

Hans Bock und Heindirk tom Dieck¹⁾

Metall(0)-Verbindungen mit nichtaromatischen Stickstoff- π -Systemen, VI²⁾

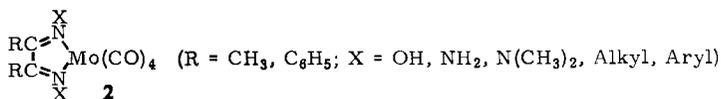
1.4-Diaza-butadien-molybdän-tetracarbonyl: Synthesen, Eigenschaften und Bindungsmodell

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 19. Juli 1966)



Nach Hückel-MO-Argumenten sind (*cis*)-*anti*-konfigurierte 1.4-Diaza-butadiene-(1.3) günstige Donator-Akzeptor-Liganden. Als erste Metall(0)-Komplexe werden die auf verschiedenen Synthesewegen zugänglichen, unerwartet stabilen und intensiv farbigen Molybdän-tetracarbonyl-Derivate **2** vorgestellt:



¹H-Kernresonanz-Messungen belegen Diamagnetismus; aus den IR-Spektren folgt C_{2v}-Symmetrie. Der farbbestimmende Elektronenübergang läßt sich in einem qualitativen MO-Schema als Ladungstransfer vom Metall in den Liganden deuten.



A. 1.4-Diaza-butadiene als Donator-Akzeptor-Liganden

Von den sechs möglichen Konformeren tetrasubstituierter Diazabutadiene (Abbild. 1) sind infolge sterischer Hinderung nur die beiden *anti*-Formen annähernd planar; dabei kann die Aussagekraft derartiger Wirkungsradien-Modelle³⁾ beispielsweise an der Nichtexistenz von *N*-tert.-Alkyl-ketiminen (Ersatz von H durch R) überprüft werden.

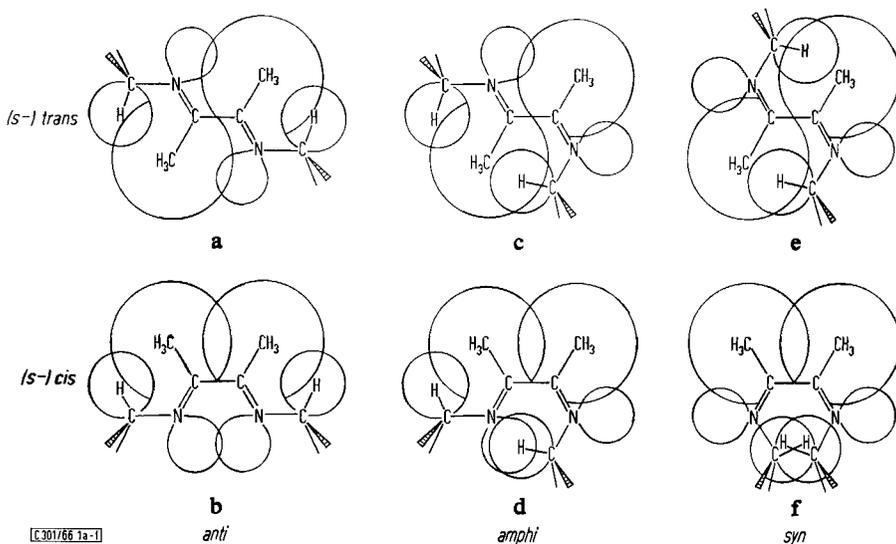
Während demnach tetrasubstituierte Diazabutadiene durch ein Gleichgewicht **a** \rightleftharpoons **b** mit überwiegendem (*s*)-*trans*-Anteil⁴⁾ zu charakterisieren sind, müssen sie als zweizählige Donator-Liganden in einkernigen Komplexen notwendig in der (*s*)-*cis*-*anti*-Konfiguration vorliegen. Diese Fixierung bietet außer dem Entropie-Effekt der Chelatbildung zwei weitere Vorteile:

¹⁾ H. tom Dieck, Teil d. Dissertat., Univ. München 1966.

²⁾ V. Mittel.: H. Bock und H. tom Dieck, Z. Naturforsch. **21** b, 739 (1966).

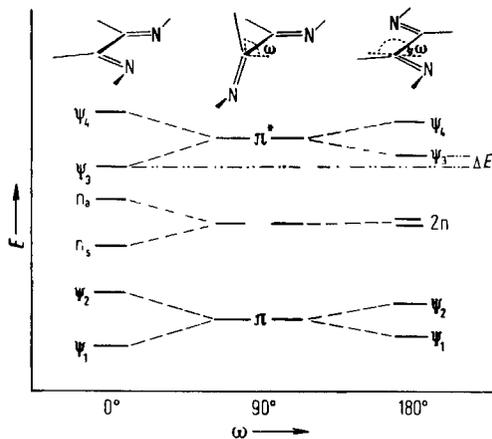
³⁾ Bindungslängen und Wirkungsradien außer r_n nach L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, New York 1948. r_n nach F. Gerson, T. Gäumann und E. Heilbronner, Helv. chim. Acta **41**, 1481 (1958).

⁴⁾ J. N. Murrell, The Theory of Electronic Spectra of Organic Molecules, S. 168 ff., Methuen and Co., London 1963.



[C 301/66 1a-1]

Abbildung 1. Wirkungsradien-Modelle formal planarer Konfigurationen tetrasubstituierter Diazabutadiene (verwendete Werte³⁾: $d_{C-C} = 1.54 \text{ \AA}$, $d_{C-H} = 1.1 \text{ \AA}$, $d_{C-N} = 1.47 \text{ \AA}$, $d_{C=N} = 1.27 \text{ \AA}$; $\sphericalangle CCC = \sphericalangle CCN = \sphericalangle CNC = 120^\circ$, $\sphericalangle NCH = 109^\circ$; $r_{CH_3} = 2.0 \text{ \AA}$, $r_H = 1.2 \text{ \AA}$, $r_n = 0.9 \text{ \AA}$ im Abstand 1.2 \AA)



[C 301/66 2]

Abbildung 2. MO-Schema für die Wechselwirkung zwischen konjugierten C=N-Systemen in Abhängigkeit vom „Diederwinkel“ (Interplanarwinkel) ω

1. In (*cis*)-*anti*-konfigurierten Diazabutadienen besitzen die antibindenden Molekülorbitale ψ_3 und ψ_4 die geeignete Symmetrie für eine Überlappung mit d-Funktionen oktaedrisch koordinierter Zentralmetalle (vgl. Abschnitt F).

2. Wie man den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen von Methyläthylen⁵⁾ ($\nu_m = 58200/\text{cm}$), (*s*)-*trans*-1.4-Dimethyl-butadien⁶⁾ ($\nu_m = 44000/\text{cm}$) und der entsprechenden (*s*)-*cis*-

⁵⁾ J. A. R. Samson, F. F. Marmo und K. Wanatabe, J. chem. Physics 36, 783 (1962).

Verbindung Cyclohexadien⁶⁾ ($\nu_m = 39000/\text{cm}$) entnimmt, sollte auch die Wechselwirkung zwischen zwei konjugierten C=N-Systemen in der *cis*-Konfiguration (Abbild. 2: „Diederwinkel“ $\omega = 0^\circ$) ein Maximum erreichen.

Das gleichzeitige Absinken des niedrigsten unbesetzten Ligandenterms ψ_3 um den Betrag ΔE bedeutet jedoch zunehmende Beständigkeit von *cis-anti*-Diazabutadien-Metall(0)-Komplexen: Da in einfachen nichtaromatischen π -Systemen antibindende Molekülorbitale (wie hier ψ_3) energetisch meist höher liegen als die besetzten d-Funktionen selbst nullwertiger Zentralmetalle⁷⁾, muß die ψ_3/d -Wechselwirkung und damit die stabilisierende π -Rückbindung vom Metall in den Liganden mit sinkender Energie des ψ_3 -Terms zunehmen.

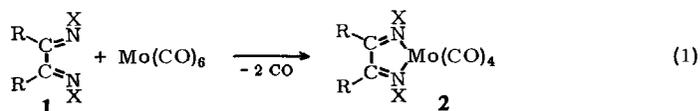
Die Eignung von Diazabutadienen als Liganden untersuchten wir zunächst an Molybdän-Verbindungen, die sich bereits bei der Synthese anderer oktaedrischer Metall(0)-Komplexe mit nichtaromatischen Stickstoff- π -Systemen bewährt hatten^{2, 8)}.

B. Synthesen der 1.4-Diaza-butadien-molybdän-tetracarbonyle

1.4-Diaza-butadien-molybdän-tetracarbonyle **2** sind allgemein durch thermische Reaktion von Diazabutadienen **1** mit Molybdänhexacarbonyl darzustellen (Verfahren I). Für temperaturempfindliche Komplexe **2** empfiehlt sich die unter milderen Reaktionsbedingungen stattfindende Ligandenverdrängung aus geeigneten Molybdän-carbonyl-Derivaten (Verfahren II). Die komplexinduzierte Synthese^{9, 10)} aus primärer Amino-Verbindung, Diacetyl und Molybdänhexacarbonyl (Verfahren III) erweist sich insbesondere für unbekannt oder schwer zugängliche Diazabutadien-Liganden als eleganteste Methode.

Verfahren I: Thermische Reaktion von 1.4-Diaza-butadienen mit Molybdänhexacarbonyl

Bei Umsetzung der Komponenten nach Gl. (1) unter Luftausschluß in siedendem Benzol färbt sich die Lösung mit fortschreitender Reaktion — sichtbar an der stetigen Kohlenoxidentwicklung — bald rot bis blau; nach 4–10 Stdn. isoliert man direkt oder nach Einengen bis zu 97% der metallisch glänzenden Kristalle **2a–h**:



a: R = C₆H₅, X = OH

b: R = CH₃, X = OH

c: R = CH₃, X = OH/OCH₃

d: R = CH₃, X = OCH₃

e: R = CH₃, X = NH₂

f: R = CH₃, X = N(CH₃)₂

g: R = CH₃, X = NH₂/OH

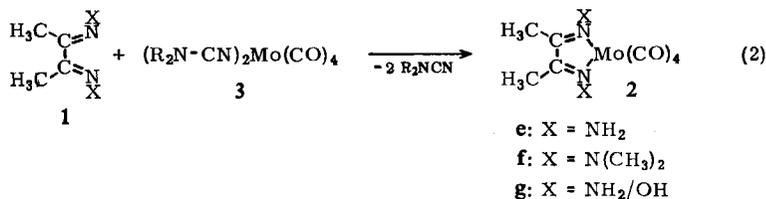
h: R = CH₃, X = C₆H₅

- ⁶⁾ H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, 2. Aufl., S. 318, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960.
- ⁷⁾ Chr. K. Jørgensen, Energy Levels of Complexes and Gaseous Ions, J. Gellerups Forlag, Kopenhagen 1957; vgl. auch G. N. Schrauzer und H. Thyret, Z. Naturforsch. **16b**, 353 (1961).
- ⁸⁾ H. Bock und H. tom Dieck, Z. anorg. allg. Chem. **345**, 9 (1966).
- ⁹⁾ P. Pfeiffer, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1811 (1930); Y. M. Curtis und N. F. Curtis, Austral. J. Chem. **18**, 1933 (1965).
- ¹⁰⁾ P. Krumholz, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2163 (1953); D. H. Busch und J. C. Bailar, ebenda **78**, 1137 (1956); P. E. Figgins und D. H. Busch, ebenda **82**, 820 (1960).

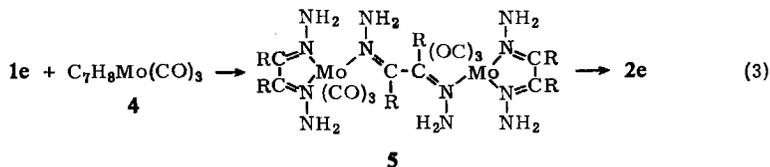
Die Reaktion von **1a–c** verläuft in Anbetracht der sauren Oxim-Protonen unerwartet¹¹⁾; bei der Umsetzung fallen allerdings wechselnde Mengen schwarzvioletter, carbonylhaltiger Nebenprodukte aus. Auf die Reindarstellung von **2c** – wie auch des temperaturempfindlichen **2d** – wurde daher verzichtet.

Verfahren II: Ligandenverdrängung aus Molybdäncarbonyl-Derivaten durch 1,4-Diazabutadiene

Thermische Nebenreaktionen (vgl. Verfahren I, **1a–d**) lassen sich durch Umsetzung mit den leicht substituierbaren Bis(dialkylcyanamid)-molybdän-tetracarbonylen⁸⁾ **3** bei nur 40–50° vermeiden; so kann der Oxim-hydrazon-Komplex **2g** nach Gl. (2) in 81% Ausbeute rein erhalten werden:



Bei der entsprechenden Reaktion von Diacetyldihydrason **1e** mit Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyl (**4**) bei 80° fällt zunächst ein ziegelroter Komplex der vermutlichen Struktur **5** aus, der sich beim Versuch der Umkristallisation aus heißem Benzol langsam zu einkernigem **2e** zersetzt:



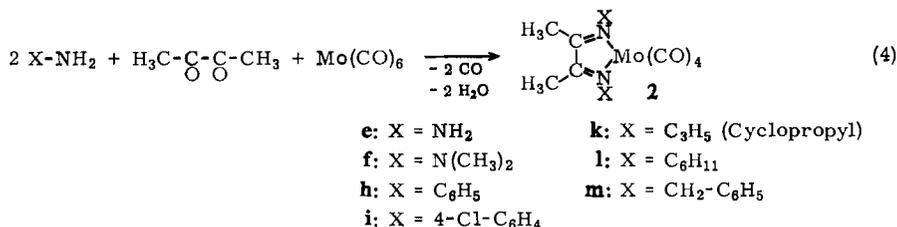
Die analoge Umsetzung mit **1f** liefert ohne faßbares Zwischenprodukt direkt Diacetyl-bis(dimethylhydrason)-molybdän-tetracarbonyl (**2f**) in etwa 20% Ausb. (bezogen auf CO).

Verfahren III: Komplexinduzierte Synthese aus primärer Amino-Verbindung, Diacetyl und Molybdänhexacarbonyl

Bekannte Diazabutadiene **1** tragen als Substituenten X Sauerstoff- oder Stickstoff-Funktionen (X = OH, OR, NH₂, NHR, NR₂) oder aromatische Reste (z. B. X = C₆H₅). *N,N'*-Dialkyl-diazabutadiene waren zu Beginn unserer Untersuchungen nicht in freier Form beschrieben^{10,12)}. Da andererseits die dargestellten Komplexe **2** teils ohne Schaden aus heißem Wasser umkristallisierbar sind, schien eine in-situ-Synthese auch nullwertiger Komplexe^{9,10)}, hier der Peralkyl-diazabutadien-molybdän-tetracarbonyle, aus primärem Amin, Diacetyl und Molybdänhexacarbonyl nach Gl. (4) möglich. Nach Verfahren III lassen sich in der Tat die meisten Komplexe **2** am besten darstellen:

¹¹⁾ T. G. Dunne und F. A. Cotton, *Inorgan. Chem.* **2**, 262 (1963).

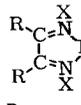
¹²⁾ E. Bayer, *Angew. Chem.* **76**, 76 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 325 (1964).



Der Verlauf der Reaktion (4) ist möglicherweise nicht in allen Fällen der gleiche: Diacetyl kondensiert mit Hydrazin oder Anilin so rasch, daß die Komplexbildung über den fertigen Liganden erfolgen könnte. Für die langsam verlaufende Kondensation der Alkylamine ist dies dagegen unwahrscheinlich, da unter den Bedingungen der Komplex-Synthese aus Alkylaminen und Diacetyl nach 6–10 Stdn. nur etwa 30% Tetraalkyldiazabutadiene entstehen. Die so erhaltenen Derivate **1k** und **1m**, die sich an Luft alsbald verändern, liefern nach Verfahren I identische Produkte **2k** und **2m**.

Über Ausbeuten und Eigenschaften der dargestellten 1,4-Diaza-butadien-molybdän-tetracarbonyle informiert Tab. 1.

Tab. 1. Darstellung und Eigenschaften der Diazabutadien-molybdän-tetracarbonyle **2**

Nr.			Darst.-Verfahren	% Ausb.	Zers.-Temp.	Lösungs-farbe	Kristall-glanz	Luft-beständig-keit
	R	X						
2a	C ₆ H ₅	OH	I	34	140°	blau	bronze	C
2b	CH ₃	OH	I	43	155°	blau	bronze	C
2c	CH ₃	OH/OCH ₃	I	*)	*)	violett	*)	C
2d	CH ₃	OCH ₃	I	*)	*)	violett	*)	C
2e	CH ₃	NH ₂	I, II, III	45–99	210°	orange	—	A
2f	CH ₃	N(CH ₃) ₂	I, II, III	20–52	200°	rot	grün	B
2g	CH ₃	NH ₂ /OH	I, II	45–81	140°	rot	grün	C
2h	CH ₃	C ₆ H ₅	I, III	80	285°	violett	grün	A
2i	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	III	*)	265°	violett	grün	C
2k	CH ₃	C ₃ H ₅	I, III	49	133°	rot	grün	B
2l	CH ₃	C ₆ H ₁₁	III	71	265°	rot	(schwach)	B
2m	CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅	I, III	57	180°	rot	grün	B

*) Nicht bestimmt; A Selbst in siedenden Lösungen luftbeständig; B fest luftbeständig, in heißen Lösungen langsame Veränderung; C kristallin und in Lösung schwach luftempfindlich.

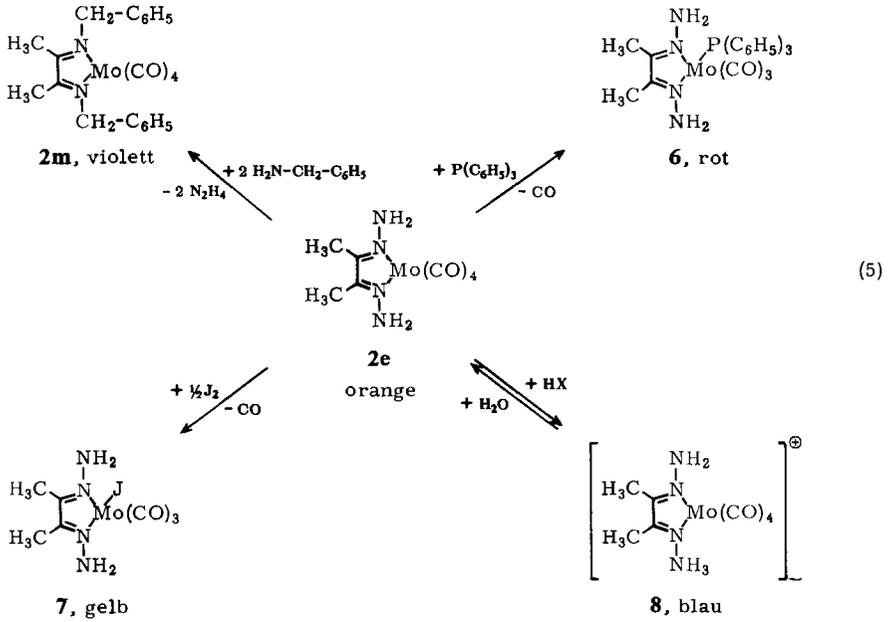
C. Reaktionen des Diacetyldihydrazon-molybdän-tetracarbonyls

Die Reaktionsmöglichkeiten der Diazabutadien-molybdän-tetracarbonyle **2** untersuchten wir am Beispiel des thermisch stabilen, luft- und lichtbeständigen Komplexes **2e**.

Mit Benzylamin in siedendem Benzol erfolgt Austausch der Hydrazon- gegen Benzylimid-Gruppen; diese eigenartige Reaktion stellt zugleich einen weiteren Syntheseweg für Diazabutadien-molybdän-tetracarbonyle wie **2m** dar.

Durch Triphenylphosphin wird in siedendem Benzol unter Bildung des roten kristallinen Diazabutadien-triphenylphosphin-molybdän-tricarbonyls **6** ausschließlich ein Mol Kohlenoxid verdrängt. Dieser Befund erklärt zugleich die vergeblichen

Versuche, aus den nach Verfahren III gewonnenen Komplexen **2k–m** die bislang unbekannteren peralkylierten Diazabutadiene durch Schmelzen mit Triphenylphosphin in Freiheit zu setzen.



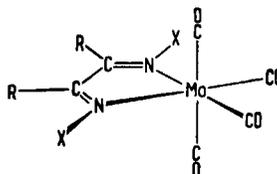
Mit Oxydationsmitteln wie Quecksilber- oder Silberoxid reagiert der beständige Metall(0)-Komplex **2e** im Gegensatz zum freien Liganden **1e**¹³⁾ nicht. Die Umsetzung mit Jod in Methanol liefert unter Kohlenoxidentwicklung eine gelbe, kristalline, lichtempfindliche Substanz der vermutlichen Struktur **7**.

Auf Zusatz konzentrierter Mineralsäuren geht der in kaltem Wasser unlösliche Komplex **2e** tiefblau in Lösung. Die reversible Protonierung muß, da sie nur bei den Hydrazon-Derivaten **2e–g** möglich ist, am Aminostickstoff erfolgen.

Die „bunten“ Reaktionsweisen (5) belegen die Stabilität der Diazabutadien-molybdän-tetracarbonyle; weder konzentrierte Schwefelsäure noch Halogene oder Triphenylphosphin lösen die Metall-Stickstoff-Bindung.

D. Struktur der Diazabutadien-molybdän-tetracarbonyle

Darstellung, Reaktionen sowie die eingangs postulierte (*cis*)-*anti*-Konfiguration des Liganden im Komplex lassen für die Diazabutadien-molybdän-tetracarbonyle die folgende Struktur erwarten:

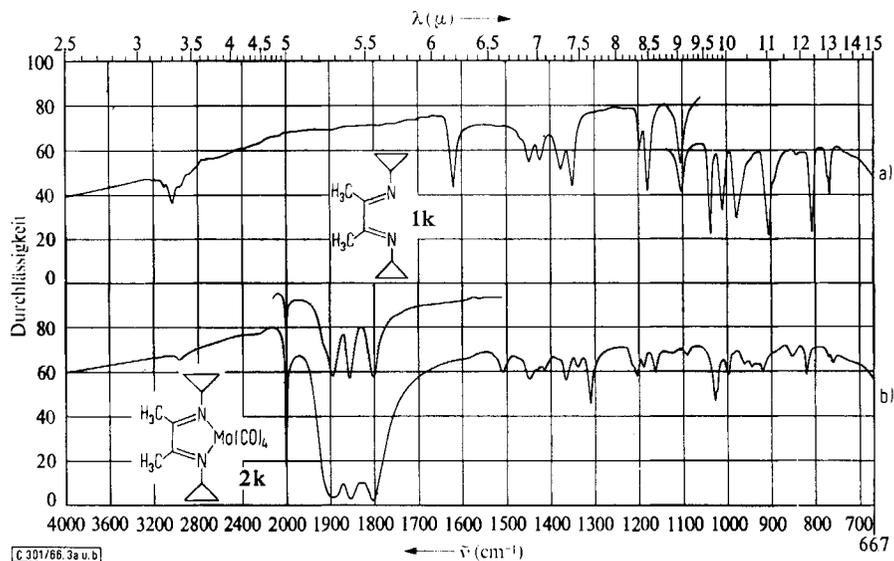


¹³⁾ Th. Curtius und K. Thun, J. prakt. Chem. [2] **44**, 174 (1891).

Hierfür liefern ^1H -Kernresonanz- und Infrarotspektren folgende zusätzliche Argumente:

Die Übereinstimmung der ^1H -Kernresonanz-Signale bei innerem wie äußerem Standard (TMS) belegt für die Molybdän(0)-Komplexe **2** Diamagnetismus.

Die C_{2v} -Symmetrie der Komplexe **2**, d. h. ein über gleichwertige Zentren an das Metall gebundener zweizähniger Ligand, gibt sich bereits im unveränderten NMR-Singulett der C-Methyl-Protonen zu erkennen. Ein exakter Nachweis läßt sich an Hand von Zahl und Intensität der infrarotaktiven Metallcarbonyl-Absorptionen führen (Abbild. 3 und Tab. 2).



Abbild. 3. Schwingungsspektren von a) Diacetyl-bis-[cyclopropylimid] (**1k**) und b) seinem Molybdän-tetracarbonyl-Komplex **2k**

Wie vorherzusehen⁸⁾, beobachtet man alle vier möglichen CO-Schwingungen, wobei die symmetrieverbotene, kurzwellige Schwingung der Rasse A_1 des *trans*-Carbonyl-Paares ihre Intensität aus der Wechselwirkung mit der Schwingung gleicher Rasse des *cis*-Carbonyl-Paares erhält.

Für die Molybdän-Ligand-Bindung ist zwischen Koordination über die N-Elektronenpaare (σ) oder aus den C=N-Doppelbindungen (π) zu entscheiden. Hierzu läßt sich aus der langwelligen Verschiebung der C=N-Valenzfrequenz in den Komplexen **2** (Tab. 3) allerdings keine Aussage gewinnen, da die Erniedrigung um rund 100/cm keine der beiden Möglichkeiten ausschließt¹⁴⁾. Darüber hinaus wird bei

¹⁴⁾ Für Frequenzerniedrigungen bei π -Koordination vgl. z. B. *D. M. Adams und J. Chatt, Chem. and Ind. 1960, 149*; *J. Chatt, L. A. Duncanson und R. G. Guy, ebenda 1959, 430*; *H. Bock und H. tom Dieck, Chem. Ber. 99, 213 (1966)*. Für σ -Koordination vgl. *l. c.*²⁾ oder *l. c.*¹⁵⁾.

Tab. 2. Metallcarbonyl-Valenzfrequenzen in Diazabutadien-molybdän-tetracarbonylen (in cm^{-1})

Nr.			<i>trans</i> -CO-Paar		<i>cis</i> -CO-Paar		Medium
	R	X	(A ₁)	(B ₁)	(A ₁)	(B ₂)	
2a	C ₆ H ₅	OH	2016	1901	1883	1859	Nujol
2b	CH ₃	OH	2026	1923	()*)	1855	CH ₂ Cl ₂
2c	CH ₃	OH/OCH ₃	2024	1912	(1887)	1845	Nujol
2d	CH ₃	OCH ₃	2028	1927	1880	1835	Nujol
2e	CH ₃	NH ₂	2028	1905	()*)	1845	Nujol
			2024	1919	1887	1838	CHCl ₃
2f	CH ₃	N(CH ₃) ₂	2016	1912	1869	1818	Nujol
			2020	1917	(1890)	1842	CHCl ₃
2g	CH ₃	NH ₂ /OH	2028	1923	1873	1835	Nujol
			2027	1923	(1890)	1842	CHCl ₃
2h	CH ₃	C ₆ H ₅	2016	1901	1869	1832	Nujol
2i	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	2004	1898	1866	1838	Nujol
2k	CH ₃	C ₃ H ₅	2012	1890	1855	1802	Nujol
			2003	1901	(1875)	1820	CHCl ₃
2l	CH ₃	C ₆ H ₁₁	2008	1890	1852	1812	Nujol
2m	CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅	2000	1890	1862	1825	Nujol

*) Schulter nur angedeutet.

Die mit () versehenen A₁-Banden sind nur als Schultern ausgebildet.

Tab. 3. C=N-Valenzfrequenzen substituierter Diazabutadiene **1** und ihrer Molybdän-tetracarbonyle **2** (in cm^{-1})

Nr.	Ligand	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{Mo(CO)}_4}$ Nr.	$\nu_{\text{C=N}}$
1a	Benzildioxim	1631 *	2a	1577
1b	Diacetyldioxim	1645	2b	1543
1c	Diacetyldioxim-monomethyläther	1602	2c	—
1d	Diacetyldioxim-dimethyläther	1592	2d	—
1e	Diacetyldihydraxon	1642 1577	2e	1533
1f	Diacetyl-bis-[dimethylhydraxon]	1684 * 1591	2f	1515
1g	Diacetyl-oxim-hydraxon	1640 * 1582	2g	1529
1h	Diacetyldianil	1634 * 1595	2h	1522
1k	Diacetyl-bis-[cyclopropylimid]	1621	2k	1508
	Diacetyl-bis-[cyclohexylimid]	—	2l	1527
1m	Diacetyl-bis-[benzylimid]	1645 * 1605 *	2m	1538

Bei den mit* versehenen Angaben ist die Zuordnung fraglich.

(*trans*)-*anti*-konfigurierten Diazabutadienen **1** nur die langwellige, antisymmetrische der beiden möglichen C=N-Frequenzen gefunden, so daß der genaue Betrag der mittleren Verschiebung nicht anzugeben ist¹⁵⁾.

Demgegenüber belegen die CO-Valenzfrequenzen eindeutig eine σ -Koordination des Liganden: Einerseits würde bei π -Koordination die Symmetrie auf C_s erniedrigt und damit das Intensitätsverhältnis verändert, zum anderen kann nur eine σ -Koordination die gemessenen langwelligen Verschiebungen erklären (vgl. Tab. 4).

Tab. 4. Vergleich der CO-Valenzfrequenzen
in Molybdän-carbonyl-Komplexen mit n - und π -Donatoren

Verbindung	CO-Valenzfrequenzen			
$((C_6H_5)_3P=NH)_2Mo(CO)_4$ ²⁾	2000	1863	1840	1787
$((C_6H_{11})_2NCN)_2Mo(CO)_4$ ⁸⁾	2016	1901	1861	1815
Diazabutadien- $Mo(CO)_4$ (Mittelwert)	2010	1905	1870	1825
1,5-Octadien- $Mo(CO)_4$ ^{a)}	2050	1950	—	1895
(Butadien) ₂ $Mo(CO)_2$ ^{a)}	—	—	1980	1938

^{a)} E. O. Fischer und H. Werner, Metall- π -Komplexe mit di- und oligoolefinischen Liganden, Verlag Chemie 1963.

Spektroskopische Daten zu den Reaktionsprodukten **5–8** sind im Versuchsteil aufgeführt.

E. Elektronenspektren der Diazabutadien-molybdän-tetracarbonyle

Das augenfälligste Merkmal aller Diazabutadien-molybdän-tetracarbonyle ist ihre starke Farbigkeit. Die festen Verbindungen glänzen meist metallisch, die intensiven Lösungsfarben liegen zwischen blauviolett und orange. Dem entspricht im sichtbaren Spektralbereich eine Absorption zwischen 17500 und 22700/cm mit Extinktionen von 7000–17500 l/Mol·cm in Cyclohexan (Abbild. 4 und Tab. 5).

Wie aus Tab. 5 ersichtlich, verändern die Stickstoff-Substituenten X = Alkyl, Aryl, OH und N(CH₃)₂ die Anregungsenergie des farbbestimmenden Übergangs in Cyclohexan ($\nu_m = 17500–18600/cm$) lediglich um 3,2 kcal/Mol. Demgegenüber wird mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels das Maximum der langwelligen Absorption bei etwa gleichbleibender Bandenfläche kräftig hypsochrom verschoben (Abbild. 5 und 6).

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß das Zentralmetall (Me = Cr, Mo, W, Ni, Cu⁺ und Fe⁺⁺¹⁰⁾) für das allgemeine Absorptionsverhalten von Diazabutadien-Metall-Verbindungen ebensowenig spezifisch ist wie der bereits erwähnte Stickstoff-Substituent X. Die Diazabutadiene selbst sind farblose bis gelbe Verbindungen (Tab. 6).

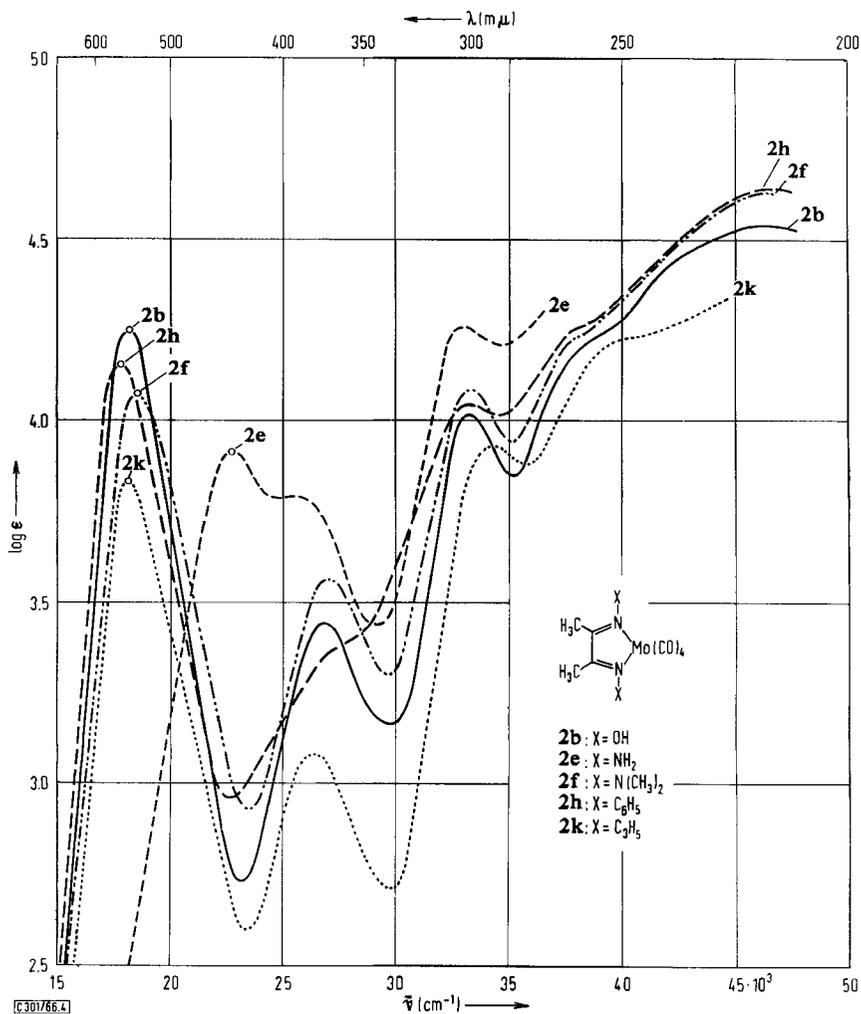
Der Chromophor der Diazabutadien-metall-carbonyle ist daher weder das Metall noch der Ligand, sondern das durch Wechselwirkung zwischen beiden entstandene Gesamtsystem.

¹⁵⁾ E. Bayer und G. Häfelinger, Chem. Ber. **99**, 1689 (1966).

Tab. 5. Absorptionsmaxima ν_m (cm^{-1}) der Diazabutadien-molybdän-tetracarbonyle mit molaren Extinktionen ϵ_m ($l/\text{Mol}\cdot\text{cm}$) in Abhängigkeit vom Substituenten X und Lösungsmittel

Nr.			ν_m	ν_m	ν_m	ν_m	ν_m	Lösungs- mittel **)
	R	X	ϵ_m	ϵ_m	ϵ_m	ϵ_m	ϵ_m	
2a	C ₆ H ₅	OH	18250	27000	34500	38500	43500	M
			15700	2200	17700	26400	47000	
2b	CH ₃	OH	18000	26800	33100	38300	46000	cH
			17500	2800	10500	sh	34000	
			20080	26300	33100	38300	46300	M
			11500	3100	10200	25800	34000	
2e	CH ₃	NH ₂	22700	26000	32700	— *)	— *)	cH/B
			9200	sh	19200			
				25000	33300	38800	47400	M
				7600	18000	40000	39000	
2f	CH ₃	N(CH ₃) ₂	18600	26900	33100	38200	46500	cH
			12200	3700	12000	17400	39000	
			20400	26800	33200	38300	46000	M
			7200	4000	11200	16000	36000	
2h	CH ₃	C ₆ H ₅	17640	sh	33000	38000	46500	cH
			14200	—	11000	sh	39000	
			18900	27000	33700	38500	—	M
			7000	sh	7000	17000		
2i	CH ₃	4-Cl—C ₆ H ₄	17500	27000	34300	sh	44000	cH
			14000	sh	16000	—	45000	
			18700	26300	33000	sh	45000	M
			9500	2500	13500	—	53000	
2k	CH ₃	C ₃ H ₅	18080	26400	34000	sh	45500	cH
			7000	1200	8400	—	23000	
			20330	26000	34300	38900	—	M
			3800	1600	9100	18600		
2l	CH ₃	C ₆ H ₁₁	18660	26500	34300	39000	—	cH
			7200	1900	7800	sh		
			21280	26500	34300	38600	—	M
			4300	2400	8200	21000		
2m	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	18120	26500	33300	39000	—	cH
			9200	1600	7700	sh		
			19700	26200	33000	38600	—	M
			7400	2500	7750	21000		

sh = Schulter, *) nicht vermessen wegen Eigenabsorption des Benzols. **) M = Methanol; cH = Cyclohexan; B = Benzol

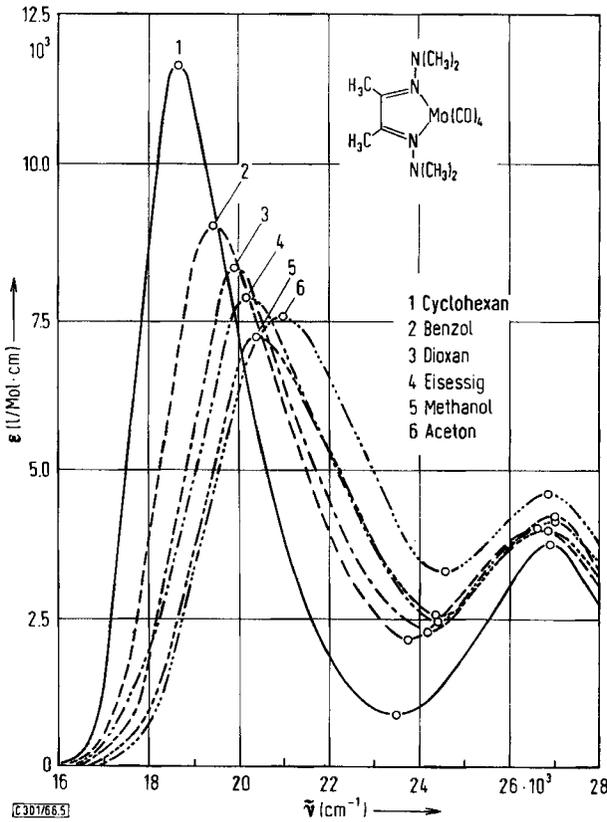


Abbild. 4. Elektronenspektren repräsentativer Diazabutadien-molybdän-tetracarbonyle in Cyclohexan

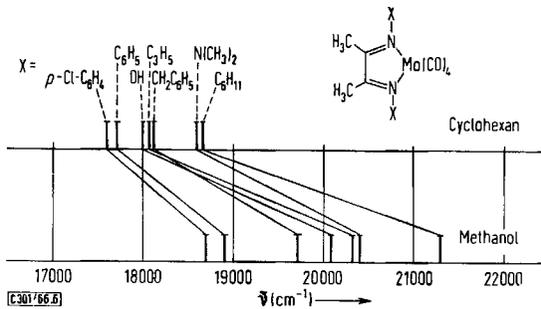
Tab. 6. Absorptionsmaxima ν_m (cm⁻¹) und molare Extinktionen ϵ_m (l/Mol · cm) substituierter Diazabutadiene I

Nr.	Verbindung	ν_{m1}	ϵ_{m1}	ν_{m2}	ϵ_{m2}	Lösungs- mittel
1d	Diacetyldioxim-dimethyläther	35 000	sh	42 550	32 500	cH
1f	Diacetyl-bis- [dimethylhydrazon]	30 500	5000	44 800	13 000	cH
		30 400	5300	44 300	9900	D
1h	Diacetyldianil	31 450	5500	45 000	9400	M
		29 700	4000	43 500	45 000	cH
1k	Diacetyl-bis- [cyclopropylimid]	34 000	sh	44 300	25 000	cH

sh = Schulter; cH = Cyclohexan; D = Dioxan; M = Methanol.



Abbild. 5. Solvatochromie-Effekte auf die langwellige Absorption von Diacetyl-bis(dimethylhydrazon)-molybdän-tetracarbonyl (2f)

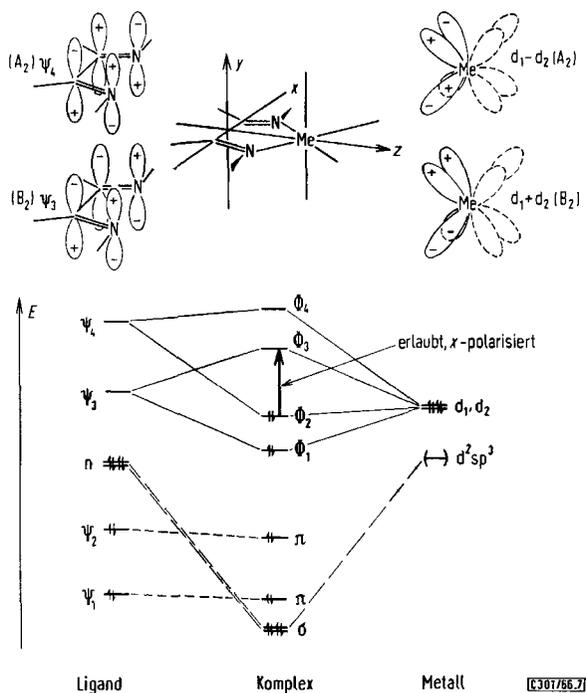


Abbild. 6. Solvatochromie der längstwelligsten Absorption verschiedener Diazabutadien-molybdän-tetracarbonyle

E. Bayer¹²⁾ schlägt für Diazabutadien-Eisen(II)-Komplexe als Arbeitshypothese vor, den $N-Fe^{++}-N-C-C$ -Fünfring als „nichtbenzoides, nichtklassisches, aromatisches“ System zu betrachten. Für diese Interpretation lassen sich aus unseren Untersuchungen an den Metall(0)-Komplexen der Diazabutadiene keine Anhaltspunkte gewinnen.

F. Bindungsmodell Diazabutadien/Metall

In oktaedrischen Metall-Komplexen liegt der Diazabutadien-Ligand in (*cis*)-*anti*-Konfiguration vor (Abschnitt A), und seine n-Orbitale bilden mit den d^2sp^3 -Hybridfunktionen des Zentralmetalls energetisch tiefliegende σ -Bindungen, aus denen keine farbgebenden Elektronenanregungen erfolgen. Von den drei weiteren besetzten nichtbindenden d-Orbitalen des Metalls finden sich zwei mit ihrer relativen Lage zu den unbesetzten Ligandenorbitalen ψ_3 und ψ_4 in Abbild. 7 eingezeichnet. Anregungen aus dem dritten, in der xz -Ebene liegenden d-Orbital in unbesetzte Ligandenterme sind überlappungsverboten und können daher nicht als intensive Absorptionen auftreten.



Abbild. 7. Orbitalschema der π -Wechselwirkung zwischen 1,4-Diazabutadien und Metallen in oktaedrischen Komplexen

Entsprechend der Punktgruppe C_{2v} ¹⁶⁾ besitzt die symmetrische Kombination der beiden d-Orbitale ($d_1 + d_2$) die gleichen Transformationseigenschaften wie das niedrigste antibindende Ligandenorbital ψ_3 , die antisymmetrische Kombination ($d_1 - d_2$) die gleichen wie das höchste unbesetzte Ligandenorbital ψ_4 . Da bei geeigneter Symmetrie eine Wechselwirkung zweier Orbitale nur dann zu einer Stabilisierung, d. h. einer merklichen Aufspaltung in einen bindenden und einen antibindenden Zustand führt, wenn die Energien der Ausgangsorbitale nicht zu stark voneinander abweichen,

¹⁶⁾ F. A. Cotton, Chemical Application of Group Theory, Interscience Publishers, London 1963.

ist eine merkliche Wechselwirkung wohl mit ψ_3 , kaum aber mit ψ_4 zu erwarten. Läge nämlich ψ_4 etwa auf der Höhe der d-Orbitale, so würde statt π -Rückbindung Oxydation eintreten⁷⁾. Ein qualitatives Termschema für oktaedrische Diazabutadien-Metall-Komplexe gibt Abbild. 7 wieder.

Im Grundzustand werden die Komplex-Orbitale Φ_1 und Φ_2 von Metall-d-Elektronen besetzt, entsprechend einer „back donation“ vom Metall in den Liganden. Der Mindestbetrag dieser Stabilisierung läßt sich unter der Annahme eines wenig abgesenkten Φ_2 -Terms aus der Differenz der beiden langwelligen Elektronenanregungsenergien $\Delta E_{\Phi_3-\Phi_1} - \Delta E_{\Phi_3-\Phi_2} = \Delta E_{\Phi_2-\Phi_1}$ (vgl. Tab. 5) zu $\sim 7000/\text{cm} = 20 \text{ kcal/Mol}$ abschätzen. Zugleich folgt aus dem Anteil des antibindenden Ligandenorbitals ψ_3 , das jeweils zwischen den C- und N-Zentren Knotenebenen aufweist (Abbild. 7), zwanglos die erniedrigte C=N-Bindungsordnung und damit die beobachtete langwellige Verschiebung der C=N-Valenzfrequenz (Tab. 3). Der Elektronenübergang niedrigster Anregungsenergie $\Phi_2 \rightarrow \Phi_3$ ist in Übereinstimmung mit den spektroskopischen Befunden (Abschnitt E) wegen $A_2 \times B_2 = B_1$ symmetrieelaubt und sollte x-polarisiert sein. Da im Grundzustand $\Phi_1^2\Phi_2^2$ der ψ_4 -Ligandenanteil am Komplexorbital Φ_2 klein ist gegenüber dem ψ_3 -Anteil an Φ_3 im angeregten Zustand $\Phi_1^2\Phi_2\Phi_3$, läßt sich der farbbestimmende Elektronenübergang formal als Ladungstransfer vom Metall zum Liganden auffassen.

Das an Hand der Symmetrieeigenschaften entworfene Bindungsmodell läßt die experimentellen Befunde an Diazabutadien-molybdän-tetracarbonylen verstehen und sollte darüber hinaus für alle oktaedrisch 6 -Metall-Komplexe mit zweizähligen Liganden gelten, die als Vier-Zentren- π -Systeme über 1,4-Donatorfunktionen verfügen.

Dem Direktor unseres Institutes, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. h. c. E. Wiberg, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* sind wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit zu Dank verpflichtet.

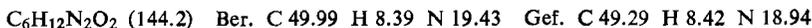
Beschreibung der Versuche

Diazabutadiene

Benzildioxim (**1a**) und *Diacetyldioxim* (**1b**) standen als analysenreine Präparate zur Verfügung.

Diacetyldioxim-monomethyläther (**1c**) wird nach l. c.¹⁷⁾ aus *Diacetylmonoxim* durch Methylierung¹⁸⁾ und nachfolgende Oximierung in verfilzten, feinen Nadeln vom Schmp. 101° (Lit.¹⁷⁾: $102,5^\circ$) erhalten.

Diacetyldioxim-dimethyläther (**1d**)^{17, 19)} erhält man durch Methylierung von **1b** mit 10% Überschuß an *Dimethylsulfat* in verd. Kalilauge als schuppiges, farbloses Produkt. Wegen der großen Flüchtigkeit ist es unzweckmäßig, im Exsikkator zu trocknen oder i. Vak. zu destillieren. Bewährt hat sich die folgende Methode: Das aus Methanol/Wasser umgefällte Produkt wird rasch trocken gepreßt und dann mit der doppelten Menge pulverisiertem Bariumoxid in einem Kolben vermischt. Man erhitzt auf 100° , rührt 10 Min. und destilliert dann bei Normaldruck ab, wobei **1d** in der Vorlage alsbald erstarrt. Ausb. 85% anisartig riechende Nadeln mit Schmp. $41-42^\circ$ (Lit.¹⁹⁾: 41°).



¹⁷⁾ E. Thilo, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 866 (1929).

¹⁸⁾ O. Diels und M. Stern, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 1624 (1907).

¹⁹⁾ L. Avogadro und G. Tavola, Gazz. chim. ital. **55**, 329 (1925).

Diacyldihydrizon (1e) läßt sich nach I. c.¹³⁾ aus *Diacetyl* und *Hydrazinhydrat* in Äthanol darstellen. Die Ausbeute kann durch Verwendung wasserfreien Hydrazins und anfänglich gute Kühlung gesteigert werden. Aus einem 0.1-Mol-Ansatz wurden 11.1 g reines Produkt (97%) mit Schmp. 156–157° (Lit.¹³⁾: 157°) erhalten.

C₄H₁₀N₄ (114.2) Ber. C 42.08 H 8.83 N 49.09 Gef. C 41.88 H 8.86 N 49.58

Diacyl-oxim-hydrizon (1g) wird nach I. c.²⁰⁾ aus *Diacetylmonoxim* und *Hydrazinhydrat* erhalten. Nach 30 Min. Kochen in Methanol wird aufgearbeitet, um eine Austauschreaktion von Oxim- und Hydrazongruppen zu vermeiden. Aus Benzol farblose Kristalle mit Schmp. 137–140° (Lit.²⁰⁾: 140°).

C₄H₉N₃O (115.1) Ber. C 41.73 H 7.88 N 36.48 Gef. C 41.84 H 7.97 N 35.61

*Diacyl-bis-[dimethylhydrizon] (1f)*²¹⁾: 8.6 g (100 mMol) *Diacetyl* und 18.0 g (300 mMol) *1,1-Dimethylhydrazin* kochen 7 Stdn. in Äthanol unter Stickstoff. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man durch Destillation 45–77% (bez. auf *Diacetyl*) eines gelben Öls vom Sdp.₁₂ 79–80°. Aus dem Rückstand geht bei ca. 140°/12 Torr ein weiteres Produkt über, das zu gelben Kristallen erstarrt (Gef. C 59.56 H 9.03 N 23.71). Das flüssige Produkt **1f** wird redestilliert und unter Stickstoff aufbewahrt.

C₈H₁₈N₄ (170.3) Ber. C 56.44 H 10.66 N 32.91 Gef. C 56.16 H 10.72 N 32.01

Diacyldianil (1h) wird nach I. c.²²⁾ aus *Diacetyl* und *Anilin* als blaßgelbes, schuppiges Kristallinat erhalten. Aus Petroläther fichtenölartig riechende Blättchen mit Schmp. 136 bis 137° (Lit.²²⁾: 139°).

C₁₆H₁₆N₂ (226.3) Ber. C 81.32 H 6.82 N 11.85 Gef. C 81.07 H 6.93 N 11.76

Diacyl-bis-[cyclopropylimid] (1k): 4.3 g *Diacetyl* (50 mMol) und 5.7 g (100 mMol) *Cyclopropylamin* werden 4–5 Stdn. in Benzol gekocht. Durch Destillation oder besser durch Sublimation (0.05 Torr, 60°) erhält man 2.4 g (30%) stark lichtbrechende, farblose Kristalle vom Schmp. 84°, die sich an Luft bald braun färben. Auch bei längerer Lagerung unter Stickstoff tritt leichte Zersetzung ein. Für Umsetzungen wird **1k** aus einem Wasserbad i. Ölpumpenvak. frisch sublimiert.

C₁₀H₁₆N₂ (164.3) Ber. C 73.12 H 9.82 N 17.06 Gef. C 72.46 H 9.57 N 16.57

Diacyl-bis-[benzylimid] (1m): 4.3 g (50 mMol) *Diacetyl* und 11 ccm *Benzylamin* (100 mMol) reagieren in siedendem Benzol ca. 5 Stdn., wobei das Wasser in einem kalibrierten Rücklaufgefäß aufgefangen wird. Aus der getrockneten Lösung erhält man nach doppelter Destillation etwa 5 g (35%) eines blaßgelben Öls, das bei 45° erstarrt. Das Produkt hydrolysiert rasch.

C₁₈H₂₀N₂ (264.4) Ber. C 81.77 H 7.63 N 10.60 Gef. C 82.12 H 7.39 N (9.19)

Diazabutadien-molybdän-tetracarbonyle

Alle Umsetzungen werden zweckmäßig auch dann unter Reinstickstoff durchgeführt, wenn die Endprodukte stabil sind, da sonst Zersetzungsprodukte die Reinigung erschweren.

Allgemeine Vorschrift für Verfahren I: 50 mMol *Diazabutadien-Derivat* werden mit einem geringen Überschuß (ca. 60 mMol) von *Molybdänhexacarbonyl* in 80–100 ccm absol. Benzol 4–10 Stdn. erhitzt. Andere Lösungsmittel haben sich nicht bewährt. Kristallisiert der Komplex schon in der Hitze aus, wird mit einer G3-Schlenk-Fritte die Hauptmenge

²⁰⁾ M. O. Forster und B. B. Dey, J. chem. Soc. [London] **101**, 2238 (1912).

²¹⁾ N. A. Dominin, V. I. Dyurnbaum und V. A. Cherkasova, J. allg. Chem. **28**, 1469 (1958), C. A. **53**, 1313^a (1959).

²²⁾ H. v. Pechmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 1411 (1888).

Produkt abgetrennt und getrocknet. Aus der Lösung kristallisiert beim Erkalten überschüss. Molybdäncarbonyl; die Mutterlauge ergibt nach Einengen und Zugabe von Petroläther weiteres Produkt. Bleibt das Produkt auch in der Kälte gelöst, wartet man die Ausscheidung des Molybdäncarbonyls ab und filtriert. Zum Filtrat gibt man hochsiedenden Petroläther (80–100°) oder Methylcyclohexan und vertreibt durch Kochen die Hauptmenge Benzol. Beim Erkalten scheiden sich die Komplexe **2** als glitzernde Kristalle ab, was bei stark gefärbten Lösungen nur mit einer dicht an das Kristallisationsgefäß gebrachten Lampe zu erkennen ist.

Allgemeine Vorschrift für Verfahren II: 5 mMol eines *Bis(dialkylcyanamid)-molybdän-tetracarbonyls*⁸⁾ werden mit der gleichen Molmenge eines *Diazabutadien-Derivates* in 50 bis 80 ccm absol., stickstoffgesättigtem Benzol bei ca. 50° solange gerührt, bis der Ausgangskomplex vollständig in Lösung gegangen ist. Die weitere Aufarbeitung hängt, wie bei Verfahren I beschrieben, von der Löslichkeit des Komplexes **2** ab.

Allgemeine Vorschrift für Verfahren III: *Diacetyl*, *primäres Amin* und *Molybdänhexacarbonyl* werden in Benzol im angenäherten Verhältnis 1 : 2 : 1 umgesetzt. Je nach dem Siedepunkt desamins wählt man *Diacetyl* oder das *Amin* im Überschuß, um nach erfolgter Umsetzung möglichst nur leichtflüchtige Anteile neben dem Komplex **2** in Lösung zu haben. Nach 6–12stdg. Kochen in Benzol wird wie unter I aufgearbeitet.

Benzildioxim-molybdän-tetracarbonyl (2a): Nach Verfahren I werden mit 20 mMol **1a** nach 4 Stdn. Reaktionszeit neben viel unlöslichem dunklem Nebenprodukt 2.6 g (34%) **2a** mit Zers.-P. 140° erhalten. Beim Umkristallisieren darf die Temperatur 60° nicht überschreiten.

$C_{18}H_{12}MoN_2O_6$ (448.2) Ber. C 48.23 H 2.68 N 6.24 Gef. C 49.01 H 3.17 N 6.31

Diacetyldioxim-molybdän-tetracarbonyl (2b): Mit zunehmender Reaktionszeit geht die Ausbeute nach Verfahren I zurück, und es tritt viel unlösliches Nebenprodukt auf. Aus 38 mMol **1b** wurden nach 4 Stdn. 4.1 g (43%) schwach bronzefarben glänzende, dunkle Kristalle von **2b** mit Zers.-P. 155° erhalten.

$C_8H_8MoN_2O_6$ (324.1) Ber. C 29.65 H 2.49 N 8.64 Gef. C 30.50 H 3.05 N 8.54

Diacetyldihydraxon-molybdän-tetracarbonyl (2c): Nach Verfahren I gewinnt man **2c** in sehr guter Ausbeute: Ansätze von 2–30 mMol **1c** ergaben ohne Aufarbeitung der Mutterlauge 90.5–97.5% reines, orangefarbenes **2c** mit Zers.-Temp. >210°. Umkristallisation ist aus heißem Wasser, Methanol, Aceton oder Chloroform, am besten aus Benzol möglich.

$C_8H_{10}MoN_4O_4$ (322.1) Ber. C 29.83 H 3.13 N 17.39 Gef. C 30.10 H 3.26 N 17.60

Nach Verfahren II erhält man aus 1.8 mMol (770 mg) *Bis(N-cyan-piperidin)-molybdän-tetracarbonyl* und 1.9 mMol (220 mg) **1c** in 20 ccm Benzol nach 5 Stdn. bei 45–50° 260 mg (45%) reines **2c** mit Zers.-P. 210°.

Gef. C 30.07 H 3.22 N 17.50

Verfahren III ist hier erfolgreich anwendbar: 8.6 g (100 mMol) *Diacetyl* und 11.8 g 85-proz. *Hydrazinhydrat* (200 mMol N_2H_4) ergeben mit einem geringen Überschuß an *Molybdänhexacarbonyl* nach 5 Stdn. in siedendem Benzol 32 g (99%) rohes **2c**. Die Hauptfraktion (29.5 g) ist für die meisten Reaktionen rein genug.

Gef. C 30.19 H 3.26 N 17.80

Diacetyl-bis(dimethylhydraxon)-molybdän-tetracarbonyl (2f): 3.0 g (18 mMol) **1f** ergeben nach Verfahren I ein klebriges Produkt, das an Luft aus Benzol/Petroläther umkristallisiert wird. Es verbleiben 3.5 g (52%) dunkelrotbraune Nadeln mit metallischem Glanz vom Zers.-P. 220°.

$C_{12}H_{18}MoN_4O_4$ (378.2) Ber. C 38.11 H 4.80 N 14.81 Gef. C 38.24 H 4.80 N 14.64

Die Substitution von 1.05 g *Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyl* (**4**) mit 0.65 g **1f** führt nach 3 Stdn. in 40 ccm siedendem Benzol zu 200 mg **2f** mit Zers.-Temp. $>200^{\circ}$.

Gef. C 38.42 H 4.67 N 14.43

Diacetyloximhydrazon-molybdän-tetracarbonyl (**2g**): Nach Verfahren I wird in 45% Ausb. ein ziemlich stark verunreinigtes Produkt erhalten.

Nach Verfahren II scheiden sich aus dem 4 Stdn. auf 45° gehaltenen Gemisch von 957 mg (2.5 mMol) *Bis(N-cyan-piperidin)-molybdän-tetracarbonyl* und 286 mg *Diacetyl-oxim-hydrazon* (**1g**) in 40 ccm Benzol/Petroläther (1 : 2) 740 mg (81%) grün-schillernde, dunkle Kristalle von **2g** mit Zers.-P. $>140^{\circ}$ ab.

$C_8H_9MoN_3O_5$ (323.1) Ber. C 29.74 H 2.81 N 13.00 Gef. C 30.70 H 3.64 N 13.72

Diacetyldianil-molybdän-tetracarbonyl (**2h**): Nach Verfahren III entstehen aus 64 mMol *Anilin* (Unterschlußkomponente) nach 13 Stdn. 4.70 g grünschillernde Kristalle **2h** (30%) neben etwas freiem *Diacetyldianil*, die (unter Stickstoff) bei 285° unzersetzt schmelzen.

$C_{20}H_{16}MoN_2O_4$ (444.3) Ber. C 54.07 H 3.63 N 6.31 Gef. C 54.00 H 3.90 N 6.28

2h wird auch nach Verfahren I durch Reaktion von freiem *Diacetyldianil* mit *Molybdän-carbonyl* erhalten. Die Identität beider Produkte belegt das IR-Spektrum.

Diacetyl-bis(4-chlor-anil)-molybdän-tetracarbonyl (**2i**): Das nach Verfahren III dargestellte **2i** ist luftempfindlich, schmilzt unter Stickstoff aber erst $>265^{\circ}$.

$C_{20}H_{14}Cl_2MoN_2O_4$ (513.2) Ber. C 46.81 H 2.75 N 5.46 Gef. C 46.61 H 2.96 N 5.57

Diacetyl-bis(cyclopropylimid)-molybdän-tetracarbonyl (**2k**): Nach Verfahren III ergeben 35 mMol *Diacetyl* (3.0 g) mit überschüss. *Cyclopropylamin* (4.8 g; 84 mMol) nach Umkristallisation des Rohprodukts 6.35 g (49%) metallisch grün schillernde Kristalle von **2k** mit Schmp. $130-133^{\circ}$. Mit dem freien Liganden **1k** wird nach Verfahren I das gleiche Produkt gebildet.

$C_{14}H_{16}MoN_2O_4$ (372.2) Ber. C 45.17 H 4.33 N 7.53 Gef. C 45.81 H 4.54 N 7.74

Diacetyl-bis(cyclohexylimid)-molybdän-tetracarbonyl (**2l**): Nach Verfahren III entsteht unter den normalen Reaktionsbedingungen aus 5 ccm (41 mMol) *Cyclohexylamin* mit überschüss. *Diacetyl* und *Molybdän-carbonyl* nach 11 Stdn. fast quantitativ **2l**. Nach Umlösen aus Benzol verbleiben 6.6 g (71%) reines **2l** als rotbraune Kristalle mit Schmp. 265° .

$C_{20}H_{28}MoN_2O_4$ (456.4) Ber. C 52.63 H 6.18 N 6.14 Gef. C 52.25 H 6.25 N 6.02

Diacetyl-bis(benzylimid)-molybdän-tetracarbonyl (**2m**): Mit *Benzylamin* (5.85 g; 55 mMol) im Unterschluß ergibt Verfahren III nach 12 Stdn. ein dunkles Rohprodukt, aus dem nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther 7.30 g (57%) reine, grünschillernde Kristalle von **2m** mit Schmp. (im geschlossenen Rohr unter Stickstoff) $179-180^{\circ}$ erhalten werden.

$C_{22}H_{20}MoN_2O_4$ (472.4) Ber. C 55.94 H 4.27 N 5.93 Gef. C 55.75 H 4.39 N 5.83

Der Komplex **2m** entsteht sowohl durch Umsetzung von **1m** nach Verfahren I als auch bei der thermischen Reaktion von *Diacetyldihydrazon-molybdän-tetracarbonyl* (**2e**) mit *Benzylamin* in siedendem Benzol (s. Gl. (5)). Es werden nach 6-7 Stdn. in 40% Ausb. grünschillernde Nadeln vom Schmp. 180° erhalten, die IR-spektroskopisch mit auf anderen Wegen gewonnenen Proben von **2m** identisch sind.

Darstellung und spektroskopische Daten der Verbindungen 5-8

Ein wahrscheinlich hydrazon-verbrückter Komplex der Struktur **5** entsteht beim Erhitzen von *Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyl* (**4**) mit *Diacetyldihydrazon* (**1e**) in Benzol nach wenigen Min. als ziegelrote, unlösliche Verbindung, die mit konz. Salzsäure im Gegensatz zu **2e** keine Blaufärbung gibt und sich schon ab 120° deutlich zersetzt.

IR: Metallcarbonyl-Absorptionen bei 1901/cm, s (A'), 1786/cm, s (A'), 1732/cm, s (A''); C=N 1524/cm.

$C_{18}H_{30}Mo_2N_{12}O_6$ (702.4) Ber. C 30.76 H 4.29 N 23.93 Gef. C 30.65 H 4.36 N 22.63

Erhitzt man **5** längere Zeit in Benzol, so kristallisieren aus der filtrierten Lösung orangefarbene Nadeln von **2e** mit Zers.-P. 210°. Aus 982 mg **5** konnten 85 mg **2e** (ca. 10%) erhalten werden.

Diacetyldihydrizon-triphenylphosphin-molybdän-tricarbonyl (6): 570 mg (176 mMol) **2e** und 830 mg (3.15 mMol) *Tripheylphosphin* ergeben nach 5stdg. Kochen in Benzol unter Stickstoff 870 mg (89%) leuchtend rote Kristalle von reinem **6** mit Zers.-P. 190°.

IR: Metallcarbonyl-Absorptionen bei 1912/cm, s (A'), 1831/cm, s (A'), 1779/cm, s (A'').

Elektronenspektrum in Methanol:

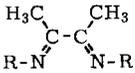
ν_m	21700	26400	32000	38200 (cm ⁻¹)
ϵ_m	3250	2130	sh	22600 (l/Mol·cm)

$C_{25}H_{25}MoN_4O_3P$ (556.4) Ber. C 53.97 H 4.53 N 10.07 Gef. C 53.81 H 4.45 N 9.96

Diazabutadien-molybdän-tricarbonyl-jodide 7 entstehen bei der Umsetzung aller *Diazabutadien-molybdän-tetracarbonyl 2e–m* mit *Jod*. In Gleichung (5) ist die Reaktion von **2e** mit Jod angegeben. Die Struktur der Produkte ist noch unbekannt; da auch die Analysenwerte von den theoretischen erheblich abweichen, muß teilweise mit einer Sekundärreaktion des Halogens mit dem Liganden gerechnet werden.

In Tab. 7 sind die Metallcarbonyl-Valenzfrequenzen der Tetracarbonyl den der „Tri-carbonyl-Jodide“ gegenübergestellt.

Tab. 7. Metallcarbonyl-Valenzfrequenzen einiger Diazabutadien-molybdän-tetracarbonyl und ihrer Umsetzungsprodukte mit Halogenen X₂ (in cm⁻¹)

Ligand 	Ligand-Mo(CO) ₄		Ligand-Mo(CO) ₃ X	
	ν_{CO}	X	ν_{CO}	Farbe
R = C ₃ H ₅	2012	J	2020	schwarzviolett
	1890		—	
	1855		1931	
	1802			
C ₆ H ₅	2016	J	2058	schwarzviolett
	1901		1980	
	1869		1938	
	1832			
CH ₂ –C ₆ H ₅	2000	J	2033	ziegelrot
	1890		1969	
	1862		1927	
	1825			
NH ₂	2028	J	2045	gelb
	1905		1994	
	1880		1957	
	1845			
			Br	

Das protonierte *Diacetyldihydrason-molybdän-tetracarbonyl* (**8**), das bei der Einwirkung konzentrierter Mineralsäuren wie *Salzsäure* oder *Schwefelsäure* auf **2e** entsteht, kann durch Einleiten von Chlorwasserstoff in benzolische Lösungen von **2e** als blaues, hydrolyseempfindliches Pulver erhalten werden. Zur Aufnahme des Elektronenspektrums in konz. Salzsäure muß wegen der erforderlichen geringen Konzentration bei sehr hoher Extinktion schnell gemessen werden, da verdünnte Lösungen von **8** nicht stabil sind. $\nu_m = 17900/\text{cm}$ (in konz. Salzsäure), $\nu_m = 21000/\text{cm}$ (in Methanol/Salzsäure).

Die *Infrarotspektren* wurden mit einem Perkin-Elmer-Spectrograph Modell 21 mit NaCl-Optik aufgenommen. Flüssige Proben wurden kapillar, feste in Nujol/Hostafion-Suspensionen oder als Lösungen in Chloroform bzw. Methylenchlorid vermessen.

Die *Elektronenspektren* wurden sämtlich mit einem Cary-Spectrophotometer Modell N 14 der Applied Physics Corporation vermessen, als Lösungsmittel dienten Uvasole der Firma Merck, Darmstadt.

[301/66]
