)

lenten $\text{NaS}_2\text{CNEt}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in Methanol in Form gelbbrauner, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle erhalten. Bei der Oxidation des $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Komplexfragmentes laufen demnach die folgenden Reaktionen 6 und 7 ab:



Zur quantitativen Bestimmung des $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Gehaltes in den Katalysatorlösungen wurde das gebildete $\text{Mo}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ entweder präparativ isoliert oder in seiner Konzentration IR-spektroskopisch über die NO-Bande bei 1640 cm^{-1} ermittelt. Nach vollständiger Umsetzung der Ausgangsverbindungen $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2$ und $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$ mit dem jeweiligen Kokatalysator (EtAlCl_2 bzw. $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, MeAlCl_2 und PhAlCl_2) in entsprechenden Vorbildungszeiten von 0.3 bis 4.5 Stunden liegen die $\text{Mo}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ -Ausbeuten zwischen 23 und 51% (vgl. Tab. 2). Das System $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2/\text{EtAlCl}_2$ wurde nach dieser Methode nicht untersucht, da der Abbau des Nitrosylkomplexes 2 bis 3 Tage in Anspruch nimmt.

Die Trapping-Versuche mit Tetraphenylethylendiphosphin und Thiuramdisulfid bestätigen, dass die Bildung des $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Komplexfragmentes aus $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})\text{L}_2$ - und $\text{Mo}^0(\text{NO})_2\text{L}_2$ -Verbindungen und EtAlCl_2 bzw. anderen geeigneten Kokatalysatoren unabhängig vom Abfangreagenz erfolgt. Die erhaltenen Ausbeuten an Abfangprodukt stimmen grundsätzlich mit den für CO ermittelten Werten überein, liegen insgesamt jedoch etwas niedriger, was auf Nebenreaktionen zurückgeführt werden kann.

3. Bildung des $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Komplexfragmentes durch Reduktion von $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})\text{L}_2$ -Komplexen unter nichtkatalytischen Bedingungen

Die Reduktion von Nitrosyl-molybdän(II)-Komplexen ist prinzipiell auch mit anderen ausgewählten Reduktionsmitteln möglich. So lässt sich nach Sarkar und Müller $\text{Cs}_2[\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_5(\text{NO})]$ mit Magnesium in verdünnter Salzsäure zu der Mo^{I} -Verbindung $\text{Cs}_2[\text{Mo}^{\text{I}}\text{Cl}_4(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]$ umsetzen [14]. King und Leigh erwähnen die Darstellung von $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})(\text{PPh}_2\text{H})_4$ durch Reduktion von $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_5(\text{NO})]$ mittels Magnesium in THF [12]. Detaillierte Informationen über das Redoxverhalten von $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})\text{L}_2$ - und $\text{Mo}^0\text{Cl}_2(\text{NO})_2\text{L}_2$ -Komplexen lieferten auch polarographische und ESR-Untersuchungen, über die wir bereits berichtet haben [15].

Zur chemischen Reduktion von $\text{MoCl}_3(\text{NO})$ und $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2$ eignet sich nach unserer Erfahrung sehr gut ein Gemisch aus Mg und MgI_2 in THF. In Gegenwart der entsprechenden Phosphine lassen sich auf diese Weise die Komplexe $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{diphos})_2$ und $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{PPh}_2\text{H})_4$ mit 55 bzw. 21% Ausbeute gewinnen.



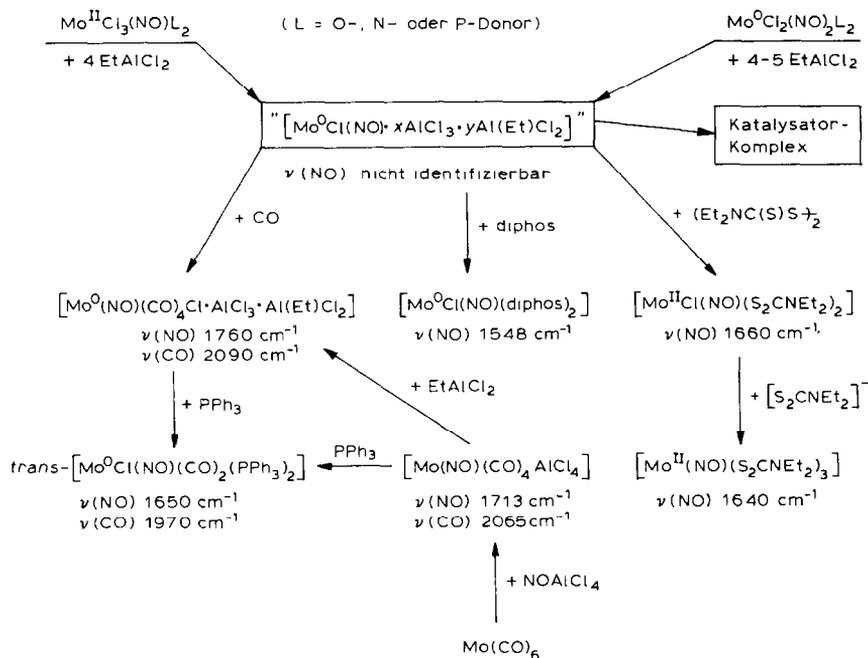
In Abwesenheit des stabilisierend wirkenden Phosphin-Liganden ist das $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Komplexfragment in THF nicht beständig. Bei Reduktion und Zugabe von Diphos nach 0.5 h ist kein $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{diphos})_2$ mehr identifizierbar.

Spektroskopisch wurde die Stabilisierung des $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -haltigen Komplexes noch mit den Liganden PPh_2Me ($\nu(\text{NO})\ 1560\text{ cm}^{-1}$), $\text{P}(\text{OPh})_3$ ($\nu(\text{NO})\ 1560\text{ cm}^{-1}$)

und der Kombination PPh_3/CO (als $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$) in THF nachgewiesen. Als nicht geeignet erwiesen sich PBu_3 , $\text{P}(\text{OMe})_3$, PhNC , $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$, Pyridin, Triethylglykoldimethylether und Cycloocta-1,5-dien. Die Reduktion von $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2$ ist auch in Benzol oder Methylenchlorid mit darin löslichen Reduktionsmitteln, wie $\text{Cr}(\text{acac})_2$ und $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]$, möglich. Für eine vollständige Umsetzung der Nitrosyl-molybdän(II)-Verbindung sind dabei Molverhältnisse von $\text{Mo}/\text{Cr}(\text{Al}) = 1/2.5-3$ erforderlich. In Gegenwart von Kohlenmonoxid und PPh_3 ist im IR-Spektrum der Lösungen die Bildung von $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ zu beobachten. Gibt man CO und PPh_3 erst nach dem völligen Abbau der Ausgangsverbindung $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ zu (Reaktionszeit unter Argon 0.25–0.5 h), geht die $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ -Bildung stark zurück, wofür die Zersetzung des $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Fragmentes verantwortlich ist.

Diskussion und Schlussfolgerungen

Wie aus den IR-spektroskopischen und präparativen Untersuchungen hervorgeht, wird bei der Reaktion von $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})\text{L}_2$ - und $\text{Mo}^{\text{O}}\text{Cl}_2(\text{NO})_2\text{L}_2$ -Komplexen mit EtAlCl_2 auf unterschiedlichen Wegen ein chemisch gleichartiger, thermodynamisch labiler Komplex gebildet, der als strukturbestimmende Einheit ein $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Komplexfragment enthält. Eine zusammenfassende Übersicht über die Bildung und die verschiedenen Abfangreaktionen zum Nachweis dieser Zwischenverbindung gibt Schema 1.

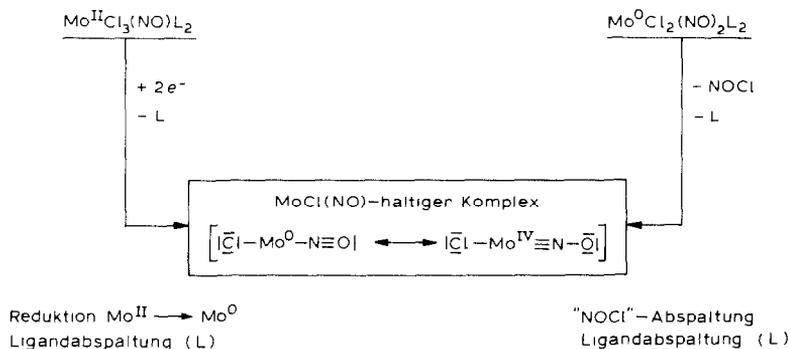


SCHEMA 1

Die Formierung eines $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -haltigen Komplexes verlangt, zusätzlich zu einer möglichen Abspaltung des Liganden L, im Falle der Mononitrosyl-

molybdän(II)-Verbindung eine zweistufige Reduktion. Dagegen ist bei den Dinitrosyl-molybdän(0)-Komplexen formal die Abtrennung von NOCl erforderlich (vgl. Schema 1). Beide Reaktionen lassen sich mit EtAlCl_2 realisieren, das neben einer ausreichenden Lewis-Acidität sowohl ein hohes Reduktionspotential besitzt und auch mit NOCl eventuell unter Organylisierung reagieren kann [16,17]. Eine Abspaltung von NOCl mit einfachen Lewis-Säuren, wie AlCl_3 oder AlBr_3 , als Nitrosyl-tetrahalogenoaluminat gelingt nicht [4]. Dagegen ist eine Reduktion der Nitrosyl-molybdän(II)-Komplexe zur Nitrosyl-molybdän(0)-Stufe auch mit nicht oder nur wenig Lewis-aciden Reduktionsmitteln, wie $\text{Cr}(\text{acac})_2$ und $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_3)_2]$, möglich. Die betreffenden Systeme sind jedoch katalytisch inaktiv.

Nach allem enthält das aus $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})\text{L}_2$ - und $\text{Mo}^0\text{Cl}_2(\text{NO})_2\text{L}_2$ -Komplexen durch Reaktion mit EtAlCl_2 gebildete $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Komplexfragment noch zusätzlich EtAlCl_2 und AlCl_3 über Chloro-Brücken koordiniert. Da keine anderen π -aciden Liganden vorhanden sind, kann eine relativ hohe Elektronendichte am Molybdän und eine entsprechend ausgeprägte π -Wechselwirkung (back-donation) mit der NO-Gruppe im Sinne der in Schema 2 formelmässig angegebenen Mo-N-O-Bindungs-



SCHEMA 2

struktur erwartet werden. Die daraus resultierende stark langwellige Verschiebung der $\nu(\text{NO})$ -Bande des $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -haltigen Komplexes und die hohe Eigenabsorption des Lösungsmittels im Bereich unterhalb 1500 cm^{-1} (Benzol, CH_2Cl_2) könnte die Ursache dafür sein, dass ein direkter IR-spektroskopischer Nachweis des $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Fragmentes in den Katalysatorlösungen bisher nicht gelungen ist.

Nach den vorliegenden Ergebnissen stellt der $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -haltige Komplex offenbar ein wesentliches Zwischenprodukt bei der Bildung des katalytisch aktiven Komplexes für die Olefinmetathese dar. In Übereinstimmung damit steht, dass der als Abfangprodukt isolierbare Komplex $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$, der die $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})$ -Einheit bereits vorgebildet enthält, mit EtAlCl_2 ebenfalls zu einem hochaktiven homogenen Katalysatorsystem für die Metathese von Pent-2-en reagiert [8].

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter reinstem Argon bzw. Kohlenmonoxid und in sorgfältig getrockneten Apparaturen ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel

waren sauerstoff- und feuchtigkeitsfrei. Benzol, Ether und THF wurden über Natrium-Benzophenon, Chlorbenzol und Methanol über CaH_2 , Hexan über LiAlH_4 und Methylchlorid über P_2O_5 mehrere Stunden am Rückfluss gekocht und unter Argon destilliert. EtAlCl_2 , $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]$ und Tetraphenylethylendiphosphin standen als handelsübliche Produkte zur Verfügung. Die Alkylaluminiumchloride wurden vor ihrer Verwendung destilliert. Die Synthese von MeAlCl_2 [18], PhAlCl_2 [18], Thiuramdisulfid [19], $\text{NaS}_2\text{CNEt}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [20], $\text{Et}_2\text{H}_2\text{N}[\text{S}_2\text{CNEt}_2]$ [21] und $\text{Cr}(\text{acac})_2$ [22] erfolgte nach bekannten Literaturvorschriften.

Die Nitrosyl-molybdän-Komplexe $\text{MoCl}_3(\text{NO})\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{OPPh}_3$, MeCN) und $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{OPPh}_3$, PPh_3 , EtCN , $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$) lassen sich durch nitrosylierende Reduktion von MoCl_5 zu $\text{MoCl}_3(\text{NO})$ oder $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2$ und nachfolgende Umsetzung mit den Liganden L gewinnen [3,23]. Die Darstellung von $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_4(\text{AlCl}_4)$ erfolgt aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und NOAlCl_4 [8].

Die IR-Spektren wurden mit den Infrarotspektralphotometern UR 20W bzw. SPECORD IR 71 des VEB Carl Zeiss Jena an KBr-Presslingen oder unter Verwendung einer KBr-Flüssigkeitsküvette (Schichtdicke 1 mm, Mo-Konzentration 10^{-2} mol/l, Lösungsmittel: CH_2Cl_2 , Benzol bzw. THF) aufgenommen.

Abfangreaktion mit CO / PPh₃

Die Molybdänverbindung (0.1 mmol) wird in 5 ml Benzol oder Chlorbenzol suspendiert und entweder direkt unter CO ($t_v(\text{Ar}) = 0$) oder zunächst unter Argon ($t_v(\text{Ar})$ variabel) mit der entsprechenden Menge des Kokatalysators EtAlCl_2 in 5 ml des gleichen Lösungsmittels bei kräftigem Rühren oder Schütteln versetzt. Zur Abfangreaktion wird die Katalysatorlösung nach der jeweiligen Vorbildungszeit unter Argon in einen mit CO gefüllten 500 ml-Kolben gedrückt und eine Stunde intensiv geschüttelt oder gerührt. Danach erfolgt die Zugabe von 0.7 mmol PPh_3 in 5 ml Benzol oder Chlorbenzol und nach weiteren 30 Minuten zieht man das Lösungsmittel bei 50°C im Vakuum vollständig ab. Der dunkelbraune teerartige Rückstand wird in 40 ml (oder weniger) Methylchlorid gelöst und das Abfangprodukt *trans*- $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ IR-spektroskopisch über die Extinktionen der $\nu(\text{NO})$ - bzw. $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 1650 bzw. 1970 cm^{-1} bestimmt. Die Methode zur präparativen Abtrennung des Nitrosyl-dicarbonyl-molybdän-Komplexes ist bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden [5].

Die quantitative Ermittlung des gebildeten $\text{Mo}(\text{CO})_6$ erfolgt direkt in der Reaktionslösung (Lösungsmittel Benzol) vor Zugabe des PPh_3 über die Extinktion der $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1990 cm^{-1} .

Abfangreaktion mit Thiuramdisulfid

Die Molybdänverbindung (0.1 mmol) wird in 5 ml Benzol oder Chlorbenzol suspendiert und unter Argon mit der entsprechenden Menge des Kokatalysators in 5 ml des gleichen Lösungsmittels versetzt und gerührt. Nach der jeweiligen Katalysatorvorbildungszeit t_v , die Ausgangsverbindung muss vollständig umgesetzt sein, wird 0.3 mmol Thiuramdisulfid in 3 ml CH_2Cl_2 unter Kühlen und Rühren zugegeben. Anschliessend gibt man 0.6 mmol $\text{Et}_2\text{H}_2\text{N}[\text{S}_2\text{CNEt}_2]$ in 3 ml CH_2Cl_2 zu und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Für die IR-spektroskopische Bestimmung des gebildeten $\text{Mo}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ wird der braune, teerartige Rückstand in 10 ml Benzol/ CH_2Cl_2 (1/1) gelöst und die Extinktion der $\nu(\text{NO})$ -Bande bei 1640 cm^{-1} ausgewertet.

Mo(NO)(S₂CNEt₂)₃

1. *Darstellung aus der Katalysatorlösung MoCl₃(NO)/5 EtAlCl₂.* MoCl₃(NO) (0.75 g, 3.2 mmol) wird in 32 ml Benzol suspendiert und unter Argon mit 2.04 ml (16.2 mmol) EtAlCl₂, gelöst in der gleichen Menge Benzol, versetzt. Nach 20 Minuten Rühren ist der Nitrosylkomplex vollständig umgesetzt. Bei 0°C werden dann zunächst 2.39 g (9.7 mmol) Thiuramdisulfid und 5 Minuten später 2.15 g (9.7 mmol) Et₂H₂N[S₂CNEt₂] in jeweils 20 ml CH₂Cl₂ zugegeben. Zur weiteren Aufarbeitung wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Vakuum vollständig abgezogen und der dunkelbraune, teerartige Rückstand unter Kühlen in 70 ml Methanol gelöst. Nach kurzer Zeit scheiden sich orangebraune Kristalle ab, die durch Filtrieren abgetrennt, mit je 5 ml kaltem Methanol und Ether gewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet werden. Die orange-braune, kristalline Verbindung ist einige Zeit an der Luft handhabbar und ist gut in CH₂Cl₂, wenig in Benzol, Methanol, THF, Ether und nicht in Hexan löslich. Die Umkristallisation erfolgt durch Lösen in CH₂Cl₂ und Fällern mit Hexan. Ausbeute: 0.6 g (33%). Analyse: Gef.: Mo, 16.63; C, 31.21; H, 5.10; N, 9.44; S, 33.66. MoC₁₅H₃₀N₄S₆O ber.: Mo, 16.81; C, 31.57; H, 5.30; N, 9.82; S, 33.71%. IR-Spektrum in KBr: $\nu(\text{NO})$ 1627 cm⁻¹.

2. *Darstellung aus MoCl₃(NO) und NaS₂CNEt₂ · 3H₂O.* Zu einer Lösung von 2.85 g (12.3 mmol) MoCl₃(NO) in 30 ml Methanol werden unter Rühren und Kühlen 8.32 g (36.8 mmol) NaS₂CNEt₂ · 3H₂O, gelöst in der gleichen Menge Methanol, zugegeben. Die anfänglich grüne Lösung färbt sich braunrot und ein orangebrauner Niederschlag scheidet sich ab. Dieser wird abfiltriert, zweimal mit je 5 ml Methanol und Ether gewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Die Eigenschaften nach Umkristallisation sind die gleichen wie in der vorangegangenen Darstellungsvorschrift angegeben. Ausbeute: 3.4 g (49%). Analyse: Gef.: Mo, 16.70; C, 31.36; H, 5.03; N, 9.68; S, 33.45. MoC₁₅H₃₀N₄S₆O ber.: Mo, 16.81; C, 31.57; H, 5.30; N, 9.82; S, 33.71%. IR-Spektrum in KBr: $\nu(\text{NO})$ 1627 cm⁻¹.

MoCl(NO)(S₂CNEt₂)₂

MoCl₃(NO) (3.2 g, 13.7 mmol) wird in 30 ml Methanol gelöst und unter Kühlen und Rühren mit einer Lösung von 6.85 g (30.4 mmol) NaS₂CNEt₂ · 3H₂O in 30 ml Methanol versetzt. Die resultierende braune Lösung wird 15 Minuten am Rückfluss gekocht, kalt filtriert und danach das Lösungsmittel im Vakuum vollständig abgezogen, den festen gelbbraunen Rückstand wäscht man viermal mit je 5 ml Ether und löst anschliessend in 30 ml Methanol. Durch Fällern mit ca. 120 ml Ether erhält man einen gelben, kristallinen Niederschlag, der abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Ether gewaschen und dann bei 50°C im Vakuum getrocknet wird. Die Verbindung ist luft- und hydrolyseempfindlich, löst sich gut in CH₂Cl₂, Methanol und THF, wenig in Benzol, Ether und nicht in Hexan. Die Umkristallisation erfolgt durch Lösen in Methanol und Fällern mit Ether. Ausbeute: 3.1 g (48%). Analyse: Gef.: Mo, 20.71; C, 26.64; H, 4.10; N, 8.82; S, 26.82. MoC₁₀H₂₀N₃S₄ClO ber.: Mo, 20.95; C, 26.23; H, 4.40; N, 9.18; S, 27.01%. IR-Spektrum in KBr: $\nu(\text{NO})$ 1657 cm⁻¹.

MoCl(NO)(diphos)₂

1. *Darstellung aus der Katalysatorlösung MoCl₃(NO)/5EtAlCl₂ (Katalysatorvorbildungszeit t_v 0.3 h)* MoCl₃(NO) (1.1 g, 4.7 mmol) wird in 25 ml Benzol unter Argon mit 2.93 ml (23.6 mmol) EtAlCl₂, gelöst in der gleichen Menge Benzol,

versetzt und 20 Minuten gerührt. Danach wird das Lösungsmittel schnell im Vakuum bei Raumtemperatur abgezogen und der dunkelbraune, teerartige Rückstand unter Kühlen mit einer Lösung von 6.85 g (18.8 mmol) Tetraphenylethylendiphosphin in 30 ml THF aufgenommen. Aus der braunen Lösung kristallisiert nach ein bis zwei Tagen eine gelbe Substanz aus, die abfiltriert, mit 5 ml kaltem Benzol und zweimal mit 5 ml Hexan gewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet wird. Die gelbe, kristalline Verbindung ist an der Luft handhabbar, löst sich gut in CH_2Cl_2 , wenig in Benzol, Methanol, THF, Ether und nicht in Hexan. Die Umkristallisation erfolgt durch Lösen in CH_2Cl_2 und Fällern mit Hexan. Ausbeute: 0.4 g (9%). Analyse: Gef.: Mo, 10.56; C, 64.98; H, 4.88; N, 1.25; Cl, 4.13. $\text{MoC}_{52}\text{H}_{48}\text{P}_4\text{NOCl}$ ber.: Mo, 10.01; C, 65.19; H, 5.05; N, 1.46; Cl, 3.70%. IR-Spektrum in KBr: $\nu(\text{NO})$ 1548 cm^{-1} .

2. *Darstellung aus der Katalysatorlösung $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2/4\text{EtAlCl}_2$ (Katalysatorvorbildungszeit $t_v = 0$).* $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2$ (1.11 g, 1.4 mmol) wird unter Argon in 14 ml Benzol suspendiert und mit einer Lösung von 0.7 ml (5.6 mmol) EtAlCl_2 und 2.24 g (5.6 mmol) Tetraphenylethylendiphosphin in ebenfalls 14 ml Benzol versetzt. Die zunächst braune Lösung färbt sich schnell fluoreszierend weinrot/blau und nach wenigen Minuten fallen gelbe Kristalle aus. Die Eigenschaften nach Umkristallisation sind die gleichen wie in der vorangegangenen Darstellungsvorschrift angegeben. Ausbeute: 1.0 g (69%). Analyse: Gef.: Mo, 10.45; C, 65.31; H, 5.65; N, 1.10; Cl, 3.84. $\text{MoC}_{52}\text{H}_{48}\text{P}_4\text{NOCl}$ ber.: Mo, 10.01; C, 65.19; H, 5.05; N, 1.46; Cl, 3.70%. IR-Spektrum in KBr: $\nu(\text{NO})$ 1548 cm^{-1} .

Die weiteren in Tabelle 2 genannten Umsetzungen wurden analog durchgeführt.

3. *Darstellung durch Reduktion von $\text{MoCl}_3(\text{NO})$ mit Mg/MgI_2 in THF.* Magnesiumpulver (4 g) wird mit 25 ml einer 0.1 molaren I_2 -Lösung in THF unter Argon am Rückfluss gekocht, abgekühlt und dann bei Raumtemperatur sukzessive mit 3.3 g (7.4 mmol) Tetraphenylethylendiphosphin sowie einer Lösung von 0.57 g (2.4 mmol) $\text{MoCl}_3(\text{NO})$ in 30 ml THF versetzt und gerührt. Die anfangs grüne Lösung färbt sich schnell braun und ein feinkristalliner, gelber Niederschlag setzt sich ab. Letzterer wird vom restlichen Magnesium auf eine Fritte dekantiert, in 6 ml CH_2Cl_2 wieder gelöst, mit 20 ml Hexan gefällt und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Die Eigenschaften nach Umkristallisation sind die gleichen wie in der vorangegangenen Vorschrift angegeben. Ausbeute: 1.4 g (55%). Analyse: Gef.: Mo, 10.26; C, 65.03; H, 5.40; N, 1.21; Cl, 3.95. $\text{MoC}_{52}\text{H}_{48}\text{P}_4\text{NOCl}$ ber.: Mo, 10.01; C, 65.19; H, 5.05; N, 1.46; Cl, 3.70%. IR-Spektrum in KBr: $\nu(\text{NO})$ 1548 cm^{-1} .

$\text{MoCl}(\text{NO})(\text{PPh}_2\text{H})_4$

Magnesiumpulver (4 g) wird analog zu der vorangegangenen Vorschrift mit 3.9 g (20.9 mmol) Diphenylphosphin und 0.81 g (3.5 mmol) $\text{MoCl}_3(\text{NO})$ in THF umgesetzt. Im Verlauf von 30 Minuten verändert sich die Lösungsfarbe von grün nach gelbbraun. Die Lösung wird filtriert, das THF im Vakuum vollständig abgezogen und der dunkelbraune ölige Rückstand dreimal mit je 20 ml Hexan gewaschen. Durch Lösen in 30 ml Benzol und Fällern mit 50 ml Hexan wird eine feinkristalline gelbe Substanz erhalten, die abfiltriert, mit Hexan gewaschen und bei 50°C im Vakuum getrocknet wird. Der Komplex ist luft- und hydrolyseempfindlich und löst sich gut in CH_2Cl_2 , Benzol, Methanol, THF, wenig in Ether und nicht in Hexan. Die Umkristallisation erfolgt durch Lösen in Benzol und Fällern mit Hexan. Ausbeute: 0.7 g (21%). Analyse: gef.: Mo, 16.43; C, 57.02; H, 4.88; N, 1.04; Cl, 4.81.

MoC₄₈H₄₄P₄NOCl ber.: Mo, 15.89; C, 63.63; H, 4.58; N, 1.55; Cl, 3.91%. IR-Spektrum in KBr: $\nu(\text{NO})$ 1560 cm⁻¹.

Literatur

- 1 E.A. Zuech, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1968) 1182.
- 2 R. Taube und K. Seyferth, Z. Chem., 14 (1974) 284.
- 3 R. Taube und K. Seyferth, Z. Anorg. Allg. Chem., 437 (1977) 213.
- 4 R. Taube, K. Seyferth, L. Bencze und L. Markó, J. Organomet. Chem., 111 (1976) 215.
- 5 K. Seyferth, R. Taube, L. Bencze und L. Markó, J. Organomet. Chem., 137, (1977) 275.
- 6 R. Taube und K. Seyferth, Proc. XIX ICCO Prague 1978, S. 103.
- 7 R. Taube und K. Seyferth, Z. Chem., 14 (1974) 410.
- 8 K. Seyferth und R. Taube, J. Organomet. Chem., 229 (1982) 275.
- 9 M. Hidai, K. Tominari und Y. Uchida, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 110.
- 10 J. Chatt und H.R. Watson, J. Chem. Soc., (1961) 4980.
- 11 J. Chatt, G.A. Heath und G.J. Leigh, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1972) 444.
- 12 F. King und G.J. Leigh, J. Chem. Soc. D. (1977) 427.
- 13 B.F.G. Johnson, K.H. Al'Obaidi und J.A. McCleverty, J. Chem. Soc. A. (1969) 1668.
- 14 S. Sarkar und A. Muller, Angew. Chem., 89 (1977) 479.
- 15 J. Masek, J. Fiedler, J. Klima, K. Seyferth und R. Taube, Collection Czechoslovak, Chem. Commun., 47 (1982) 1721.
- 16 E.B. Baker und H.H. Sisler, J. Amer. Chem. Soc., 75 (1953) 5193.
- 17 M.H. Abraham, J.H.W. Garland, J.A. Hill und L.F. Larkworthy, Chem. Ind. (London), (1962) 1615.
- 18 A. Grosse und J.M. Mavity, J. Org. Chem., 5 (1940) 106
- 19 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1955, Bd. IX, S. 853.
- 20 Ebenda, S. 826.
- 21 R. Anschütz, Liebigs Ann. Chem., 359 (1908) 203.
- 22 G. Costa und A. Puxeddu, J. Inorg. Nucl. Chem., 8 (1958) 104.
- 23 R. Taube und K. Seyferth, Z. Chem., 13 (1973) 300.
- 24 R. Taube, U. Schmidt, J.-P. Gehrke und U. Anacker, J. Prakt. Chem. im Druck.