

EIN- UND ZWEIKERNIGE CARBONYLKOMPLEXE DES MOLYBDÄNS

MIT  $\alpha,\omega$  -BIS-(DIPHENYLPHOSPHINO)-ALKANEN

by W. H. Dietsche

Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m. b. H.

Schloß Birlinghoven - Siegkreis

(Received 6 October 1966)

Die Zuschrift von H. Werner et al.<sup>1)</sup> über "Zweikernkomplexe des Chroms und Molybdäns mit 1,2-Bis-(diphenylphosphino)-äthan als Brückenligand" veranlaßt uns über eigene Experimente auf diesem Gebiet zu berichten.

Wir untersuchten die Umsetzung von Molybdänhexacarbonyl mit  $\alpha,\omega$  -Bis-(diphenylphosphino)-alkanen  $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{PPh}_2$  ( $n = 2, 3, 4, 5, 6, 8$ ). Reaktionsmedium war Diäthylenglykol ("Diglykol") und dessen Dimethyl- bzw. Monoäthyläther. Dabei wurden das Bisphosphin und Molybdänhexacarbonyl im jeweiligen Lösungsmittel im Molverhältnis 1 : 2 gemischt und 5-20 Minuten am Rückfluß gekocht, wobei sich etwa die berechnete CO-Menge entwickelte. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und Zugabe von etwas Methanol kristallisierten die Reaktionsprodukte aus und wurden durch Umkristallisation aus Chloroform-Methanol gereinigt.

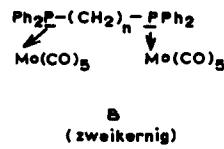
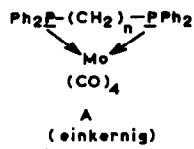
Tabelle I zeigt die entstandenen Komplexe:

TABELLE I

Entstandener Komplex	Reaktionsmedium	Temp. (°C)	Ausbeute % d. Th. bezogen auf das Diphenolphosphin	Fp. (Zers.) (°C) <sup>+</sup>
$\text{Ph}_2\text{P} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{PPh}_2 \cdot \text{Mo}(\text{CO})_4$ (einkernig)	Äthyldiglykol Dimethyldiglykol	202 160	77.6 60.1	191-193
$\text{Ph}_2\text{P} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{PPh}_2 \cdot \text{Mo}(\text{CO})_4$ (einkernig)	Diglykol Äthyldiglykol	245 202	10.7 23.6	187-191
$\text{Ph}_2\text{P} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{PPh}_2 \cdot \text{Mo}(\text{CO})_4$ (einkernig)	Diglykol	245	53.6	177-180
$\text{Ph}_2\text{P} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{PPh}_2 \cdot \text{Mo}_2(\text{CO})_{10}$ (zweikernig)	Äthyldiglykol Dimethyldiglykol	202 160	22.3 55.5	157-160
$\text{Ph}_2\text{P} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{PPh}_2 \cdot \text{Mo}_2(\text{CO})_{10}$ (zweikernig)	Äthyldiglykol Dimethyldiglykol	202 160	30.2 27.4	139-142
$\text{Ph}_2\text{P} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{PPh}_2 \cdot \text{Mo}_2(\text{CO})_{10}$ (zweikernig)	Äthyldiglykol	202	64.5	180-185
$\text{Ph}_2\text{P} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{PPh}_2 \cdot \text{Mo}_2(\text{CO})_{10}$ (zweikernig)	Äthyldiglykol	202	82.4	173-175
$\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{Mo}(\text{CO})_5$ <sup>3)</sup>	Dimethyldiglykol	160	60.3	137-139

+) Schmelzpunkte (unkorr.) im offenen Röhrchen im Büchi-Schmelzpunktapparat (nach Dr. Tottoli)

Abhängig von der Kettenlänge des Bisphosphins und dem Reaktionsmedium wurden dabei ein- bzw. zweikernige Komplexe erhalten:



Trotz des Molverhältnisses Bisphosphin : Molybdäncarbonyl von  $1 : 2$  werden bei  $n \leq 4$  unter den angewandten Reaktionsbedingungen nur einkernige  $1 : 1$ -Komplexe vom Typ A isoliert. Bei  $n = 4$  entstehen beide Komplextypen A und B je nach der Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels. Bei  $n > 4$  bilden sich nur noch die zweikernigen  $1 : 2$ -Komplexe vom Typ B. In allen Fällen handelt es sich um farblose, gut kristallisierende Substanzen, die definiert, unter Zersetzung schmelzen. Sie halten sich jahrelang an der Luft. Im intensiven Sonnenlicht färben sie sich blau-grün. Die Komplexe lösen sich gut in Chloroform und Benzol. In Methanol und Äthanol sind sie schwer löslich.

Tabelle II zeigt die kurzwelligsten Banden der CO-Valenzschwingung im IR und die Analysendaten:

TABELLE II

Komplex (abgekürzt)	kurzwelligste CO "stretching" Frequenz (Lösungsmittel)	Analysenwerte				MG (osmometrisch in Chloroform)
		C	H	P		
P-C <sub>2</sub> -P·Mo(CO) <sub>4</sub> <sup>2)</sup>	2017 (KBr)	ber. 59.4 gef. 58.8	4.0 4.1	10.2 8.6	606 602	
P-C <sub>3</sub> -P·Mo(CO) <sub>4</sub>	2019 (CCl <sub>4</sub> )	ber. 60.0 gef. 60.0	4.2 4.3	10.0 9.7	620 626	
P-C <sub>4</sub> -P·Mo(CO) <sub>4</sub>	2020 (CCl <sub>4</sub> )	ber. 60.6 gef. 60.4	4.5 4.5	9.8 9.6	634 639	
(CO) <sub>5</sub> Mo·P-C <sub>4</sub> -P·Mo(CO) <sub>5</sub>	2071 (CCl <sub>4</sub> )	ber. 50.8 gef. 51.5	3.1 3.4	6.9 6.9	898 902	
(CO) <sub>5</sub> Mo·P-C <sub>5</sub> -P·Mo(CO) <sub>5</sub>	2071 (CCl <sub>4</sub> )	ber. 51.3 gef. 51.2	3.3 3.4	6.8 7.0	912 898	
(CO) <sub>5</sub> Mo·P-C <sub>6</sub> -P·Mo(CO) <sub>5</sub>	2071 (CCl <sub>4</sub> )	ber. 51.8 gef. 51.4	3.5 3.6	6.7 6.7	926 917	
(CO) <sub>5</sub> Mo·P-C <sub>8</sub> -P·Mo(CO) <sub>5</sub>	2071 (CCl <sub>4</sub> )	ber. 52.8 gef. 52.0	3.8 3.8	6.5 6.5	954 954	
(CO) <sub>5</sub> Mo·P Ph <sub>3</sub> <sup>3)</sup>	2074 (CCl <sub>4</sub> )	ber. 55.4 gef. 54.9	3.0 3.1	6.2 7.4	498 ---	

Die beiden Komplextypen A und B lassen sich im Infrarot unterscheiden. Die intensive, kurzwelligste Bande der CO-Valenzschwingung verschiebt sich beim Übergang vom Einkernkomplex A zum Zweikernkomplex B um  $51-54 \text{ cm}^{-1}$  nach kürzeren Wellenlängen und wird dann identisch mit der vom  $\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{Mo}(\text{CO})_5$  gezeigten Absorption. Die Zahl der  $\text{CH}_2$ -Gruppen scheint dabei innerhalb eines Komplextyps ohne Einfluß auf die CO-Streckfrequenz zu sein.

Für alle 3 Einkernkomplexe A muß cis-Anordnung des Bisphosphins im Oktaeder angenommen werden, da sie dieselbe CO-Valenzschwingung wie cis- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ <sup>4)</sup> zeigen.

#### Referenzen

- 1) H. Werner, R. Prinz, E. Bündschuh und K. Deckelmann, Angew. Chem. 78, 646 (1966)
- 2) J. Chatt und H. R. Watson, J. chem. Soc. [London] 1961, 4980  
F. Zingales und F. Canziani, Gazz. chim. ital. 92, 343 (1962)
- 3) C. N. Matthews, T. A. Magee und J. H. Wotiz, J. Amer. chem. Soc. 81, 2273 (1959)  
T. A. Magee, C. N. Matthews, T. S. Wang und J. H. Wotiz, J. Amer. chem. Soc. 83, 3200 (1961)
- 4) R. Poilblanc et M. Bigorgne, Compt. rend. 250, 1064 (1960) und  
Bull. Soc. chim. France 1962, 1301  
s. a. F. A. Cotton, Inorg. Chem. 3, 702 (1964)