

Heindirk tom Dieck und Ingo W. Renk

Zur Komplexchemie von Vierzentren- π -Systemen, III¹⁾

Farbe, Solytochromie und Reduktionspotentiale der 1,4-Diaza-butadien-molybdäntetracarbonyle

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt am Main

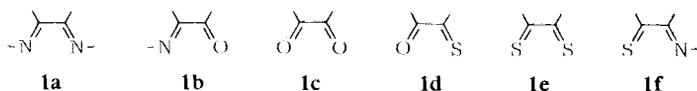
(Eingegangen am 29. Juli 1970)

Molybdäncarbonyl-Komplexe des =N=C=C=N -Systems (1,4-Diaza-butadien = DAB) zeigen eine antiparallel zum Grundzustandsdipolmoment gerichtete intensive farbgebende Elektronenanregung, deren an dreiunddreißig meist neuen Verbindungen untersuchte Solytochromie direkte Aussagen über die Größe der Metall-Ligand-Termwechselwirkung und damit über die π -Rückbindung gestattet. Die Delokalisierung der Metall-d-Elektronen ist abhängig von den Substituenten des DAB-Systems, der Komplexgrundzustand enthält aber formal 0-wertiges Molybdän. Die konkurrierenden induktiven, mesomeren und sterischen Effekte der DAB-Liganden sind in den polarographischen Reduktionspotentialen der Komplexe und Liganden selbst ebenfalls genau abgrenzbar, bestätigen die Solytochromie-untersuchungen und lassen sich im Rahmen einfacher Störungstheorie widerspruchsfrei deuten.

Complex Chemistry of Four-Centre π -Systems, III¹⁾. Colour, Solytochromy and Reduction Potentials of (1,4-Diazabutadiene)molybdenum Tetracarbonyls

Molybdenum tetracarbonyl complexes of the =N=C=C=N -system (1,4-diazabutadiene = DAB) show an intense, low energy electronic transition, which is antiparallel to the ground state dipole moment; its solvent dependance is measured for 33 mostly new compounds and shows directly the amount of metal-ligand interaction, and thus of π -backbonding. The π -delocalisation of metal-d-electrons strongly depends on the substituents of the DAB-system, but the complex ground state has still molybdenum in the valence state 0. The competing mesomeric, inductive and steric effects of the DAB ligands can be separated, too, by polarographic reduction potentials of complexes and ligands. The results can be understood in terms of simple perturbation theory.

1,4-Hetero-butadien-Systeme **1a**–**1f** bilden mit vielen Übergangsmetallen stabile Komplexe, zu deren Charakteristiken auffallend intensive, langwellige Absorptionsbanden zählen, die den kristallinen Verbindungen häufig metallischen Glanz verleihen²⁾.

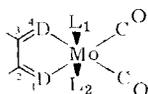


¹⁾ Als II. Mitteil. soll gelten: H. tom Dieck und I. W. Renk, Chem. Ber. 104, 92 (1971), vorstehend.

²⁾ 2a) H. Bock und H. tom Dieck, Angew. Chem. 78, 549 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 520 (1966); 2b) F. Röhrscheid, A. L. Balch und R. H. Holm, Inorg. Chem. 5, 1542 (1966); G. N. Schrauzer und V. P. Mayweg, J. Amer. chem. Soc. 87, 3585 (1965); L. F. Lindloy und S. E. Livingstone, Coordinat. Chem. Rev. [Amsterdam] 2, 173 (1967).

Die Ähnlichkeit des spektroskopischen und elektrochemischen Verhaltens von Komplexen dieser Vierzentren- π -Systeme ist zwar schon häufiger aufgezeigt worden³⁾, doch fehlt eine einheitliche Deutung des Komplexverhaltens; ausgehend von der Zentrenzahl der Liganden und der Komplexsymmetrie lassen sich auf der Grundlage der einfachen Störungstheorie befriedigende Verallgemeinerungen erzielen.

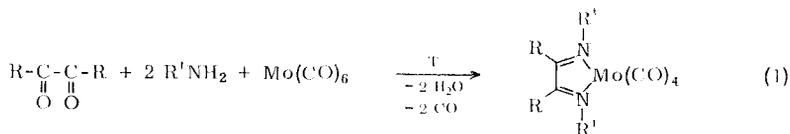
Es hat sich als besonders günstig erwiesen, elektronenspektroskopische Messungen an Heterobutadienkomplexen der Symmetrie C_{2v} mit nur einem Liganden **1** vorzunehmen⁴⁾. In C_{2v} sind nämlich Hauptsymmetrieachse z und Dipolmomentvektor μ totalsymmetrisch. Elektronenübergänge in oder entgegen dieser Richtung sind daher Übergänge zwischen Zuständen gleicher Symmetrie, so daß deren Beschreibung immer Termwechselwirkungen des Metalls und des Liganden mit umfaßt. Komplexe noch geringerer Symmetrie (C_2 , C_s) werden als gestörtes C_{2v} -System behandelt.



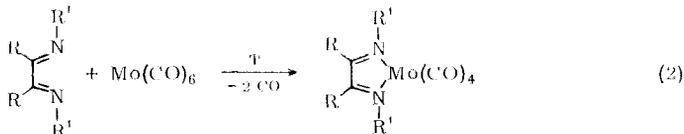
1,4-Hetero-butadien-molybdän-carbonyle sind ideal zum Studium des Komplexverhaltens geeignet, denn nicht nur jedes der Zentren 1–4 des Liganden kann durch Substitution gesondert beeinflußt werden, sondern man hat durch Ersatz von $L = CO$ gegen andere Liganden wie Phosphine⁵⁾ auch eine zusätzliche Störmöglichkeit am Metall.

Wir betrachten zunächst die 1,4-Diaza-butadien-molybdäntetracarbonyle, deren Darstellung unter Berücksichtigung der Luftempfindlichkeit der meisten Metall(0)-Verbindungen in Lösung ziemlich komplikationslos nach einem der drei folgenden Wege vorgenommen wird⁶⁾.

A) Komplexe, die thermisch und gegen Hydrolyse stabil sind oder bei denen der Diazabutadien-Ligand nicht in freier Form isoliert werden kann, werden aus dem entsprechenden 1,2-Diketon, der Aminokomponente und Molybdänhexacarbonyl in situ dargestellt gemäß (1):



B) Tetracarbonyle geringerer Stabilität erhält man meist besser aus den fertigen Diazabutadien-Liganden (DAB) durch thermische Reaktion mit Molybdän-carbonyl nach (2):



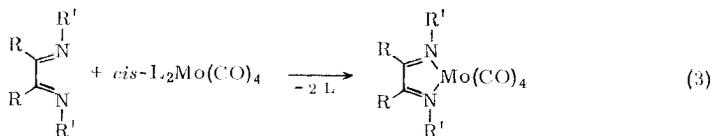
3) J. A. McCleverty, Progress in Inorg. Chem. (Cotton Edit.), Vol. 10, S. 49–221, und dort zitierte Literatur.

4) H. tom Dieck und I. W. Renk, Angew. Chem. 82, 805 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 793 (1970).

5) H. tom Dieck und H. Friedel, Chem. Commun. 1969, 411.

6) H. Bock und H. tom Dieck, Chem. Ber. 100, 228 (1967).

C) Thermisch labile Komplexe, insbesondere solche, die nicht in Substanz zu isolieren sind, bereitet man durch nucleophile Substitution von L mit einem DAB-Liganden aus speziell hierfür geeigneten, leicht zugänglichen *cis*-Tetracarbonylen *cis*-L₂Mo(CO)₄. Am besten bewährt haben sich solche mit L = Dimethylcyanamid^{7a)} oder Triphenylphosphinoxid^{7b)}.



Tab. 1. Darstellungsverfahren und Metalcarbonylvalenzfrequenzen (cm⁻¹) von 1,4-Diazabutadien-molybdäntetracarbonylen

Nr.	R	R'	Darst.	ν_1 (A ₁)	ν_2 (B ₂)	ν_3 (A ₁)	ν_4 (B ₁)
2	H	H	CH ₃	A	2028	1916	1887 1812
3	H	H		A, C	2020	1919	1887 1838
4	H	H	CH(CH ₃) ₂	A, C	2012	1917	1906 1859 ^{a)}
5	H	H	C(CH ₃) ₃	A, B, C	2020	1916	1866 1807
6	H	H	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	A, B, C	2024	1931	1887 1818
7	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	A	2018	1928	1887 1832
8	H	H	C ₆ H ₅	A	2028	1946	1883 1815
9	H	H	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>o</i>)	B, C	2019	1935	1834
10	H	H	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)	A, B, C	2015	1930	1877 1812
11	H	H	C ₆ H ₄ -OH-(<i>p</i>)	A, B, C	2020	1935	1870 1804
12	H	H	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	B, C	2018	1935	1880 1810
13	H	H	C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ -(<i>p</i>)	B, C	2010	1905	1883 1818
14	H	H	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -(2.6)	B, C	2002	1910	1875 1845
15	H	H	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -(2.5)	B, C	2004	1920	1894 1856
16	H	H	NH ₂	C	2018	1920	1865 1835
17	H	CH ₃	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	A	2010	1900	1867 1817
18	H	CH ₃	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C	nicht bestimmt		
19	CH ₃	CH ₃	CH ₃	A	2020	1919	1866 1825
20	CH ₃	CH ₃		A, B, C	2012	1890	1855 1802
21	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	A	2022	1902	1890 1844 ^{a)}
22	CH ₃	CH ₃	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	A	2008	1890	1852 1812
23	CH ₃	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	A	2000	1890	1862 1825
24	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	A, B, C	2016	1902	1869 1832
25	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>o</i>)	A, B, C	1998	1909	1891 1860
26	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)	A, B, C	2008	1896	1865 1834
27	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	A, B, C	2005	1900	1869 1835
28	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ -(<i>p</i>)	A, B, C	2016	1916	1866 1835
29	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -(2.6)	C	nicht bestimmt		
30	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	A, B, C	2016	1912	1869 1818
31	CH ₃	CH ₃	NH ₂	A, B, C	2028	1905	1890 1845
32	-	[CH ₂] ₃	N(CH ₃) ₂	B, C	2012	1904	1873 1814
33	Naph-	-	<i>n</i> -C ₄ H ₉	A	2000	1883 (br)	1834
34	Naph-	-	N(CH ₃) ₂	A	2018	1887 (br)	1835

a) In CS₂-Lösung.

7) ^{7a)} H. Bock und H. tom Dieck, Z. anorg. allg. Chem. **345**, 9 (1966); ^{7b)} H. Bock und H. tom Dieck, Z. Naturforsch. **21b**, 739 (1966).

Viele dieser Substitutionen lassen sich unterhalb Raumtemperatur mit guter Ausbeute durchführen. Auch die meisten DAB-Molybdäntricarbyl-⁸⁾ und -dicarbonyl-Komplexe⁹⁾ werden durch ähnliche Substitutionsreaktionen bei milden Bedingungen dargestellt.

Tab. 2. Längstwellige Absorptionsmaxima von 1.4-Diaza-butadien-molybdäntetracarbylen in Dimethylformamid und Benzol (cm^{-1})

Nr.	R		R'	$\tilde{\nu}_m$ (DMF)	$\tilde{\nu}_m$ (Benzol)	$\Delta\tilde{\nu}$
2	H	H	CH ₃	20000	18762	1238
3	H	H		20100	18553	1547
4	H	H	CH(CH ₃) ₂	20325	18622	1703
5	H	H	C(CH ₃) ₃	20877	18762	2115
6	H	H	c-C ₆ H ₁₁	21275	18553	2722
7	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	19120	18050	1070
8	H	H	C ₆ H ₅	17606	16570	1036
9	H	H	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(o)	18215	17391	824
10	H	H	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(p)	17621	16584	1037
11	H	H	C ₆ H ₄ -OH-(p)	17857	16622	1235
12	H	H	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(p)	17699	16502	1197
13	H	H	C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ -(p)	18350 ^{a)}	16130 sh ^{b)}	
14	H	H	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -(2.6)	18116	17241	875
15	H	H	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -(2.5)	18248	17422	826
16	H	H	NH ₂	24272	21552	2720
17	H	CH ₃	c-C ₆ H ₁₁	20986	19011	1975
18	H	CH ₃	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(p)	18587	17182	1405
19	CH ₃	CH ₃	CH ₃	21740	19781	1959
20	CH ₃	CH ₃		21276	19194	2082
21	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	22124	19802	2322
22	CH ₃	CH ₃	c-C ₆ H ₁₁	22075	19724	2351
23	CH ₃	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	20619	18940	1679
24	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	19685	18181	1504
25	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(o)	19763	18181	1582
26	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(p)	19724	18181	1543
27	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(p)	19744	18149	1595
28	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ -(p)	21505	18018	
29	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -(2.6)	24390 sh ^{c)}	21052 sh ^{c)}	
30	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	19417	17794	1623
31	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	21505	19417	2088
32	CH ₃	CH ₃	NH ₂	25700 ^{d)}	23095	2605
33	-[CH ₂] ₃ -	-	N(CH ₃) ₂	21186	19231	1955
34	Naph- thylen-(1.8)-	Naph- thylen-(1.8)-	n-C ₄ H ₉	18349	17212	1137
34	Naph- thylen-(1.8)-	Naph- thylen-(1.8)-	N(CH ₃) ₂	18484	17241	1243

a) Sehr breite Doppelbande.

b) Als Schulter ausgeprägte Vorbande.

c) Zweite Bande als Schulter ausgeprägt.

d) Bande überlappt sehr stark mit der in allen Komplexen etwa konstant bei 25700–27500/cm auftretenden, intensiven Absorption.

⁸⁾ H. tom Dieck und I. W. Renk, Chem. Ber., in Vorbereitung.

⁹⁾ H. Friedel, I. W. Renk und H. tom Dieck, J. organomet. Chem. **26** (1971) Nr. 2.

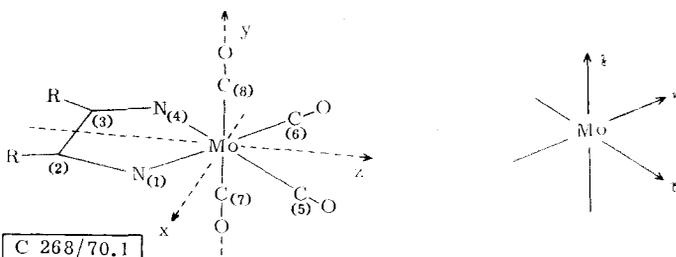
Die für die Verfahren B und C benötigten Liganden sind durch direkte Kondensation von 1,2-Dicarbonylen mit Aminoverbindungen zugänglich¹⁰⁾.

In Tab. 1 sind die von uns erfolgreich erprobten Darstellungsverfahren für Diazabutadien-molybdäntetracarbonyle angegeben. Wenn der Ligand isoliert werden kann, ist C immer anwendbar, bei thermisch stabilen Liganden auch B. Außerdem enthält Tab. 1 die vier IR-aktiven Metallcarbonylvalenzfrequenzen, deren Auftreten das sicherste Diagnostikum für das Vorliegen eines Tetracarbonyls ist. Diese Werte, die aus Spektren in Nujol/Hostafflon-Suspensionen erhalten wurden, sind zwar typisch für die individuellen Verbindungen, können aber untereinander nicht alle verglichen werden, da wegen der sehr unterschiedlichen Löslichkeit der Substanzen in Kohlenwasserstoffen die Werte zum Teil Lösungsspektren im unpolaren Medium, zum Teil Feststoffspektren entsprechen. Ähnlich wie die längstwelligen Elektronenabsorptionsbanden unterliegen auch die Frequenzen ν_3 und ν_4 erheblichen Lösungsmiteleinflüssen.

In Tab. 2 sind die Wellenzahlen der längstwelligen Elektronenabsorptionsbanden in zwei Lösungsmitteln sehr unterschiedlicher Polarität sowie mit $\Delta\nu$ die hypsochrome Verschiebung beim Übergang vom unpolaren ins polare Medium angegeben. Diese Werte bilden die Grundlage für die nachfolgende Diskussion der Elektronenspektren der Diazabutadien-molybdäntetracarbonyle.

Diskussion der Elektronenspektren

In *cis*- oder *trans*-konfigurierten Vierzentren- π -Systemen sind in allen vier Eigenwerten die Eigenvektoren (Koeffizienten) ungleich Null, solange eine von Null verschiedene π -Wechselwirkung zwischen den einzelnen Zentren angenommen wird. Daher wirkt grundsätzlich jede Substitution an den Zentren 2/3 ähnlich wie an den Zentren 1/4. Die Größe einer Substituentenwirkung als Funktion der Koeffizienten-größe ist allerdings schon aus präparativen Gründen nicht zu ermitteln, da nur bestimmte Substituenten an den einzelnen Zentren die Bildung stabiler Komplexe zulassen.



Abbild. 1. Bezeichnung und Koordinaten in C_{2v} -Komplexen und normale Achsen des O_h -Komplexes

¹⁰⁾ H. tom Dieck und J. W. Renk, Chem. Ber., in Vorbereitung.

Da aber, wie früher bereits angedeutet⁴⁾, in den Chelatkomplexen der Vierzentrensysteme die Wechselwirkung Ligand/Metall von entscheidender Bedeutung für das gesamte elektronische Verhalten ist, betrachten wir zunächst das Symmetrieverhalten der Valenzorbitale der getrennten Systeme. Abbild. 1 gibt die Koordinaten der C_{2v} -Komplexe und die Koordinatentransformation von den normalen Oktaederachsen an, in Tab. 3 ist das Transformationsverhalten unter C_{2v} zusammengestellt.

Tab. 3. Transformationseigenschaften der Metall- und Ligandenorbitale unter C_{2v}

C_{2v}	Metall	Liganden
A_1	4s 4p _z 3d _{yz} 3d _{x²-y²}	$\sigma_1 + \sigma_4, \sigma_5 + \sigma_6, \sigma_7 + \sigma_8$ $\pi_5^h + \pi_6^h, \pi_7^z + \pi_8^z$
A_2	3d _{xy}	$\pi_5^y - \pi_6^y, \pi_7^x - \pi_8^x$ ψ_2, ψ_4
B_1	4p _x 3d _{xz}	$\sigma_1 - \sigma_4, \sigma_5 - \sigma_6$ $\pi_5^h - \pi_6^h, \pi_7^x + \pi_8^x$
B_2	4p _y 3d _{yz}	$\sigma_7 - \sigma_8,$ ψ_1, ψ_3 $\pi_5^y + \pi_6^y, \pi_7^z - \pi_8^z$

Mit σ sind die Orbitale der freien Elektronenpaare an den indizierten Zentren bezeichnet. ψ_i sind die Vierzentrenorbitale des Chelatliganden, indiziert mit steigender Energie bzw. Knotenzahl. π_i sind die hier interessierenden Orbitale an den Kohlenoxidgruppen; der obere Index gibt deren Lage an, h = in der xz-Ebene. Die in Abbild. 1 angegebenen beiden Achsensysteme für verschiedene Symmetrien unterscheiden sich wesentlich dadurch, daß bei C_{2v} x- und z-Achse nicht mehr mit σ -Bindungsachsen zusammenfallen wie in O_h .

Die Transformationsgleichungen heißen:

$$x = \frac{1}{\sqrt{2}}(r - v) \quad y = z \quad z = \frac{1}{\sqrt{2}}(r + v)$$

Die symmetriegerechten d-Orbitale in C_{2v} entsprechen also folgenden in O_h :

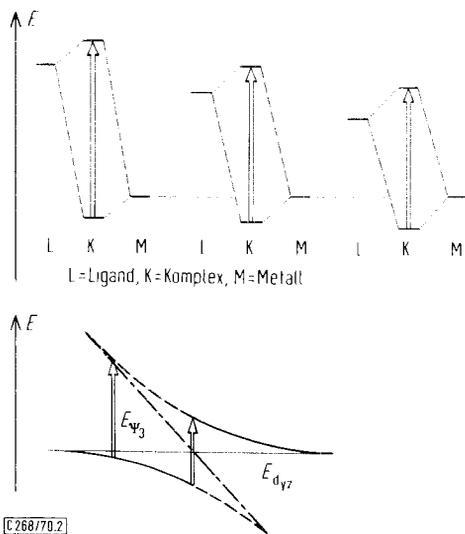
$$\begin{aligned} d_{xy} (A_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{r_1} - d_{r_3}) \\ d_{xz} (B_1) &= d_{r^2 - y^2} \\ d_{yz} (B_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{r_3} + d_{r_1}) \\ d_{x^2 - y^2} (A_1) &= d_{r_1} \\ d_{y^2} (A_1) &= d_{r^2} \end{aligned}$$

d_{xz} und d_{y^2} sind entsprechend der Achsenwahl die σ -antibindenden Orbitale, während für π -Wechselwirkungen von Orbitalen senkrecht zur xz-Ebene d_{xy} und d_{yz} zur Verfügung stehen.

Aus einem qualitativen MO-Schema der vorliegenden Komplexe ist nur der innere Teil von Interesse. Die höchsten besetzten Orbitale sind drei d-Orbitale des Metalls, die niedrigsten unbesetzten Orbitale sind zweifelsohne π^* -Orbitale der Liganden. Die wichtigsten Orbitale sind die aus der Darstellung B_2 , d. h. d_{yz} und ψ_3 , sowie die ent-

sprechenden π -Orbitale der CO-Gruppen, die nach B_2 reduzieren. Diese letzteren werden aber zunächst unverändert belassen und sind deshalb bei der nachfolgenden Diskussion so aufzufassen, als wäre ihre Wechselwirkung mit dem Metall-d-Orbital bereits berücksichtigt¹¹⁾.

Tritt nun entsprechend Abbild. 2 Termwechselwirkung des energetisch niedrigeren d_{yz} mit dem Vierzentrenorbital ψ_3 ¹²⁾ ein, so ist der Grundzustand dieses Komplexes durch überwiegende Beteiligung eines Metall-Orbitals beschreibbar. Anregung in den entsprechenden höheren Zustand gleicher Symmetrie ergibt den eingangs erwähnten erlaubten, z-polarisierten Übergang. Im angeregten Zustand ist entsprechend überwiegend das Ligandenorbital ψ_3 beteiligt, so daß insgesamt von einer Elektronenübertragung vom Metall auf den Vierzentrenliganden gesprochen werden kann. Im Bilde der LF-Theorie wäre sogar ein ganzes Elektron in dieser Richtung übertragen worden.



Abbild. 2. Abhängigkeit der Anregungsenergie von der Energie des Ligandenorbitals ψ_3 bei konstanter Energie $E_{d_{yz}}$

Die oben gemachte Annahme, daß d_{yz} ursprünglich niedriger lag als ψ_3 , wird durch die Meßergebnisse gerechtfertigt. Vergleicht man entsprechend substituierte Komplexe der Glyoxal- und Methylglyoxalreihe mit der Diacetylreihe, d. h. in der Reihe zu-

- 11) Das ist natürlich nur sinnvoll, solange man in der Tetracarbonylreihe bleibt, streng genommen dürften sich die Nichtdiagonalelemente der Metall-CO-Wechselwirkungsmatrix nicht ändern. In unserer Beschreibung hat somit der Metallterm d_{yz} endliche, wenn auch kleine Koeffizienten an den CO-Gruppen aus den Linearkombinationen $\pi_i \pm \pi_j$ in B_2 (Tab. 3).
- 12) ψ_i sind die Vierzentrenorbitale des Chelatliganden nach erfolgter σ -Koordination, deren großer Effekt aus den polarographischen Daten hervorgeht. SCF-MO-Rechnungen¹³⁾ zeigen den Einfluß auf die Orbitalenergien infolge der formalen Positivierung bei Koordination ebenfalls deutlich.
- 13) T. Ito, N. Tanaka, I. Hanazaki und S. Nagakura, Bull. chem. Soc. Japan **41**, 365 (1968).

nehmender induktiver Destabilisierung von ψ_3 durch Methylsubstitution, findet man für die Anregungsenergien der CT-Bande der Mo-Komplexe:

$$\tilde{\nu}_{\text{H,H}} < \tilde{\nu}_{\text{H,CH}_3} < \tilde{\nu}_{\text{CH}_3,\text{CH}_3}$$

Ist die destabilisierende Wirkung der Methylgruppen additiv, sollten ohne Termwechselwirkung die Frequenzdifferenzen zwischen (H,H)- und (H,CH₃)-Komplexen ebenso groß sein wie zwischen (H,CH₃)- und (CH₃,CH₃)-Komplexen. Da aber mit zunehmender Energiedifferenz $\Delta E = E_{\psi_3} - E_{d_{yz}}$ diese Wechselwirkung erheblich abnimmt, kann durch die Tatsache, daß die Energiedifferenz zwischen (H,CH₃)- und (CH₃,CH₃)-Komplexen größer ist, deren Vorhandensein experimentell bestätigt werden.

Vergleicht man aus Tab. 2 die Benzol-Werte der Verbindungen mit R' = Cyclohexyl (**6**, **17**, **22**) und R' = C₆H₄-OCH₃-(*p*) (**12**, **18**, **27**) findet man die letztere Differenz etwa 50% größer. Die Messungen im unpolaren Benzol eignen sich hier besser, da mit zunehmender Stärke der Solvatisierung¹⁴⁾ sterische Effekte nicht mehr vernachlässigbar sind. Aber auch bei *N*-phenylierten DAB-Komplexen besteht, wie Stereomodelle lehren, eine durch die Methylgruppen in 2,3-Stellung bedingte erhebliche sterische Behinderung, die allerdings nicht so groß ist wie die mit den Carbonylkohlenstoffatomen 5 und 6.

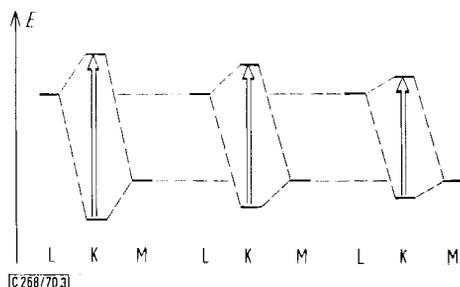
Phenylsubstitution wirkt ähnlich wie eine Kettenverlängerung¹⁵⁾ auf das hier interessierende ψ_3 absenkend. Alle Phenylderivate, auch wenn der Ring nicht ganz planar stehen kann, absorbieren bei kleineren Wellenzahlen als entsprechende 1,4-Dialkyl-DAB-Komplexe, wie ein Blick auf Tab. 2 zeigt. Der Einfluß von *p*-Substituenten am Phenylkern ist erwartungsgemäß klein im Vergleich zu den Erstsustituenten an den Zentren 1/4. Auch ist die Variationsbreite bei Tetracarbonylkomplexen nicht sehr groß, da ziehende Substituenten die Bildung stabiler Komplexe nicht mehr zulassen. Auch die freien Liganden sind nur mit schiebenden Substituenten darstellbar¹⁰⁾.

Der Phenylring kann natürlich nur dann ψ_3 stark stabilisieren, wenn er hinreichend planar (in *xz*) liegt, wie das für Glyoxal-bis-anil-Derivate anzunehmen ist. Hier kann man den viel stärkeren Einfluß der ersten Substituenten am Vierzentrensystem studieren. Vergleicht man den Glyoxal-bis-[2-methyl-anil]-Komplex mit dem Diacetyldianil-Komplex (**9** und **24**) (beide Systeme sollten sterisch ähnlich sein), so absorbiert der erstere noch bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen. Hat die erste *o*-Substitution des Ringes in **9** gegenüber dem unsubstituierten Glyoxaldianil-Komplex **8** erwartungsgemäß wegen der erzwungenen Ringverdrillung eine deutliche hypsochrome Verschiebung bedingt (die *p*-Methyl-Verbindung **10** ist ja kaum von **8** verschieden), wird dieser Effekt durch die Methylierung der zweiten *o*-Position nicht mehr verstärkt. Vielmehr tritt bei **14** gegenüber **9** eine schwach bathochrome Verschiebung der intensiven Absorption auf, die man weder induktiv (die zweite Methylgruppe sollte als induktiv schiebender Substituent ψ_3 destabilisieren) noch mesomer (die Verdrillung des Ringes kann nur mehr zunehmen) aus dem Liganden selbst erklären kann. Die erhebliche sterische Wechselwirkung der Metallcarbonylgruppen und der *o*-Sub-

¹⁴⁾ W. Liptay, Angew. Chem. **81**, 195 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 177 (1969).

¹⁵⁾ E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendungen, Bd. I, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1968.

stituenten kann entweder zu einem Herauskippen des N—C—C—N-Systems aus der xz-Ebene oder zu einer Aufweitung des Stickstoff-Metall-Bindungsabstands führen. Durch beides wird die b_2/b_2 -Termwechselwirkung geringer, und die Anregung bathochrom verschoben (s. Abbild. 3). Diese starke sterische Wechselwirkung zeigt sich typisch auch am Muster der Carbonyl-IR-Absorptionen. Ähnlich wie bei einem kürzlich von uns beschriebenen μ -Azin-molybdäncarbonyl¹⁶⁾ wird durch Herauskippen der $C_{(7)}O$ - und der $C_{(8)}O$ -Gruppe aus der y -Richtung (Abbild. 1) deren Wechselwirkung soweit verringert, daß die energiereiche A_1 -Schwingung z. Tl. unterhalb



Abbild. 3. Abhängigkeit der Anregungsenergie von der Größe der b_2/b_2 -Wechselwirkung bei konstanten Ausgangsenergien

2000/cm auftritt (s. Tab. 1). Besonders schön lassen sich auch die sterischen Effekte anhand der Darstellbarkeit von 1,4-dialkylierten DAB-Komplexen mit Triphenylphosphin an Stelle dieser CO-Gruppen in Abhängigkeit von der Raumerfüllung dieser Alkylgruppen zeigen^{8,9)}.

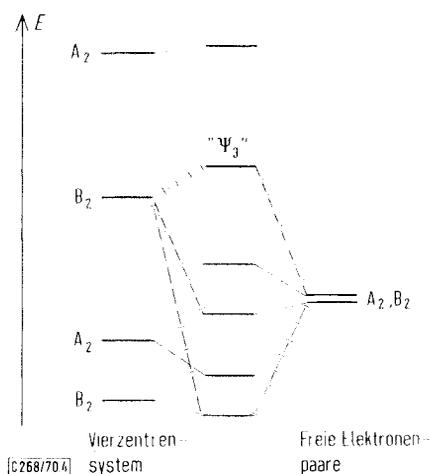
Bei *o*-substituierten Komplexen des Diacetyldianils fällt schließlich auf, daß entgegen der elektronischen Erwartung Mono-*o*-Methylierung gar keinen Effekt zu machen scheint, doppelte *o*-Methylierung sogar den Komplex mit der längstwelligen Absorption aller Diacetylderivate **19**–**31** liefert. Beide Befunde sind aber ähnlich wie oben durch die konkurrierende Wirkung sterischer und elektronischer Faktoren zu erklären. Mono-*o*-Methylierung bringt bei Diacetylderivaten (**25**) sehr ähnliche sterische Verhältnisse wie doppelte Methylierung bei Glyoxaldianil-Komplexen (**14**). Eine nochmalige Methylierung am Diacetyldianil-System führt im Komplex **29** zu dermaßen ungünstigen sterischen Verhältnissen, daß der oben angegebene Effekt abnehmender b_2/b_2 -Wechselwirkung der bestimmende „Substituenteneffekt“ wird.

Ist mit den Komplexen substituierter Anile vom Glyoxal und Diacetyl deutlich gemacht worden, wie sterische und elektronische Faktoren gemeinsam den Substituenteneffekt ausmachen, mag im Beispiel der Hydrazone die Konkurrenz von induktivem und mesomerem Effekt veranschaulicht werden.

Diazabutadien-molybdäntetracarboyle mit 1,4-NH₂-Substituenten sind die einzigen nur gelben bis orangefarbenen Verbindungen dieser Serie und fallen damit auffallend aus dem Absorptionsbereich der sonst meist violetten bis grünen Komplexe heraus. Dimethylamino-Substituenten NR₂ in dieser Position verhalten sich dagegen ähnlich wie etwa Alkylsubstituenten⁶⁾.

¹⁶⁾ H. tom Dieck, I. W. Renk und H.-P. Brehm, Z. anorg. allg. Chem., eingereicht Mai 1970.

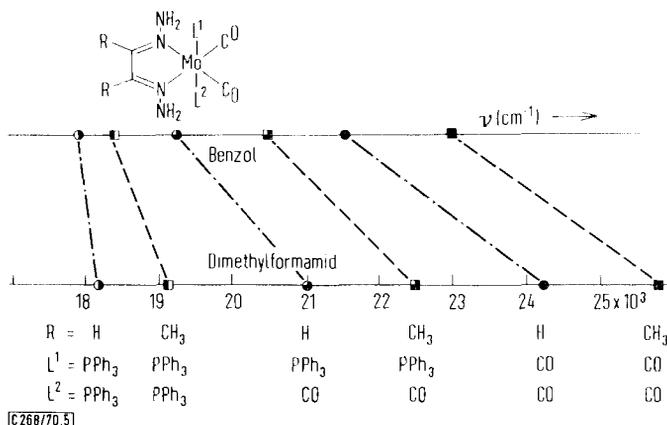
Während nun in allen Vierzentrensystemen das niedrigste unbesetzte Orbital von B_2 -Symmetrie ist, ebenso in allen Systemen mit $4n$ Zentren, haben Systeme mit 6 Zentren oder allgemein $4n + 2$ Zentren ein niedrigstes Orbital von A_2 -Symmetrie, und erst das nächste unbesetzte Orbital hat die passende Symmetrie B_2 ¹⁵⁾. Aus diesem Grunde sind Übergänge hoher Intensität *und* geringer Anregungsenergie nur bei Liganden mit Zentrenzahl $4n$ zu erwarten, solange man Anregungen von Metall-Ligand-CT-Typ betrachtet und die Liganden selbst keine Ladung aufweisen. Ein Hydrazon mit planaren NH_2 -Gruppen muß nun als 6-Zentren-System angesprochen werden, hier allerdings mit 8π -Elektronen. Aber auch bei nur 6π -Elektronen wäre kein intensiver, längerwelliger Übergang zu erwarten. Im vorliegenden 6-Zentren-8-Elektronen-System ist das erste unbesetzte Orbital ψ_5 von der passenden Symmetrie B_2 . Zum Vergleich mit anderen DAB-Komplexen ist es aber zweckmäßig, ähnlich wie das ja für die 16-Zentren-Systeme der Anile geschah, auch die Hydrazone als gestörte Vierzentrensysteme zu behandeln. Die beiden freien Elektronenpaare an N(5) und N(6) geben eine A_2 - und eine B_2 -Kombination, die zunächst energetisch nicht verschieden sind. Da die $n-\pi^*$ -Übergänge von Hydrazonen und Dimethylhydrazonen der α -Diketone bei geringeren Anregungsenergien auftreten als die $\pi-\pi^*$ -Übergänge⁶⁾, liegen also die freien Elektronenpaare energetisch zwischen ψ_2 und ψ_3 des Vierzentrensystems. Durch die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare mit den π -Elektronen wird ψ_2 stabilisiert, ψ_3 hingegen angehoben, da das symmetriegleiche Orbital nichtbindender Elektronen tiefer liegt. Die planare NH_2 -Gruppe entspricht also gemäß Abbild. 4 einem sehr stark schiebenden Substituenten. Die Wirkung einer planaren $N(CH_3)_2$ -Gruppe ist noch stärker als die einer NH_2 -Gruppe. Eine planare NR_2 -Gruppe entspricht aber sterisch etwa einer tert.-Butylgruppe, die als N -Substituent an Diacetyl-Systemen nicht mehr realisiert werden kann. Die NR_2 -Gruppe kann natürlich ausweichen, verdrillt entspricht sie dem Isopropylrest. Die nichtplanare NR_2 -Gruppe verliert aber ihren stark mesomer schiebenden Effekt, was



Abbild. 4. Störung des Vierzentrensystems $N-C-C-N$ durch freie Elektronenpaare von 1,4- NH_2 -Substituenten (Vierzentrensystem: $\alpha_N = \alpha_C + \beta$; $\beta_{CN} = \beta_{CC} = \beta$)

durch die Absorptionen des Komplexes **30** oder auch **34** klar bewiesen wird. Da eine NR_2 -Gruppe in ihrem Effekt einem Alkylsubstituenten entspricht¹⁷⁾, muß die Verdrehung derart sein, daß mesomer schiebender und induktiv ziehender (N ist elektro-negativer als C) Effekt zusammen den induktiven Effekt einer Alkylgruppe ausmachen. Durch Protonierung der NH_2 - oder NR_2 -Komplexe erhält man Systeme⁶⁾, die sich in ihrer induktiven Wirkung nicht mehr wesentlich unterscheiden. Alle protonierten Komplexe bilden sehr empfindliche, tiefblaue Lösungen, was die Stabilisierung von ψ_3 durch NR_3^{\oplus} -Substituenten verdeutlicht. Die Monoprotionierungsprodukte ähneln den gleichfalls labilen Oxa-aza-butadien-molybdäntetracarbonylen^{4, 18)}.

In Tab. 2 ist außer den Absorptionsmaxima in Benzol bzw. Dimethylformamid die Frequenzänderung $\Delta\nu$ der Maxima, d. h. die Solvatochromie in diesen Lösungsmitteln, angegeben. Nach dem eingangs gesagten ist es klar, daß die Größe der Solvatochromie vom ursprünglichen Energieunterschied der beiden b_2 -Terme abhängt. Je unterschiedlicher die Koeffizienten etwa des Metall-d-Orbitals im Grund- und Anregungszustand sind, desto vollständiger ist der Ladungsübertragungscharakter der Elektronenanregung, desto kräftiger ist aber natürlich auch die Umpolung und der Unterschied der Dipolmomente in beiden Zuständen. Die Größe der Solvatochromie kann aber nur für sehr ähnliche Systeme verglichen werden. Wird nämlich das konjugierte System ausgeweitet, etwa beim Übergang von einer 1,4-Dialkylverbindung auf eine Arylverbindung, ist das angeregte Elektron über ein größeres System verteilt, und die destabilisierenden Wechselwirkungen mit vororientierten Solvendipolen werden bedeutend schwächer. Diese beiden Effekte sind nur sehr schwer zu trennen. In Abbild. 5 wird am Beispiel der Glyoxal- und Diacetyl-bis-hydrazon-tetracarbonyl-, tricarbonyl-⁸⁾ und -dicarbonyl-Komplexe⁹⁾ als einer Gruppe sterisch sehr gut vergleichbarer Verbindungen die Abhängigkeit der Solvatochromie von der absoluten Anregungsenergie verdeutlicht.

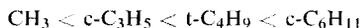


Abbild. 5. Abhängigkeit der Solvatochromie von der absoluten Anregungsenergie am Beispiel von Hydrazonkomplexen

¹⁷⁾ Das gilt jedenfalls für Diacetyl-derivate oder ähnliche aus der Tetracarbonylserie. Bei sehr großen Substituenten L anstelle von CO wird auch eine Verdrehung energetisch ungünstig^{8, 9)}.

¹⁸⁾ H. tom Dieck und I. W. Renk, in Vorbereitung.

Bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß die Solvatochromie sehr deutlich von den rein sterischen Verhältnissen der 1,4-Substituenten abhängig zu sein scheint. So nimmt die Solvatochromie in der angegebenen Substituentenreihenfolge zu:



Das ist sicherlich auch die Reihe der absoluten Größe der Substituenten. Hier liegen die Maxima für die Glyoxal-Komplexe (**2**, **3**, **5**, **6**) in Benzol alle an praktisch der gleichen Stelle, die großen Unterschiede in $\Delta\tilde{\nu}$ kommen durch die verschiedenen Absorptionsmaxima in DMF zustande. Offenbar ist bei den großen, in x -Richtung liegenden N -Substituenten die Grundzustandsstabilisierung ganz besonders genau auf die z -Richtung fixiert, so daß Anregungen in $-z$ besonders ungünstig werden. Es ist unter dieser Annahme auch nicht erstaunlich, daß die Differenzen der $\Delta\tilde{\nu}$ -Werte bei den Diacetyl-Komplexen **19**, **20**, **22** nicht so groß sind wie bei den vergleichbaren Glyoxal-Komplexen **2**, **3** und **6**, da hier zwei Methylgruppen die Annäherung der Solvensdipole in z -Richtung behindern. Die Benzylverbindungen **7** und **23** zeigen sowohl in Bandenlage als auch in $\Delta\tilde{\nu}$ ein Verhalten, das sich deutlich den arylierten Verbindungen annähert.

Das hier nur kurz behandelte Solvatochromieverhalten der Tetracarbonyle ist besonders interessant im Vergleich mit den entsprechenden Tricarbonyl- und Dicarbonyl-Komplexen, in denen durch Ersatz von Kohlenoxid aus dem *trans*-CO-Paar durch Triphenylphosphin die Metallterme destabilisiert werden, wodurch die b_2/b_2 -Wechselwirkung, d. h. die π -Rückbindung, nochmals an Bedeutung gewinnt, so daß insbesondere für die Dicarbonyle die Frage nach dem Oxydationszustand der Komplexe aufgeworfen werden muß^{8,9)}.

Diskussion der Reduktionspotentiale

Zweifellos sind im Bilde der MO-Theorie das im angeregten Zustand einfach besetzte, oberste Orbital und das bei Eielektroneneinlagerung durch Reduktion einfach besetzte Orbital identisch, wenn Elektron-Elektron-Wechselwirkungen außer Acht gelassen werden dürfen. Zwischen der Anregung aus einem energetisch konstanten „Donator“-Orbital und der (reversiblen) polarographischen Reduktion sollte daher also ein linearer Zusammenhang bestehen. Bei unseren Anregungen $b_2 \rightarrow b_2$ ist aber wegen der außerordentlich großen Termwechselwirkung das „Donator-Orbital“, d. i. ein im wesentlichen noch am Metall definiertes Orbital, keineswegs energetisch konstant.

Daß für die von uns betrachteten farbgebenden Anregungen zu dem gesamten Bereich der in Tab. 4 angegebenen Wechselstromreduktionspotentiale $E_{1/2}^{\text{red}}$ keine lineare Abhängigkeit bestehen kann, wird dadurch deutlich, daß die Absorptionsmaxima einem unteren Grenzwert zustreben, der nicht der Grenzwert eines Reduktionspotentials sein kann¹⁹⁾. Dieser Grenzwert ist gekennzeichnet durch das Fehlen jeglicher Solvatochromie. Komplexe mit einer Solvatochromie in umgekehrter

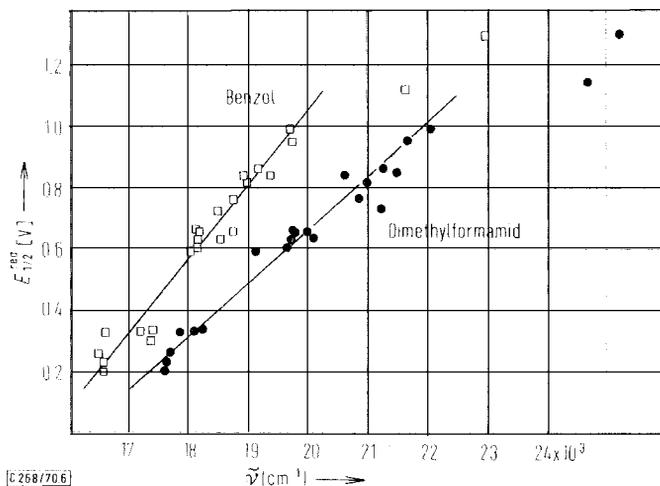
¹⁹⁾ Dieser untere Grenzwert ist natürlich abhängig von der Größe des Überlappungsintegrals (s. *o*-substituierte Anile) und wird für Molybdän-DAB-Komplexe bei ca. 15 500–16 000/cm gefunden^{4,8,9)}; bei S–C–C–S-Systemen liegt er vermutlich unter 13 000/cm, doch sind Solvatochromieuntersuchungen von anderen Autoren nicht ausgeführt worden³⁾.

Richtung zeigen bereits wieder höhere Anregungsenergien. Der Grenzwert ist demnach zugleich gegeben durch die Energiegleichheit der b_2 -Terme vor der Termwechselwirkung¹²⁾. Im Grund- und Anregungszustand sind Metall- und Ligandenorbital mit gleichen Koeffizienten einzusetzen. Diese Grenzabsorption entspricht genau der Aufspaltung energie- und symmetriegleicher Ausgangsfunktionen. Jede weitergehende Absenkung von ψ_3 würde für $\tilde{\nu}_{\max}$ ein erneutes Anwachsen, für das Reduktionspotential hingegen eine weitere Absenkung bedeuten. Der formale Grenzwert von E^{red} ist die Energie des durch Oxydation mittels eines geeigneten „ ψ_3 “ entleerten Metall-d-Orbitals; da diese aber abhängig ist von der Summe aller elektrostatischen und kovalenten Wechselwirkungen der Liganden mit dem Zentralmetall, ist ein echter Grenzwert nicht zu erwarten.

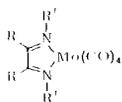
Abbild. 6. ist ein Diagramm der Reduktionspotentiale (1. Stufe) aus Tab. 4 gegen Anregungsenergien in DMF bzw. Benzol aus Tab. 2. In Abbild. 7 ist der formale Kurvenverlauf bis unterhalb dem Bereich der Grenzabsorption dargestellt.

In Tab. 4 sind neben den ersten beiden Reduktionspotentialen der Tetracarbonyl-Komplexe auch die ersten beiden Stufen der freien Liganden, soweit im Meßbereich erfaßbar, angegeben, die an anderer Stelle ausführlicher diskutiert werden¹⁰⁾. Die angegebenen Halbstufenreduktionspotentiale sind als AC-Polarogramme ermittelt worden in 0.1 m Bu_4NJ -Dimethylformamidlösung. Zur Überprüfung der Reversibilität der Elektroneneinlagerungen wurde in allen Fällen auch das Gleichstrompolarogramm aufgenommen. Für Werte unterhalb 1.5 Volt ergibt sich im allgemeinen eine ausgezeichnete Übereinstimmung, bei höheren Potentialen werden z. Tl. unsymmetrische Kurven bei AC-Polarogrammen beobachtet.

Wie Abbild. 6 zeigt, liegen die Reduktionspotentiale, bezogen auf die Absorptionsmaxima in zwei verschiedenen Lösungsmitteln, in mäßig linearer Anordnung, von der besonders die schwerer reduzierbaren Hydrazonekomplexe **16** und **31** abweichen.



Abbild. 6. Längstwellige Absorptionsmaxima $\tilde{\nu}$ (in Benzol und DMF, Tab. 2) als Funktion der Halbstufenreduktionspotentiale (in DMF, Tab. 4)

Tab. 4. Reduktionspotentiale von Diazabutadien-molybdäntetracarbonylen und freien Diazabutadienen (in Volt, gegen Hg-Pool) (in Dimethylformamid/0.1 *n*-Bu₄N[⊕]J[⊖])

Nr.	R		R'	Komplex		Ligand	
				1. Stufe	2. Stufe	1. Stufe	2. Stufe
2	H	H	CH ₃	0.661	1.716		b)
3	H	H		0.637	1.282	1.802	a)
4	H	H	CH(CH ₃) ₂				
5	H	H	C(CH ₃) ₃	0.765	1.945	1.822	a)
6	H	H	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	0.730	1.89	1.65	a)
7	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	0.594	1.610		b)
8	H	H	C ₆ H ₅	0.200	0.888		b)
9	H	H	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>o</i>)	0.304	1.094	0.885	1.30
10	H	H	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)	0.232	0.977	0.904	1.358
11	H	H	C ₆ H ₄ -OH-(<i>p</i>)	0.329	1.081	0.932	1.785
12	H	H	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	0.260	0.997	0.969	1.44
13	H	H	C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ -(<i>p</i>)	0.392	1.056	1.085	
14	H	H	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -(2.6)	0.332	1.282	1.088	1.63
15	H	H	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -(2.5)	0.338	1.112	0.904	1.31
16	H	H	NH ₂	1.110	2.10	2.074	a)
17	H	CH ₃	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	0.822	1.730		b)
18	H	CH ₃	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	c)			b)
19	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0.954	2.288		b)
20	CH ₃	CH ₃		0.864	1.794		b)
21	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	c)			b)
22	CH ₃	CH ₃	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	0.980	1.98		b)
23	CH ₃	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	0.884	1.780		b)
24	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	0.607	1.125	1.310	1.593
25	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>o</i>)	0.660	1.418	1.331	1.558
26	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)	0.636	1.246	1.306	1.563
27	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	0.666	1.304	1.357	1.696
28	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ -(<i>p</i>)	0.730	1.362	1.438	1.744
29	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -(2.6)				
30	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	0.848	1.952	d)	
31	CH ₃	CH ₃	NH ₂	1.300	a)	2.4	a)
32	-[CH ₂] ₃ -		N(CH ₃) ₂	0.828	1.98	d)	
33	Naph- thylen-(1.8)-		<i>n</i> -C ₄ H ₉	0.592	1.45		b)
34	Naph- thylen-(1.8)-		N(CH ₃) ₂	0.511	1.469		b)

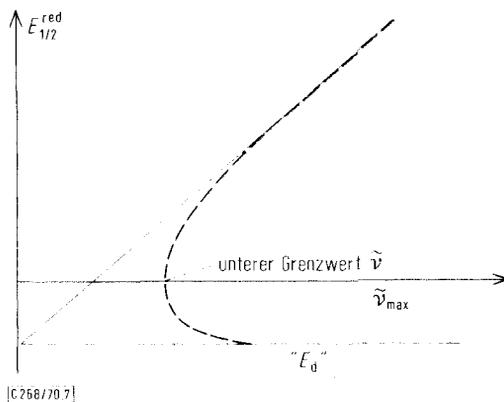
a) Außerhalb des Meßbereichs (Hg-Tropfelektrode in DMF).

b) Ligand nicht dargestellt oder nicht darstellbar.

c) Komplex nicht in Substanz isoliert.

d) Nicht bestimmt.

Das kann entweder bedeuten, daß die asymptotische Grenzgerade aus Abbild. 7 flacher liegt als die gemittelten Geraden der Abbild. 6 oder aber, daß bei so hohen Reduktionspotentialen eine Lokalisierung des eingelagerten Elektrons an ψ_3 eine besonders schlechte Näherung ist. Weitere Messungen an Verbindungen mit $E^{\text{red}} > 1 \text{ V}$ sind in Vorbereitung.



Abbild. 7. Abhängigkeit der $b_2 \rightarrow b_2$ -Anregung vom Reduktionspotential (idealisiert)

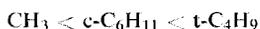
Deutlicher als bei den $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ -Werten der Tab. 2 treten hier die Einflüsse der p -Substituenten in Anilkomplexen zutage. Gegenüber dem unsubstituierten Glyoxalanil-Komplex **8** sind alle p -substituierten Verbindungen erschwert reduzierbar. Die stärkere Wirkung der o -Methylierung als der p -Methylierung kann eindeutig auf sterische Gründe zurückgeführt werden. In den freien Liganden von **9** und **10** ist nämlich das Reduktionspotential praktisch gleich, da es für eine o -Methylgruppe am Ring eine wechselwirkungsfreie, insgesamt planare Einstellmöglichkeit gibt. Die zweite o -Methylgruppe im Liganden von **14** hebt E indessen um 0.18 V an²⁰⁾. In den Komplexen mit zusätzlicher räumlicher Beanspruchung durch die Metallcarbonylgruppen bringt indessen die erste o -Methylierung mit 0.07 V bereits den Haupteffekt, die zweite erhöht nurmehr um 0.03 V .

Auch die Einlagerung eines zweiten Elektrons, die bei analogen Komplexen wieder zu diamagnetischen Verbindungen führt³⁾, also das gleiche Orbital nochmals besetzt, zeigt die sterischen Effekte auf. Die Differenz $E^{\text{red}}(2) - E^{\text{red}}(1)$ ist ein direktes Maß für die Verteilungsmöglichkeit zweier Elektronen über einen gegebenen Raum; je stärker delokalisiert ein Orbital ist, desto geringer wird der Sprung von der ersten zur zweiten polarographischen Stufe sein. ΔE^{red} ist bei der am stärksten verdrillten Glyoxalanil-Verbindung **14** mit 0.95 V deutlich größer als bei den anderen Anilkomplexen **8–15** (ca. 0.7 V). Ähnlich wie bei den $\tilde{\nu}$ -Werten tritt dieser Sprung bei Diacetylderivaten schon bei der Mono- o -Methylierung ein, da ja **14** und **25** sterisch tatsächlich sehr ähnlich sind.

²⁰⁾ Das MO ψ_3 eines 1,4-Diaza-butadiens (Abbild. 4) mit $a_N = a_C = 1.0 \beta$ hat $E_3 = a$, die Energie eines koordinierten DAB-MO's liegt entsprechend noch tiefer. Alle zur Stabilisierung dieses ψ_3 in Frage kommenden unbesetzten MO's des Phenylsubstituenten liegen energetisch höher. Eine ψ_3 -Stabilisierung entfällt also bei Verdrillung.

Eine Besonderheit, die bei den Anregungsenergien auch nicht so deutlich zutage tritt, ist die leichtere Reduzierbarkeit der Cyclopropyl- und Benzyl-Komplexe **3**, **7**, **20** und **23**. Die an anderer Stelle zu behandelnden ^1H -Kernresonanzspektren¹⁰⁾ erlauben hier sogar Aussagen über die bevorzugten Konformationen der 1.4-Substituenten, bezogen auf die xz -Ebene und das Metall.

Während für die Solvatochromie die absolute räumliche Größe der 1.4-Alkylsubstituenten entscheidend war, ordnen sich für die Reduzierbarkeit der Komplexe die Alkylgruppen nach ihrem induktiven Einfluß:



Schließlich werden auch aus den Reduktionspotentialen die spektroskopisch abgeleiteten Einflüsse von Amino- und Dialkylaminosubstituenten bestens bestätigt. Sind die NH_2 -Komplexe **16** und **31** in ihren Gruppen die schwerst reduzierbaren wegen der planaren Einstellung dieses Substituenten und seiner dadurch starken mesomeren Destabilisierung des Ligandenorbitals ψ_3 , entsprechen die Dimethylamino-Verbindungen **30**, **32**, **34** tatsächlich weitgehend den vergleichbaren 1.4-Dialkylsystemen.

Die leichte Reduzierbarkeit der Komplexe, die auch die präparative Herstellung der paramagnetischen Species zuläßt, legt die Einbeziehung von Elektronenspinresonanzmessungen nahe. Diese zusammen mit *Gerson* und *Krynitz* begonnenen Untersuchungen werden gleichfalls in Kürze abgeschlossen²¹⁾.

Besonderen Dank sagen wir Herrn Prof. Dr. *H. Bock* für die großzügige Unterstützung und sein stetes Interesse am Fortgang unserer Arbeiten. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Bereitstellung von Sachmitteln, Herrn Prof. Dr. *A. Steinhöfer*, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, für eine großzügige Spende von Molybdänhexacarbonyl. Eine besonders wertvolle Hilfe war die Ausführung der Analysen in der Analytischen Abteilung der *Farbwerke Hoechst*.

Beschreibung der Versuche

Die Elektronenspektren wurden mit einem Cary 14 aufgenommen. Als Lösungsmittel dienten Uvasole der Fa. Merck. Die meisten Substanzen sind hinreichend stabil, so daß die Lösungsmittel nicht stickstoffgesättigt zu sein brauchten. In Einzelfällen wurden die Lösungsmittel Umlaufapparaturen entnommen, in denen 24 Std. unter Stickstoff gekocht worden war.

Reduktionspotentiale wurden in Dimethylformamid, mit Tetrabutylammoniumjodid als Leitelektrolyt, mit einem Metrohm-Rapid-Polarographen aufgenommen, und zwar sowohl als Gleichstrom- als auch als Wechselstrompolarogramm.

Alle präparativen Arbeiten mit Verbindungen nullwertiger Metalle wurden unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen ausgeführt, da insbesondere heiße Lösungen auch solcher Verbindungen, die in fester Form luftunempfindlich sind, sehr schnell bei Luftzutritt Zersetzung erleiden. Unter Stickstoff in Schlenk-Gefäßen aufbewahrt, sind alle genannten Komplexe bei Lichtausschluß monatelang unverändert haltbar. Schmelz- oder Zersetzungstemperaturen haben sich als nicht charakteristisch erwiesen, da je nach Aufheizgeschwindigkeit häufig vor Auftreten einer flüssigen Phase „Disproportionierungsreaktionen“ zu Molybdänhexacarbonyl ablaufen.

Die 1.4-Diaza-butadiene, die nach Verfahren B oder C zur Darstellung der Molybdänkomplexe benötigt werden, sind durch Kondensation aus 1.2-Diketon und Aminokomponente

²¹⁾ *H. tom Dieck, F. Gerson, U. Krynitz und I. W. Renk*, in Vorbereitung.

in Äthanol zugänglich. Einzelheiten der Darstellung und der Eigenschaften dieser Verbindungskategorie, von der nur relativ wenige Vertreter bisher bekannt wurden, werden an anderer Stelle beschrieben¹⁰⁾.

Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Darstellung von 1,4-Diaza-butadien-molybdäntetracarbynylen

Verfahren A: Dieses Verfahren ist immer dann anzuwenden, wenn der Diazabutadienligand nicht in freier Form isoliert werden kann. Hier setzt man in einstufiger Synthese 1,2-Diketone, Aminokomponente und $Mo(CO)_6$ im Molverhältnis 1 : 2 : 1 in siedendem Benzol um. Bei Glyoxalderivaten, wo als Ausgangsmaterial wäßrige Glyoxallösung in Frage kommt, arbeitet man besser in Benzol/Methanol-Gemischen, um einen zweiphasigen Reaktionsablauf zu vermeiden. Nach Entweichen der berechneten Menge CO wird die Lösung wie unter Verfahren B weiterverarbeitet.

Verfahren B: 10–30 mMol 1,4-Diaza-butadienderivat werden mit der äquiv. Menge $Mo(CO)_6$ in 50–80 ccm absol., stickstoffgesättigtem Benzol unter Rückfluß bei Badtemperaturen unterhalb 100° erhitzt. Die Reaktion wird unterbrochen, sobald sich die berechnete Menge Kohlenoxid entwickelt hat. Man läßt abkühlen und filtriert von evtl. schon gebildeten Kristallen. Bei gut löslichen Komplexen, sonst bei den Filtraten, wird bis zur beginnenden Kristallabscheidung eingeengt und dann unter Zugabe von Petroläther zur weitgehend vollständigen Kristallisation gebracht.

Verfahren C: Bei empfindlichen Komplexen erweist es sich als zweckmäßig, die erhebliche thermische Belastung der vorgenannten Verfahren zu vermeiden. Aus leicht substituierbaren *cis*-disubstituierten Molybdäntetracarbynylen erhält man so Diazabutadien-Komplexe schon unterhalb Raumtemperatur.

5–10 mMol *Tetracarbynylkomplex* (z. B. Bis(triphenylphosphinoxid)-molybdäntetracarbynyl^{7b)} oder Bis(dialkylcyanamid)-molybdäntetracarbynyl^{7a)} werden in 30–40 ccm Benzol mit der äquimolaren Menge 1,4-Diaza-butadien bei Raumtemp. gerührt, bis sich der Ausgangskomplex vollständig umgesetzt hat, was man meist am Lösevorgang dieser Verbindung verfolgen kann. Bei sorgfältigem Arbeiten erhält man meist direkt analysenreine Verbindungen, die über eine Schlenk-Fritte abgesaugt und getrocknet werden.

[*Glyoxal-bis(methylimin)*]-tetracarbynyl-molybdän (2): Die Darstellung erfolgt nach A, da Glyoxal-bis(methylimin) in Substanz nicht gefaßt werden kann. 2.62 g (10 mMol) $Mo(CO)_6$, 1.75 ccm 33proz. wäßrige Glyoxal-Lösung (10 mMol) und 1.85 ccm 33proz. wäßrige Methylamin-Lösung (20 mMol) werden in 50 ccm Methanol/50 ccm Benzol ca. 8 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die Lösungsmittel werden vollständig abgezogen und das getrocknete Gemisch, eine sirupöse Masse, im Soxhlet-Extraktor mit n-Pentan/Methylenchlorid (10 : 1) ausgezogen. Die Badtemp. wird möglichst niedrig gehalten, da 2 thermisch empfindlich ist. Am Meniskus bilden sich längere, grünlich schimmernde Nadeln. Ausb. 0.60 g (21%) ziemlich luftstabiler Kristalle, die sich bei 80° i. Ölpumpenvak. sublimieren lassen (unter langsamer Zersetzung).

$C_8H_8MoN_2O_4$ (292.1) Ber. C 32.9 H 2.8 N 9.6 Gef. C 33.0 H 2.8 N 9.5

[*Glyoxal-bis(cyclopropylimin)*]-tetracarbynyl-molybdän (3): Nach Verfahren A reagieren 2.9 g $Mo(CO)_6$ (11 mMol), 1.90 ccm 33proz. Glyoxal-Lösung (11 mMol) und 1.3 ccm Cyclopropylamin (23 mMol) in 80 ccm Benzol 8 Stdn., das entstehende Wasser wird im Wasserabscheider abgetrennt. Nach Abbruch der Reaktion wird zunächst von braunen Zersetzungsprodukten filtriert, anschließend werden i. Vak. die Lösungsmittel entfernt. Der breiartige Rückstand wird mit n-Pentan extrahiert, man erhält grünschillernde Kristalle, Ausb. 0.90 g (24%).

$C_{12}H_{12}MoN_2O_4$ (344.2) Ber. C 41.9 H 3.5 N 8.1 Gef. C 42.6 H 3.9 N 8.1

[*Glyoxal-bis(isopropylimin)*]-tetracarbonyl-molybdän (**4**): Nach C werden 1.13 g (3.2 mMol) *Bis(dimethylcyanamid)-tetracarbonyl-molybdän* mit 0.45 g *Glyoxal-bis(isopropylimin)*¹⁰⁾ (3.2 mMol) 8 Stdn. in Benzol bei Raumtemp. gerührt. Es kristallisieren aus der violetten Lösung zu über 70% nadelige Kristalle.

$C_{12}H_{16}MoN_2O_4$ (348.2) Ber. C 41.6 H 4.6 N 8.1 Gef. C 41.0 H 4.6 N 8.2

[*Glyoxal-bis(tert.-butylimin)*]-tetracarbonyl-molybdän (**5**): Nach B erhält man in thermischer Reaktion aus 1.5 g *Glyoxal-bis(tert.-butylimin)*¹⁾ (9 mMol) und 2.34 g $Mo(CO)_6$ (9 mMol) nach 7 Stdn. in 80 ccm Benzol eine weinrote Lösung, aus der nach Abziehen von 50 ccm Benzol 3.2 g (94%) zentimeterlange, grünschimmernde Nadeln kristallisieren. Aus Benzol/Petroläther Zers.-P. 217°.

$C_{14}H_{20}MoN_2O_4$ (376.3) Ber. C 44.7 H 5.4 N 7.4 Gef. C 43.7 H 5.1 N 7.4

[*Glyoxal-bis(cyclohexylimin)*]-tetracarbonyl-molybdän (**6**): Nach Bayer et al.²²⁾ kann **6** nach Verfahren B dargestellt werden. Nach A werden 2.62 g (10 mMol) $Mo(CO)_6$ mit 1.75 ccm 33proz. *Glyoxal*-Lösung (10 mMol) und 2.2 g *Cyclohexylamin* (20 mMol) 10 Stdn. in 80 ccm Benzol/Methanol (5 : 3) gekocht. Beim Einengen erhält man 3.5 g (82%) des grünschimmernden Komplexes.

$C_{18}H_{24}MoN_2O_4$ (428.3) Ber. C 50.5 H 5.7 N 6.5 Gef. C 50.1 H 5.4 N 6.4

[*Glyoxal-bis(benzylimin)*]-tetracarbonyl-molybdän (**7**): Wie bei **6** werden entsprechende Mengen (2.15 ccm *Benzylamin*) in Benzol/Methanol nach Verfahren A 10 Stdn. zum Sieden erhitzt. Neben einem Produkt unbekannter Natur (gelbe Nadeln) erhält man aus dem i. Vak. getrockneten Rückstand durch Extraktion 0.80 g (18%) metallisch grün glänzende Nadeln.

$C_{20}H_{16}MoN_2O_4$ (444.3) Ber. C 54.1 H 3.6 N 6.3 Gef. C 53.9 H 3.7 N 6.2

Glyoxaldianil-tetracarbonyl-molybdän (**8**): Die direkte Darstellung nach A liefert zwar (IR-Spektrum) ein Tetracarbonyl, aber die entstehende Verbindung ist nur schwer zu reinigen. Hier führte, wie auch bei einigen anderen Anilinderivaten, folgende Variante der Methode C zum Ziele: 1.0 g (3 mMol) *Tris(acetonitril)-tricarbonyl-molybdän*, 1.75 ccm 33proz. *Glyoxal*-Lösung (10 mMol) und 1.85 ccm (20 mMol) *Anilin* werden in 40 ccm Methanol bei 45° gerührt. Die Farbe der Lösung verändert sich langsam von blau (Tricarbonyl) nach blauviolett. Nach 5 Stdn. haben sich kupfern schimmernde Kristalle abgeschieden, die abgesaugt und mit wenig Methanol und Äther gewaschen werden. Nach Umkristallisieren aus Äther Schmp. im geschlossenen Rohr bei 161° (Zers.).

$C_{18}H_{12}MoN_2O_4$ (416.2) Ber. C 51.9 H 2.9 N 6.7 Gef. C 51.4 H 3.0 N 6.9

[*Glyoxal-bis(2-methyl-anil)*]-tetracarbonyl-molybdän (**9**): Nach B werden 1.57 g $Mo(CO)_6$ (6 mMol) und 1.4 g *Glyoxal-bis(2-methyl-anil)*¹⁰⁾ in 70 ccm Benzol 12 Stdn. gekocht. Die rotviolette Lösung wird durch Filtrieren von braunen Zersetzungsprodukten befreit und zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird mit Methylenchlorid extrahiert, das Eluat mit Petroläther versetzt. Ausb. 1.3 g (49%).

$C_{20}H_{16}MoN_2O_4$ (444.3) Ber. C 54.1 H 3.6 N 6.3 Gef. C 53.9 H 3.6 N 6.4

[*Glyoxal-bis(4-methyl-anil)*]-tetracarbonyl-molybdän (**10**): Nach Verfahren A und B kommt man nur zu Lösungen von **10** neben schlecht abtrennbaren Zersetzungsprodukten. Nach C erhält man aus 1.1 g *Bis(N-cyan-piperidin)-tetracarbonyl-molybdän* (2.6 mMol) und 0.62 g *Glyoxal-bis(4-methyl-anil)* in 40 ccm Benzol aus einer blauen Lösung in wenigen Stdn. den metallisch glänzenden Komplex **10** mit 95% Ausb. (1.1 g).

$C_{20}H_{16}MoN_2O_4$ (444.3) Ber. C 54.1 H 3.6 N 6.3 Gef. C 53.7 H 3.6 N 6.2

²²⁾ E. Bayer, E. Breitmaier und V. Schurig, Chem. Ber. **101**, 1594 (1968).

[*Glyoxal-bis(4-hydroxy-anil)*]-tetracarbonyl-molybdän (**11**): Nach A erhält man nur die grünen, im durchscheinenden Licht in dickerer Schicht roten Lösungen von **11**, die sich mit zunehmender Reaktionsdauer zersetzen. Nach B werden aus je 10 mMol $Mo(CO)_6$ und dem *Hydroxyanil*¹⁰⁾ in 70 ccm Benzol/Methanol (6 : 1) nach 14 Stdn. Reaktionsdauer, Einengen auf 20 ccm und Zusatz von 30 ccm Äther 2.9 g (65%) feine metallisch glänzende Kristalle erhalten.

$C_{18}H_{12}MoN_2O_6$ (448.2) Ber. C 48.2 H 2.7 N 6.3 Gef. C 49.1 H 3.4 N 7.0

[*Glyoxal-bis(4-methoxy-anil)*]-tetracarbonyl-molybdän (**12**): Aus 1.57 g $Mo(CO)_6$ und 1.61 g *Glyoxal-bis(4-methoxy-anil)*¹⁰⁾ werden nach B in 70 ccm Benzol aus einer grünen, im durchscheinenden Licht roten Lösung feine schillernde Kristalle in Ausbeuten über 90% erhalten.

$C_{20}H_{16}MoN_2O_6$ (476.3) Ber. C 50.4 H 3.4 N 5.9 Gef. C 50.2 H 3.2 N 5.9

[*Glyoxal-bis(4-dimethylamino-anil)*]-tetracarbonyl-molybdän (**13**): Nach B werden 1.31 g (5 mMol) $Mo(CO)_6$ und 1.5 g (5 mMol) *Glyoxal-bis(4-dimethylamino-anil)* in 70 ccm Benzol unter Rückfluß gekocht. Bereits nach 3 Stdn. beginnt an den Gefäßwänden die Abscheidung grüner, feiner Kristalle, die Reaktion ist bei mäßigem Sieden nach 40 Stdn. beendet. Ausb. 2.4 g (95%).

$C_{22}H_{22}MoN_4O_4$ (502.4) Ber. C 49.0 H 4.4 N 11.1 Gef. C 48.8 H 4.3 N 10.9

[*Glyoxal-bis(2.6-dimethyl-anil)*]-tetracarbonyl-molybdän (**14**): 1.31 g $Mo(CO)_6$ und 1.32 g *Glyoxal-bis(2.6-dimethyl-anil)*¹⁰⁾ (je 5 mMol) werden nach B in 80 ccm Benzol gekocht. Nach Filtern von wenig braunen Flocken und Einengen des Filtrats auf 50 ccm kristallisieren aus der blauviolett Lösung 1.7 g (72%) metallisch schimmernde Nadeln.

$C_{22}H_{20}MoN_2O_4$ (472.4) Ber. C 55.9 H 4.3 N 5.9 Gef. C 55.9 H 4.2 N 6.3

[*Glyoxal-bis(2.5-dimethyl-anil)*]-tetracarbonyl-molybdän (**15**): Ein 10-mMol-Ansatz nach B in 80 ccm Benzol, eingengt auf 30 ccm und unter Zusatz von 50 ccm Petroläther ergibt 2.2 g (47%) fast schwarze Prismen.

$C_{22}H_{20}MoN_2O_4$ (472.4) Ber. C 55.9 H 4.3 N 5.9 Gef. C 55.5 H 4.1 N 6.0

Glyoxaldihydrason-tetracarbonyl-molybdän (**16**): Nach A und B erhält man nur Zersetzungsprodukte, auch nach C gestaltet sich die Synthese schwierig, da sich Lösungen von **16** offenbar recht schnell zersetzen. Das steht im Gegensatz zu **31**, einer der stabilsten Molybdän(0)-Verbindungen⁶⁾, die bei unseren Arbeiten bisher auftraten.

1.07 g *Bis(N-cyan-piperidin)-tetracarbonyl-molybdän* (2.5 mMol) und 0.15 g *Glyoxaldihydrason*²²⁾ werden in 30 ccm Äther bei Raumtemp. gerührt. Es wird von braunen Flocken abgetrennt, sobald die gelbe Ausgangsverbindung ganz in Lösung gegangen ist, und sehr schnell zur Trockne eingengt. Dabei scheiden sich orangegelbe Würfelchen mit bläulichem Oberflächenglanz an den Gefäßwänden ab. Die Substanz wurde spektroskopisch charakterisiert, die Ausb. liegt unter 5%.

[*Methylglyoxal-bis(cyclohexylimin)*]-tetracarbonyl-molybdän (**17**): In einem 10-mMol-Ansatz der Komponenten nach A erhält man in 70 ccm Methanol/Benzol (3 : 4) nach Einengen schimmernde Kristalle, Ausb. 48%.

$C_{19}H_{26}MoN_2O_4$ (440.3) Ber. C 51.6 H 5.9 N 6.4 Gef. C 52.0 H 6.2 N 6.0

[*Methylglyoxal-bis(4-methoxy-anil)*]-tetracarbonyl-molybdän (**18**): Beim Versuch der Darstellung nach C lassen die entstehenden Lösungen zwar, da die Zersetzungsprodukte offenbar ganz anderer Natur sind, eine spektroskopische Charakterisierung zu, doch wurde die Substanz nicht in festem Zustand isoliert.

Die *Diacetyl*derivate **20**, **22**, **23**, **24**, **30** und **31** sind bereits an anderer Stelle beschrieben worden⁶⁾, **29** wurde nur spektroskopisch charakterisiert.

[*Diacetyl-bis(methylimin)*]-*tetracarboxyl-molybdän* (**19**): Das Methylamin-Kondensationsprodukt des *Diacetyls*, eine farblose Flüssigkeit, zersetzt sich schon nach kurzer Zeit bei Raumtemp. Die Darstellung von **19** wird daher nach A vorgenommen. In eine in 80 ccm Benzol kochende Lösung von 2.6 g $Mo(CO)_6$ und überschüssigem *Diacetyl* wird *Methylamin* in langsamem Strom eingeleitet. Nach 6 Stdn. wird die Reaktion abgebrochen, filtriert und i. Vak. zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird mit Petroläther extrahiert. Aus dem Eluat kristallisieren schimmernde Kristalle, Ausb. 67% (bez. auf $Mo(CO)_6$).

$C_{10}H_{12}MoN_2O_4$ (320.1) Ber. C 37.5 H 3.8 N 8.8 Gef. C 37.1 H 3.9 N 8.5

[*Diacetyl-bis(isopropylimin)*]-*tetracarboxyl-molybdän* (**21**): Nach A werden je 10 mMol $Mo(CO)_6$ und *Diacetyl* sowie ein geringer Überschuß (30 mMol) *Isopropylamin* in 70 ccm Benzol 16 Stdn. gekocht. Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert **21** mit ca. 20% Ausb. als das schwerer lösliche Produkt. Beim weiteren Einengen der Mutterlaugen kristallisiert neben weiterem **21** ein helleres, ziemlich gut lösliches Produkt, bei dem es sich wahrscheinlich um den Mo-Komplex eines anderen Kondensationsprodukts des *Diacetyls* mit *Isopropylamin* handelt, das bei der versuchten Darstellung des freien Liganden als Hauptprodukt anfällt (wahrscheinlich *N,N'*-Diisopropyl-2.3.5.6-tetramethyl-dihydropyrazin, $C_{14}H_{26}N_2$ Ber. C 75.7 H 11.7 N 12.6; Gef. C 75.2 H 10.8 N 12.1). Dieser andere Komplex wurde verworfen. **21** kristallisiert in braunen, kurzen Nadelchen mit grünem Oberflächenglanz.

$C_{14}H_{20}MoN_2O_4$ (376.2) Ber. C 44.9 H 4.9 N 7.5 Gef. C 44.7 H 4.8 N 7.8

[*Diacetyl-bis(2-methyl-anil)*]-*tetracarboxyl-molybdän* (**25**): Die Reaktion von 2.62 g (10 mMol) $Mo(CO)_6$, 0.86 g (10 mMol) *Diacetyl* und 2.14 g (20 mMol) *o-Toluidin* liefert nach 24 Stdn. Kochen in Benzol eine rotviolette Lösung, aus der, eingengt auf 20 ccm, rote, metallisch glänzende Blättchen kristallisieren, Ausb. 4.2 g (90%).

$C_{22}H_{20}MoN_2O_4$ (472.4) Ber. C 55.9 H 4.3 N 5.9 Gef. C 55.7 H 4.3 N 5.6

[*Diacetyl-bis(4-methyl-anil)*]-*tetracarboxyl-molybdän* (**26**): Ein 10-mMol-Ansatz wie bei **25**, hier mit *p-Toluidin*, in 80 ccm Benzol/Methanol (7:1) wird 24 Stdn. gekocht. Die ausgefallenen grünschimmernden Kristalle werden heiß abfiltriert und das Filtrat nochmals 6 Stdn. gekocht. Die Gesamtausb. an Rohprodukt, das aus Benzol umkristallisiert wird, ist 100%.

$C_{22}H_{20}MoN_2O_4$ (472.4) Ber. C 55.9 H 4.3 N 5.9 Gef. C 55.6 H 4.2 N 5.9

[*Diacetyl-bis(4-methoxy-anil)*]-*tetracarboxyl-molybdän* (**27**): Das nach A synthetisierte Produkt **27** ist mit einem schlecht abtrennbaren Nebenprodukt verunreinigt. Es empfiehlt sich die Darstellung nach C: 1.61 g *Bis(N-cyan-piperidin)-tetracarboxyl-molybdän* (3.75 mMol) und 1.11 g *Diacetyl-bis(p-methoxy-anil)*¹⁰⁾ werden in 40 ccm Äther/4 ccm Aceton 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. 1.75 g (95%) feine, rote Kriställchen fallen aus.

$C_{22}H_{20}MoN_2O_6$ (504.4) Ber. C 52.4 H 4.00 N 5.6 Gef. C 51.8 H 4.0 N 5.7

[*Diacetyl-bis(4-dimethylamino-anil)*]-*tetracarboxyl-molybdän* (**28**): 1.31 g $Mo(CO)_6$ (5 mMol), 0.43 g (5 mMol) *Diacetyl* und 1.36 g (10 mMol) *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin werden in 80 ccm Benzol 14 Stdn. unter Rückfluß gekocht, das entstehende Wasser wird über einen Wasserabscheider entfernt. Die bereits in der Hitze entstandenen, unreinen Kristalle werden abgesaugt, aus dem erkaltenden Filtrat kristallisiert der reine Komplex in Form grün glänzender Blättchen. Gesamtausb. 2.65 g (praktisch quantitativ).

$C_{24}H_{26}MoN_4O_4$ (530.4) Ber. C 54.3 H 4.9 N 10.6 Gef. C 54.0 H 5.1 N 10.9

[Cyclopentandion-(1.2)-bis(dimethylhydrazon)]-tetracarbonyl-molybdän (32): Das aus Cyclopentanon durch Chlorierung, nachfolgende Hydrolyse und Oxydation mit Eisen(III)-chlorid erhaltene Cyclopentandion-(1.2)²³ reagiert mit einem geringen Überschuß von 1.1-Dimethylhydrazin in kochendem Äthanol in 2 Stdn. zum Bis(dimethylhydrazon), einem hellgelben Öl mit Sdp.₁₁ 117–119°, Ausb. 67%, bei einem 20-mMol-Ansatz.

C₉H₁₈N₄ (182.3) Ber. C 59.3 H 10.0 N 30.7 Gef. C 59.3 H 10.0 N 28.9

0.91 g (5 mMol) des Hydrazons und 1.85 g Mo(CO)₆ (7 mMol) läßt man in 50 ccm Benzol 7 Stdn. kochen. Der violette, kristalline Niederschlag wird aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Die zu 62% (1.24 g) erhaltenen violetten, metallisch glänzenden Kristalle zeigen bis 280° kein Schmelzen.

C₁₃H₁₈MoN₄O₄ (390.3) Ber. C 40.0 H 4.1 N 14.4 Gef. C 40.6 H 4.5 N 13.2

[Acenaphthenchinon-bis(n-butylimin)]-tetracarbonyl-molybdän (33): Nach A werden Acenaphthenchinon, Mo(CO)₆ und n-Butylamin in Benzol zum Sieden erhitzt und das gebildete Wasser über einen Abscheider entfernt. Nach 10 Stdn. wird eingengt; aus der gekühlten Lösung erhält man 33 in 60proz. Ausb. als dunkelviolette, grünschimmernde Kristalle mit Zers.-P. 210°.

C₂₄H₂₄MoN₂O₄ (500.4) Ber. C 57.6 H 4.8 N 5.6 Gef. C 57.3 H 4.7 N 5.7

[Acenaphthenchinon-bis(dimethylhydrazon)]-tetracarbonyl-molybdän (34): In einem 10-mMol-Ansatz nach A werden Acenaphthenchinon, Mo(CO)₆ und 1.1-Dimethylhydrazin in Benzol gekocht. Nach 8 Stdn. wird die Reaktion abgebrochen, das filtrierte Gemisch auf 40 ccm eingengt, wobei die Hauptmenge (3.7 g, 79%) 34 als dunkle, grünschimmernde Kristallfraktion erhalten wird.

C₂₀H₁₈MoN₄O₄ (474.2) Ber. C 50.1 H 3.8 N 11.8 Gef. C 49.9 H 4.4 N 12.3

²³ H. H. Inhoffen und H. Krämer, Chem. Ber. 87, 488 (1954).

[268/70]