

Ingo W. Renk und Heindirk tom Dieck

Zur Komplexchemie von Vierzentren- π -Systemen, V¹⁾

Die „ π -Rückbindung“: Solvatochromie bei 1.4-Dihetero-butadien-molybdän-tri- und -dicarbonylen

Aus dem Fachbereich Chemie der Universität Frankfurt/Main

(Eingegangen am 15. November 1971)

1.4-Dihetero-butadiene (DHB) wie Glyoxal- oder Diacetyl-bis(imine) und Campherchinon-monoimine bilden Serien stabiler „Molybdän(0)“-Komplexe: DHB-Molybdän-tetracar-bonyle **A**, DHB-Phosphin-molybdän-tricarbonyle **B** und DHB-Bis(phosphin)-molybdän-dicarbonyle **C**. Der Vergleich der Solvatochromie von über 60 Verbindungen der Reihen **B** und **C** mit den Komplexen **A** ergibt genaue Aussagen über den Oxydationszustand von Metall und Ligand, die Richtung der farbgebenden elektronischen Anregung und die Bedeutung der π -Rückbindung bzw. die Größe der π -Resonanzintegrale. Die Minima der Anregungsenergien in den Solvatochromiediagrammen und damit die π -Resonanzintegrale hängen von sterischen Faktoren ab und weisen auf Änderungen der Koordinationsgeometrie bei Campherchinon-derivaten hin. Bandenhalbwertsbreiten $\Delta\nu_{1/2}$ und deren Lösungsmittelabhängigkeit durch-laufen Minima parallel mit den Anregungsenergien.

Complex Chemistry of Four-Centre π -Systems, V¹⁾

The „ π -Back Bonding“: Solvatochromie of (1.4-Diheterobutadiene)molybdenum Tri- and Dicarbonyls

1.4-Diheterobutadienes (DHB) such as glyoxal or biacetyl diimines and camphorquinone monoimines form series of stable „molybdenum(0)“ complexes: DHB-molybdenum tetra-carbonyls **A**, DHB-phosphinemolybdenum tricarbonyls **B**, and DHB-bis(phosphine)molybdenum dicarbonyls **C**. Comparison of the solvatochromism of more than 60 compounds of series **B** and **C** with that of complexes **A** gives precise information about the oxidation state of metal and ligand, the direction of the low energy electronic transition and the importance of π -back bonding or the magnitude of π -resonance integrals. The minimum transition energies in the solvatochromism diagrams and thus the resonance integrals depend on steric factors. Irregularities with camphorquinone derivatives can be understood as changes in coordination geometry. Half widths $\Delta\nu_{1/2}$ and their solvent dependance minimize along with transition energies.

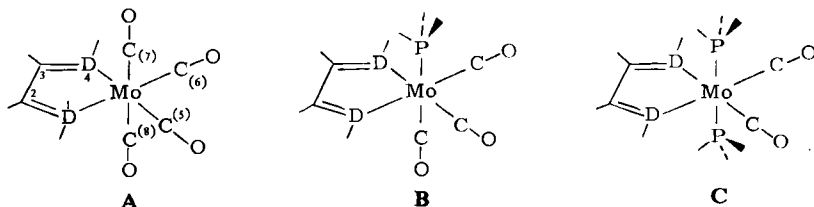
A. Einführung

Die induktiven, mesomeren und sterischen Einflüsse auf die π -Rückbindung in Metall(0)-Komplexen von Vierzentren- π -Systemen haben wir am Beispiel der 1.4-

¹⁾ IV. Mittel.: H. Friedel, I. W. Renk und H. tom Dieck, J. organomet. Chem. 26, 247 (1971).

Diaza-butadien-molybdäntetracarbonyl **A** untersucht^{2,3}). Die Wahl von Carbonylkomplexen mit 4-Zentrenchelatligenanden mit C_{2v} -Symmetrie hat sich aus mehreren Gründen als besonders zweckmäßig erwiesen: (1) Die Hauptachse ist zugleich Richtung möglicher CT-Anregungen. (2) Chelatliganden mit vier (oder $4n$) Zentren sind aus MO-theoretischen Gründen am besten für π -Wechselwirkungen geeignet. (3) Carbonylkomplexe des Molybdäns(0) sind im allgemeinen gegen nucleophile Austauschreaktionen und Isomerisierungen stabil (etwa im Vergleich zu Fe^{II}).

Während bisher die Einflüsse bzw. Störungen bei Substitution an den Zentren 1 bis 4 des Chelatliganden auf das Gesamtverhalten der Komplexe bei unveränderten Metalltermen im Vordergrund standen, soll nunmehr auch das Metall als Zentrum einer Störung in die Betrachtung einbezogen werden.



Da der Diheterobutadien(DHB)-Ligand nur über das Metall mit den weiteren Liganden verknüpft ist, werden alle Änderungen an diesen als indirekte Störungen der Metallterme auftreten, was die Wechselwirkung der π -Orbitale von Diheterobutadienen und Metall angeht. Die einfachste Störung besteht im Ersatz von ein oder zwei Carbonylgruppen (7 bzw. 8 in A) gegen andere Liganden, z. B. Triphenylphosphin (TPP). Man kommt dann zu (1.4-Dihetero-butadien)-triphenylphosphin-molybdäntricarbonylen **B** bzw. (1.4-Dihetero-butadien)-bis(triphenylphosphin)-molybdändicarbonylen **C**, deren elektronenspektroskopisches Verhalten im folgenden ausführlich diskutiert wird. Da erfahrungsgemäß alle Liganden außer PF_3 stärkere Donatorfunktion (jedenfalls als Summe der Donator- und Akzeptorfunktionen) haben als Kohlenmonoxid⁴, sind die neuen Liganden als induktiv oder mesomer schiebend anzusehen.

B. Darstellung

Die Darstellung der luftempfindlichen violettrotten bis grünen Diheterobutadien-triphenylphosphin-molybdäntricarbonyl **B** wird in der nachstehenden Veröffentlichung⁵ genauer beschrieben.

Diheterobutadien-bis(triphenylphosphin)-molybdändicarbonyl **C** sind aus Gründen der thermischen Labilität nicht durch direkte Substitution eines weiteren CO aus den Tricarbonylen **B** zugänglich. Sie entstehen aber leicht bei der Umsetzung von Bis(triphenylphosphin)-bis(acetonitril)-dicarbonyl-molybdän mit DHB-Liganden, aber auch direkt mit 1.2-Diketon und der gewünschten Aminkomponente. Die Mehr-

²) H. tom Dieck und I. W. Renk, *Angew. Chem.* **82**, 805 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 798 (1970).

³) H. tom Dieck und I. W. Renk, *Chem. Ber.* **104**, 110 (1971).

⁴) M. Bigorgne, *Bull. Soc. chim. France* **1960**, 1986; F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **3**, 702 (1964).

⁵) H. tom Dieck und I. W. Renk, *Chem. Ber.* **105**, 1419 (1972), nachstehend.

zahl dieser Verbindungen wurde bereits kurz beschrieben¹⁾, weshalb im experimentellen Teil nur Angaben über bislang unbekannte Verbindungen C, zum Teil auch mit Tributylphosphin anstelle von Triphenylphosphin, gemacht werden.

Die im weiteren verwendete Numerierung ist folgende: DHB-Liganden erhalten, unabhängig davon, ob sie in Substanz zu isolieren sind oder nicht, durchlaufend eine Nummer. Der Triphenylphosphin-tricarbonyl-Komplex eines Liganden der Nummer X erhält die Bezeichnung BX, die Bis(triphenylphosphin)-dicarbonylverbindung die Nummer CX. Die bereits beschriebenen Tetracarbonylkomplexe der Liganden werden unter AX geführt³⁾. Auf diese Weise wird ein Vergleich der Tetra-, Tri- und Dicarbonyle eines DHB-Liganden erleichtert.

C. Störung am Metall und Solvatochromieverhalten

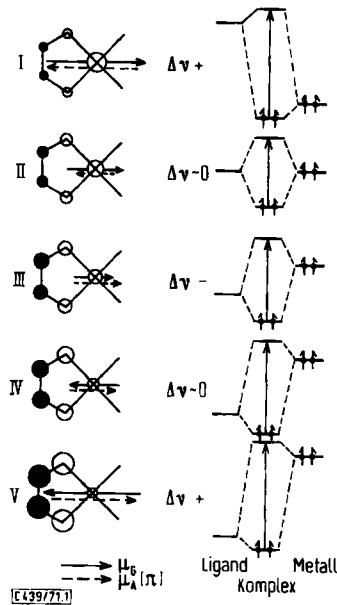
Die Entscheidung darüber, ob die Störung durch Substitution an den Positionen (7) und (8) induktiv oder mesomer wirkt, ist nicht einfach. Die Korrelation der längstwelligen Elektronenanregung, des intensiven, $-z$ -polarisierten Übergangs in Diazabutadien-molybdän-tetracarbonylen, mit den Kohlenoxid-Valenzfrequenzen der Gruppen (5) und (6) zeigt eine gemeinsame lineare Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels. Die Valenzfrequenzen der CO-Gruppen in (7) und (8) sind hingegen invariant²⁾. Das spricht für eine streng in der xz -Ebene liegende Anregung.

Während für die Glyoxal-Protonen in Tetracarbonylen der Serie A im ¹H-NMR-Spektrum naturgemäß ein Singulett auftritt, findet man bei allen triphenylphosphin-substituierten Tricarbonylen B eine Aufspaltung in ein Dublett. Die Kopplungskonstante J_{P-H} beträgt 2–3 Hz⁶⁾, ein beträchtlicher Wert bei einer über vier σ -Bindungen reichenden Kopplung. Das Auffinden eines Triplets für die Glyoxal-Protonen in Diazabutadien-bis(phosphin)-molybdän-dicarbonylen mit P-H-Kopplungskonstanten von 1.5–2.5 Hz⁶⁾ erhärtet die Annahme einer bevorzugt induktiven Störung, da hier σ - und π -Orbitale anders als bei den Tricarbonylen nicht zur gleichen Symmetrierasse gehören.

Der Einfachheit halber wird bei der Diskussion der spektroskopischen Eigenschaften der niedriger symmetrischen Tricarbonyle B die Störung durch das Phosphin in jedem Fall induktiv behandelt. Das gestattet, auch in diesen Verbindungen die π -Rückbindung nur als Wechselwirkung zwischen Metall und Vierzentrenligand zu diskutieren. Analoges gilt für die mit zwei Phosphinen substituierten Dicarbonyle C. Zwar ist das eine grobe Vereinfachung, aber aus Symmetriegründen hier kein Fehler.

In Abbild. 1 ist schematisch aufgezeigt, wie die Solvatochromie einer $\pm z$ -polarisierten Anregung vom Grundzustandsdipolmoment μ_G und von der Richtung des Übergangsmoments abhängt. Typisch für die bisher beschriebenen Tetracarbonyle A ist die Situation I. Das ursprüngliche (d. h. vor der Berücksichtigung der π -Wechselwirkung) besetzte Metall- d_{yz} -Orbital liegt energetisch sehr viel niedriger als Ψ_3 , das unterste unbesetzte Diheterobutadien-Orbital. Die Anregung erfolgt antiparallel zu μ_G ^{2,3)}, und es resultiert eine extrem große positive Solvatochromie. Die formale Oxydationsstufe des Metalls ist hier Null.

⁶⁾ I. W. Renk und H. tom Dieck, in Vorbereitung.



Abbild. 1. Abhängigkeit der Solvatochromie vom Grundzustandsdipolmoment und der Richtung des π -Übergangsmoments

In II sind d_{yz} - und Ψ_3 -Orbital energetisch gleich, und die Polarität in Grund- und Anregungszustand ist nahezu identisch. Die Solvatochromie ist infolgedessen minimal. Dagegen sind die Metall-d-Elektronen hier optimal stabilisiert bzw. delokalisiert. Die Stabilisierung durch π -Rückbindung ergibt sich aus der halben Anregungsenergie und beträgt z. B. für **B 31** immerhin 23 kcal/Mol. II wird für die arylierten Tricarbonyle der Glyoxalreihe **B 11** und **B 12** in etwa, für **B 31**, den Benzilmonohydrason-Komplex, zufällig genau realisiert²⁾.

In III liegt der verhältnismäßig seltene Fall in der Metall(0)-Komplexchemie vor, daß Grundzustandsdipolmoment und Anregung gleichgerichtet sind. In der Ausdrucksweise der CT-Spektroskopie hat man es mit einer Metallreduktionsbande zu tun, da die Anregung vom Liganden zum Metall erfolgt. Die Richtung des Dipolmoments ist eindeutig, denn es existiert noch eine deutliche Koordinationspolarität, was an den niedrigen Reduktionspotentialen zu sehen ist⁵⁾. Um eine Ligand \rightarrow Metall-Anregung zu erreichen, muß das Metall formal oxidiert sein. III stellt also den Komplex eines bis-anionischen Liganden mit einem Metall-bis-kation dar, während II den extremsten Fall der Grundzustands- π -Delokalisierung bildet⁷⁾. War die Solvatochromie in I stark positiv und in II null, so hat sie nun ihr Vorzeichen umgekehrt, d. h. es wird in Richtung des Grundzustandsdipolmoments angeregt. III wird bei den Tricarbonylen nur für **B 8** und **B 10** erreicht, bei den Dicarbonylen C indes bei

⁷⁾ Ein ähnlich delokalisierten Grundzustand wird für S-C-C-S-Systeme diskutiert: G. N. Schrauzer und V. P. Mayweg. J. Amer. chem. Soc. **87**, 3585 (1965); G. N. Schrauzer, Acc. chem. Res. **2**, 72 (1969).

praktisch allen Vertretern außer den Aminoverbindungen. Spätestens bei C ist es daher nicht mehr sinnvoll, von Verbindungen des nullwertigen Molybdäns zu sprechen.

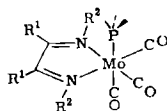
Bei noch weitergehendem Übergang von Metall-d-Elektronen auf den Vierzentrenliganden wird theoretisch abermals ein Zustand geringer Dipolmomentsänderung erreicht (IV). Dieser Fall eines nochmaligen Stillstands der Solvatochromie ist für den speziellen Zustand möglich, daß das Dipolmoment einen kleinen Betrag in Richtung auf den Liganden hat und die Anregung antiparallel hierzu auf das Metall erfolgt. Polare Solvensmoleküle werden durch das kleine Dipolmoment nur schwach geordnet und stabilisieren den Grundzustand nur geringfügig. Der stark polare angeregte Zustand wird durch die wenigen (!) geordneten Solvensdipole auch nur geringfügig destabilisiert. Allerdings wird die Wechselwirkung des polaren angeregten Moleküls mit dem Solvens stärker sein als im Grundzustand. D. h. aber, der angeregte Zustand wird durch die zahlreichen zunächst noch ungeordneten Solvensdipole stärker stabilisiert als er durch die wenigen geordneten destabilisiert wurde. Dies kann, wenn die resultierende Absenkung genauso groß ist wie die Absenkung des Grundzustands, ein Zurückgehen der Solvatochromie auf Null bewirken. In V bedingt schließlich ein eindeutig anionischer Ligand ein Grundzustandsdipolmoment μ_G in $-z$ -Richtung, die Anregung erfolgt aber antiparallel hierzu auf das Metall. Diese Gegenläufigkeit sollte schließlich wieder die gleiche positive Solvatochromie wie in I bedingen. Fall V ist ein echter Metall²⁺-Komplex eines Bis-anions, wie etwa der Äthylen-dithiolate⁸⁾.

D. Solvatochromiemessungen an der Hauptbande

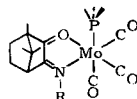
Nach unseren Untersuchungen an DHB-Molybdäntetracarbylen A^{2,3)} und den eben diskutierten theoretischen Überlegungen waren die Veränderungen der Elektronen-Spektren bei Einführung schiebender Substituenten anstelle von CO (7) und CO (8) im allgemeinen vorherzusehen. Tab. 1 gibt einen Überblick über die Lage der längstwelligen, farbgebenden Absorptionsmaxima (Hauptbanden) von Diheterobutadien-triphenylphosphin-molybdän-tricarbylen B in Dimethylformamid und Benzol sowie die Solvatochromie ($\Delta\nu$) als Differenz der Anregungsenergien. Die Extinktionen liegen für amino-substituierte Verbindungen bei 8500–9000 l/Mol·cm, für die alkylierten und arylierten Tricarbyle bei 9000–13000, sind aber bei den kleinen Einwaagen, insbesondere in Lösung luftempfindlicher Verbindungen, eher als Richtwerte anzusehen. Tab. 2 bringt entsprechende Werte für Diheterobutadien-bis(triphenylphosphin)-molybdän-dicarbyle C.

Durch einen Triphenylphosphin-Substituenten (Übergang A \rightarrow B) wird der Metallterm soweit angehoben, daß die längstwellige Absorptionsbande etwa 2000/cm bathochrom verschoben wird, in gewissem Grade als Funktion der Anregungsenergie. Noch stärkere Verschiebungen erhält man mit Tributylphosphin statt mit TPP, entsprechend der größeren Basizität. Beim Übergang von B nach C treten nur noch bei den Hydrazon-Komplexen, den alkylierten Systemen sowie in der Diacetylreihe langwellige Verschiebungen auf, die aber kleiner sind als beim Übergang A \rightarrow B. Daß die Verschiebungen nicht additiv sein können, ergibt sich, wie das Auftreten eines Minimalwertes der Anregungsenergie, aus der zunehmenden Bedeutung der Wechselwirkung der Orbitale bei energetischer Angleichung. Für Glyoxalanil-Komplexe C liegen die Absorptionen bereits wieder hypsochrom gegenüber B, was ja nach den

⁸⁾ J. A. McCleverty, Progr. inorg. Chem. 10, 49 (1968), und dort zitierte Literatur.

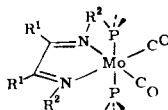
Tab. 1. Längstwellige Elektronenabsorptionsmaxima der Diheterobutadien-molybdän-tricarbonyl **B** in Benzol und Dimethylformamid sowie die Solvatochromie $\Delta\nu$ (cm⁻¹)

Nr.	R ¹	R ²	ν_m (DMF)	ν_m (Benzol)	$\Delta\nu$	
B 1	H	H	17890	17515	375	
B 1 (N)^{a)}	H	H	zersetzt sich			
B 2	H	H	17452	16863	589	
B 3	H	H	17793	17182	611	
B 5 (N)^{a)}	H	H	16240	zersetzt sich		
B 6	H	H	17780	17120	660	
B 6 (N)^{a)}	H	H	15750	zersetzt sich		
B 7	H	H	17241	17150	91	
B 8	H	H	15873	16100	-227	
B 9	H	H				
		C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>o</i>)				
B 10	H	H	15800	15925	-125	
		C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)				
B 11	H	H	15825	15650	175	
		C ₆ H ₄ -OH-(<i>p</i>)				
B 12	H	H	15750	15675	75	
		C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)				
B 13	H	H	(15795)	15150		
		C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ -(<i>p</i>)				
B 14	H	H	15000	zersetzt sich		
		C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -(<i>o.o'</i>)				
B 16	H	H	21010	19230	1780	
		NH ₂				
B 17	H	CH ₃	21690	19800	1890	
		NH ₂				
B 18	CH ₃	CH ₃	18830	17890	940	
		CH ₃				
B 19	CH ₃	CH ₃	18018	17095	923	
		c-C ₃ H ₅				
B 20	CH ₃	CH ₃	17240	16835	405	
		C ₆ H ₅				
B 21	CH ₃	CH ₃	17241	16950	291	
		C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>o</i>)				
B 22	CH ₃	CH ₃	17200	16835	365	
		C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)				
B 23	CH ₃	CH ₃	17240	16780	460	
		C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)				
B 24	CH ₃	CH ₃	17095	16891	204	
		Naphthyl-(1)-				
B 25	CH ₃	CH ₃	18350	17700	650	
		N(CH ₃) ₂				
B 26	CH ₃	CH ₃	22470	20450	2020	
		NH ₂				
B 28	2.2'-Bi- Δ^2 -imidazolin			hellorange		
B 31	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	O für ein NR ₂ , NH ₂	15970	15985	-15
B 33	2.2'-Bipyridyl		19050	17095	1955	
B 34	<i>o</i> -Phenantrolin		19475	17545	1930	

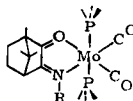


Nr.	R	ν_m (DMF)	ν_m (Benzol)	$\Delta\nu$
B 35	CH ₃	15130 ^{b)}	14860	270
B 36	<i>n</i> -C ₄ H ₉	14903 ^{b)}	14556	347
B 38	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	13480 ^{b)}	13570	-90
B 39	N(CH ₃) ₂	18018 ^{b)}	16667	1351
B 40	NH ₂	17240 ^{b)}	16155	1085

^{a)} Acetonitril anstelle von Triphenylphosphin.^{b)} Messung in Aceton, in DMF schnelle Zersetzung.

Tab. 2. Längstwellige Elektronenabsorptionsmaxima der Diheterobutadien-molybdän-dicarbonyl C in Benzol und DMF sowie die Solvatochromie $\Delta\nu$ (in cm^{-1})

Nr.	R ¹	R ²	ν_m (DMF)	ν_m (Benzol)	$\Delta\nu$	
C 1	H	H	CH ₃	17153	17452	-299
C 2	H	H	c-C ₃ H ₅	16694	17095	-401
C 3	H	H	i-C ₃ H ₇	17035	17635	-600
C 3 (But) ^{a)}	H	H	i-C ₃ H ₇	19230	19570	-340
C 4	H	H	n-C ₄ H ₉	16950	17153	-203
C 6	H	H	c-C ₆ H ₁₁	16878	17241	-363
C 10	H	H	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)	16530	16950	-420
C 11	H	H	C ₆ H ₄ -OH-(<i>p</i>)	15898	16667	-769
C 12	H	H	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	16207	16667	-460
C 12 (But) ^{a)}	H	H	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	18115	18380	-265
C 15	H	H	N(CH ₃) ₂	14858	14925	-67
C 16	H	H	NH ₂	18181	17953	228
C 16 (But) ^{a)}	H	H	NH ₂	17605	18180	-575
C 17	H	CH ₃	NH ₂	18587	18018	569
C 18	CH ₃	CH ₃	CH ₃	16667	16620	47
C 20	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	16393	16584	-191
C 24	CH ₃	CH ₃	Naphthyl-(1)-	17730	17700	30
C 26	CH ₃	CH ₃	NH ₂	19138	18365	773
C 28	2,2'-Bi- Δ^2 -imidazolin				braunrot	
C 29	CH ₃	C ₆ H ₅	O für ein NR ² , NH ₂	15723	16584	-861
C 30	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	O für beide NR ²	19455 (Methylenchlorid)		
C 31	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	O für ein NR ² , NH ₂	16393	17035	-642
C 32	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	O für beide NR ²	18867 (Methylenchlorid)		
C 33	2,2'-Bipyridyl			15420	14164	744
C 34	<i>o</i> -Phenantrolin			15873	14493	620



Nr.	R	ν_m (DMF)	ν_m (Benzol)	$\Delta\nu$
C 35	CH ₃	14045	14471	-426
C 36	n-C ₄ H ₉	13420	14025	-605
C 39	N(CH ₃) ₂	15504	14492	12
C 40	NH ₂	14815	14598	217

^{a)} Tributylphosphin anstelle von Triphenylphosphin.

kleinen bzw. negativen Solvatochromien der Tricarbonyl zu erwarten ist. Denn mit dem Stillstand der Solvatochromie soll zugleich das Anregungsminimum erreicht werden ²⁾.

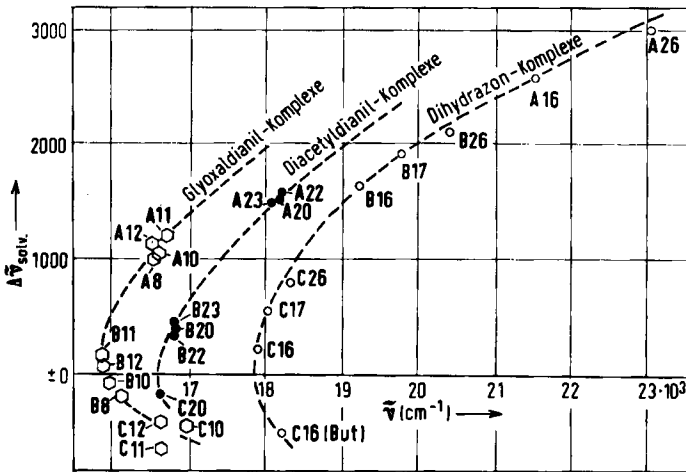
Die Solvatochromie beträgt dementsprechend für Verbindungen der A-Serie, außer bei sterisch sehr stark gehinderten Verbindungen, mindestens 1000/cm, maximal 2700/cm³). Bei Tricarbonylen **B** aus der Glyoxalreihe haben erwartungsgemäß Alkyl-derivate nur noch $\Delta\nu$ -Werte von 300–600/cm und die leichter anzuregenden Aryl-derivate $\Delta\nu$ -Werte <175/cm, im Falle des Dianil-Derivates **B 8** und des *p*-Methyl-derivates **B 10** sogar –227 bzw. –125/cm. Hier liegen die ersten Fälle symmetrisch substituierter Diazabutadienderivate mit umgekehrter, d. h. negativer, Solvatochromie vor. Mit stärkeren Donatoren als Triphenylphosphin, etwa Tributylphosphin, zeigen nach ersten Messungen auch zahlreiche andere Tricarbonyle negative Solvatochromie; das gilt, mit Ausnahme der Hydrazonkomplexe, auch für die Dicarbonyle. Die $\Delta\nu$ -Werte liegen zwischen –67/cm für **C 15** und –861/cm für **C 29**.

Die Glyoxal-bis(methylimin)-Komplexe **A 1**, **B 1** und **C 1** sind typisch für den Fall, daß die absolute Anregungsenergie vom Tetra- zum Dicarbonyl zwar abnimmt, die Solvatochromie bei **C 1** jedoch schon negativ ist. Mit **C 1** werden also der Grenzwert $\Delta\nu = 0$ und das Minimum der Anregungsenergie bereits überschritten, das Ψ_3 -Orbital liegt hier schon tiefer als die Metall-d-Orbitale. Liegen Ψ_3 und der oberste Metallterm schon bei den Tricarbonylen etwa auf gleicher Höhe, wie z. B. beim Glyoxaldianil-Komplex **B 12**, so erreicht die Anregungsenergie hier praktisch ihren Minimalwert. Beim Dicarbonyl **C 12** wird die „CT“-Bande daher bereits wieder hypsochrom um ca. 1000 Wellenzahlen verschoben. Die Solvatochromie ist für die Anilinderivate der **B**-Reihe fast Null, in der **C**-Reihe stark negativ.

Am Beispiel der Hydrazonkomplexe **A 16/26**, **B 16/17/26** und **C 16/17/26** ist gezeigt worden³), daß $\Delta\nu$, wie theoretisch zu erwarten, konvergiert und den kleinsten Wert bei den Komplexen mit der niedrigsten Anregungsenergie erreicht. Allerdings wird mit NH₂-Substituenten auch bei den Bis(triphenylphosphin)-dicarbonylen der Grenzwert $\Delta\nu = 0$ noch nicht erreicht (s. **C 16** in Tab. 2), da die Hydrazone wegen der mesomeren Störung des Vierzentrensystems durch die freien Elektronenpaare ein energetisch besonders ungünstig liegendes Akzeptor-Orbital aufweisen. Auch im Dicarbonyl **C 28** des in 2/3-Stellung aminierten Liganden **28**, der, wie später zu begründen ist⁹), das ungünstigste Akzeptor-Orbital aller untersuchten Liganden hat, ist die Solvatochromie natürlich noch nicht umgekehrt. Durch kräftiges Anheben des Metallterms bei Substitution mit Tributylphosphin erreicht man aber schließlich auch beim Glyoxaldihydrazon-dicarbonyl einen Grundzustand, der sich durch III (Abbild. 1) beschreiben läßt. Daher ist die Solvatochromie von **C 16 (But)** negativ (vgl. Abbild. 2).

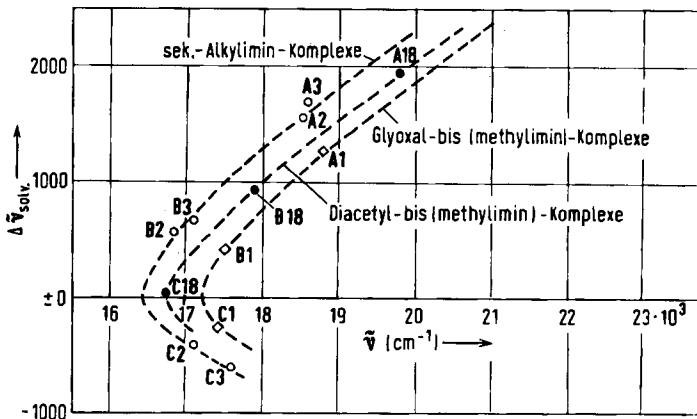
Ähnliche Reihen, die einem Grenzwert mit minimaler Anregungsenergie und Stillstand der Solvatochromie zustreben, lassen sich auch für zahlreiche Komplexgruppen mit anderen Substituenten finden (Abbild. 3). Ein gemeinsamer Grenzwert ist allerdings nur für sterisch und chemisch vergleichbare Systeme zu erwarten, da die Aufspaltung energetisch gleicher Orbitale natürlich vom Resonanzintegral abhängig ist³). So zeigt Abbild. 3 auch, daß die Grenzwerte der einzelnen Reihen umso längerwellig liegen, je anspruchsvoller der Ligand sterisch ist. Nur mit Hilfe der Solvatochromie ist sicher zu beweisen, daß Diacetyldianile die potentiell besseren Liganden sind als Glyoxaldianile, da hier die Phenylringe bereits im Liganden verdrillt sind und

⁹) H. tom Dieck, I. W. Renk und A. Helm, in Vorbereitung.



[C439/71.2]

Abbild. 2. Solvatochromieverhalten der Molybdäncarbonylkomplexe A, B, C von Glyoxaldianilen, Diacetyldianilen und Dihydrazonen



[C439/71.3]

Abbild. 3. Solvatochromieverhalten der Glyoxal- und Diacetyl-bis(methylimin)- sowie von sek.-Alkylimin-Komplexen

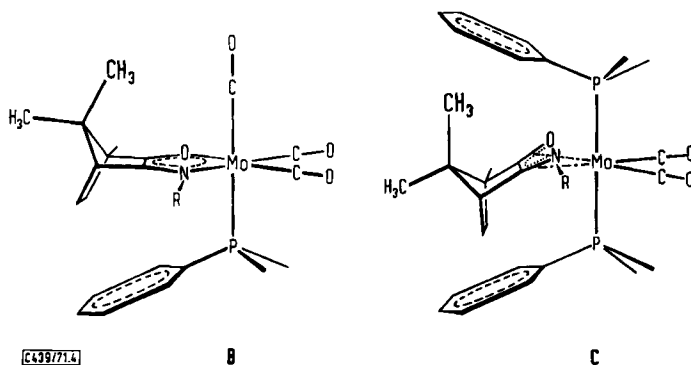
nicht erst bei Koordination aus der Konjugationsebene gedreht werden. Für die Campherchinonderivate scheint der Stillstand der Solvatochromie erstaunlicherweise nicht mit dem Anregungsminimum zusammenzufallen. Als Ursache nehmen wir eine Konkurrenz zwischen n - und π -Donatorbindung an, die unten diskutiert wird.

E. Substitutionseffekte am Diheterobutadien-System

Wie bei den Tetracarbonylen, so lassen die absoluten Anregungsenergien auch bei Tri- und Dicarbonylen die Diskussion mesomerer, induktiver und sterischer Substituenteneffekte zu. Wieder ist der Einfluß des Erstsubstituenten am Vierzentrensystem

stärker als der Effekt, den *p*-Substituenten in den Anilinkomplexen hervorrufen. Dieser ist um eine Zehnerpotenz kleiner. So bewirkt der Austausch der beiden Wasserstoffatome in 2/3-Stellung durch Methyl in der **B**-Reihe eine hypsochrome Verschiebung um ca. 1000/cm, und Systemerweiterung durch Phenylringe an den Zentren 1/4 verringert die Anregungsenergie um etwa 2000/cm. Die Einführung von Phenylringen an den Zentren 2/3 kann keine entsprechende Verschiebung verursachen, denn hier ist eine ebene Anordnung noch weniger möglich. Der starke Einfluß von NH₂-Substituenten in 1/4 bzw. 2/3 wurde bereits erläutert³⁾.

Bemerkenswert sind in diesem Zusammenhang die Elektronenspektren der Campherchinonimin-dicarbonyle **C 39** und **C 40**. Während DHB-Hydrazonkomplexe aller drei Reihen schon des öfteren wegen ihres ungünstig liegenden Akzeptor-Orbitals hervorgehoben wurden, zeigen die DHB-Dimethylhydrazonkomplexe allgemein ein Verhalten wie alkylierte Systeme. Durch Herausdrehen des NR₂-Restes aus der *xz*-Ebene wird die mesomere Destabilisierung von Ψ₃ verhindert. Im Campherchinonmonohydrazon-dicarbonyl **C 40** sind die räumlichen Verhältnisse für die NH₂-Gruppe sicher nicht schlechter als im Diacetylderivat. Dennoch absorbiert **C 40**, ebenso wie der NR₂-Komplex **C 39**, im gleichen Bereich wie z. B. das Campherchinonmonomethylimin-Derivat **C 35**. In der Tricarbonylreihe beobachtet man diese Abweichung vom allgemeinen Verhalten der NH₂-Gruppe nicht. Im Gegenteil: Die günstigen sterischen Verhältnisse im Campherchinongerüst gestatten sogar der NR₂-Gruppe fast planare Einstellung, und **B 39** absorbiert kürzerwellig als **B 40**! Wir schreiben das Verhalten der Dicarbonyle einer starken Störung der Metall/Ligand-Wechselwirkung durch Herauskippen des Vierzentrensystems aus der *xz*-Ebene zu. Die Veränderung erfolgt, weil sich die Phosphinreste und die zum Vierzentrensystem „endo“-ständige Brückenmethylgruppe in Dicarbonylen stark behindern. Wird die Konjugationsebene des Liganden genügend abgewinkelt, dann wird die Donatorbindung der einsamen Elektronenpaare schlecht, während eine Donatorbindung aus den Ligand-π-Orbitalen zunehmend an Bedeutung gewinnt (s. Abbild. 4). Beides führt offensichtlich zu einem Zustand, in dem die induktiven Einflüsse der 1/4-Substituenten unerheblich werden. In der Tricarbonylreihe kann das Phosphin dagegen die den Methylgruppen abgewandte Position besetzen und das Herauskippen unterbleibt.



Abbild. 4. Sterische Verhältnisse in Campherchinonimin-Komplexen

Sterische Effekte gewinnen durch die raumfüllenden Substituenten in 7/8-Position auch für andere Komplexe an Bedeutung. Sie verursachen z. T. Abweichungen vom spektroskopischen Verhalten der Tetracarbonyle. Z. B. folgen die DMF-Werte der A-Reihe der induktiven Wirkung der Reste CH_3 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$. Diese Reihenfolge kehrt sich bei Tri- und Dicarbonylen um, da die Ligand/Metallwechselwirkung infolge des wachsenden Abstandes der Zentren geringer wird. Auch der Bis(*o,o'*-dimethyl-anil)-Komplex **B 14**, der schon in der A-Reihe sterisch bedingte spektroskopische Besonderheiten zeigt³⁾, fällt wieder deutlich aus der Reihe der übrigen Anil-tricarbonyle: Seine Anregungsenergie ist die niedrigste aller Diazabutadien-tricarbonyle, was nur durch eine geringe Term-Aufspaltung erklärt werden kann, da Nichtplanarität und zwei schiebende Methylgruppen die Anregung erschweren müßten.

Die „Raumnot“ am Zentralmetall bedingt auch präparative Konsequenzen. So sind z. B. Glyoxal-bis(tert.-butylimin)-Komplexe der B- und C-Reihe nicht mehr darstellbar. Ersetzt man aber Triphenylphosphin durch das „schlanke“ Acetonitril, so kann man noch ein stabiles Tricarbonyl isolieren (**B 5(N)**). Der Komplex **B 14** scheint aus Raumgründen außerordentlich leicht zu dissoziieren. Lösungen in unpolaren Solventien zersetzen sich sofort, und man kann IR- und UV-spektroskopisch das entsprechende Tetracarbonyl **A 14** nachweisen. In polaren Lösungsmitteln und im festen Zustand wird **B 14** offensichtlich durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung stabilisiert. Ein entsprechendes Dicarbonyl **C 14** ist selbst in Lösung nicht nachzuweisen.

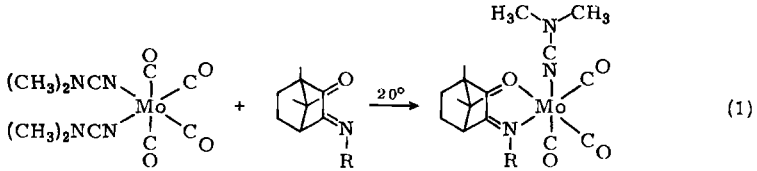
Präparativ auffallend ist die zunehmend leichte Darstellbarkeit der Oxaaza- und Dioxabutadien-Komplexe in der B-Reihe, besonders aber in der C-Reihe, die Tetracarbonyle sind dagegen, bis auf **A 31**, so labil, daß sie nicht einmal in Lösung zu vermessen sind. Der Ersatz eines Stickstoffs durch den deutlich elektronegativeren Sauerstoff bewirkt in den freien Ligandensystemen eine Absenkung des MO $\Psi_3^{10)$, man sollte also eigentlich schon für Tetracarbonyle eine deutlich verstärkte π -Rückbindung und damit steigende Stabilität des Gesamtkomplexes erwarten. Hier zeigt sich indes, wie wenig man das Akzeptorverhalten bei Metallkomplexen allein betrachten darf. Das σ -Chelatsystem ist doch häufig für die Komplexstabilität entscheidend, z. B. existieren ja auch einigermaßen stabile Äthylendiamin-Komplexe nullwertiger Metalle¹¹⁾. Die abnehmende Basizität der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs gegenüber Stickstoff bedingt dagegen äußerst schwache σ -Donatorbindungen. In den Tri- und besonders Dicarbonylen ist jedoch ein rückkoppelnder Stabilisierungsprozeß dadurch gegeben, daß die gute π -Akzeptorwirkung der Oxaazabutadiene die Basizität der freien Elektronenpaare erhöht und umgekehrt. Die erstaunlich kurzwellige Lage der CO-Frequenzen in Benzildicarbonylkomplexen **C 30/31** läßt vermuten, daß hier die π -Rückbindung zum entscheidenden Bindungsbeitrag geworden ist. Setzt man die leicht oxydierbaren Dicarbonyle des Typs $\text{L}_2\text{L}'_2\text{Mo}(\text{CO})_2$ statt mit Diketonen mit den viel leichter reduzierbaren Dioxabutadienen vom Typ der *o*-Chinone um, dann

¹⁰⁾ E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendungen, Bd. I, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße 1968.

¹¹⁾ C. S. Kraihanzel und F. A. Cotton, Inorg. Chem. **2**, 533 (1963); H. Saito, J. Fujita und K. Saito, Bull. chem. Soc. Japan **41**, 359 (1968).

werden die Metall-Kohlenstoff-Bindungen durch Abzug der d-Elektronen in das Chinonsystem so weit labilisiert, daß schnell Weiterreaktion zum carbonylfreien, persubstituierten Produkt einsetzt¹²⁾.

Eine interessante Reaktion läuft bei der Umsetzung von Bis(dimethylcyanamid)- $\text{Mo}(\text{CO})_4$ mit Campherchinon-mono(4-methoxy-anil) ab. Es entsteht nicht das erwartete Tetracarbonyl, sondern schon bei Raumtemperatur wird ein CO verdrängt, und man erhält Campherchinonanil-dimethylcyanamid- $\text{Mo}(\text{CO})_3$, einen Oxaazabutadien-Komplex mit einem zusätzlichen schiebenden Liganden¹²⁾.



Dieser schiebende Ligand anstelle von CO verbessert die Rückbindung, erhöht dadurch die Basizität des Sauerstoffs, ermöglicht damit relativ stabile σ -Donatorbindungen und schließlich die Bildung stabiler Komplexe.

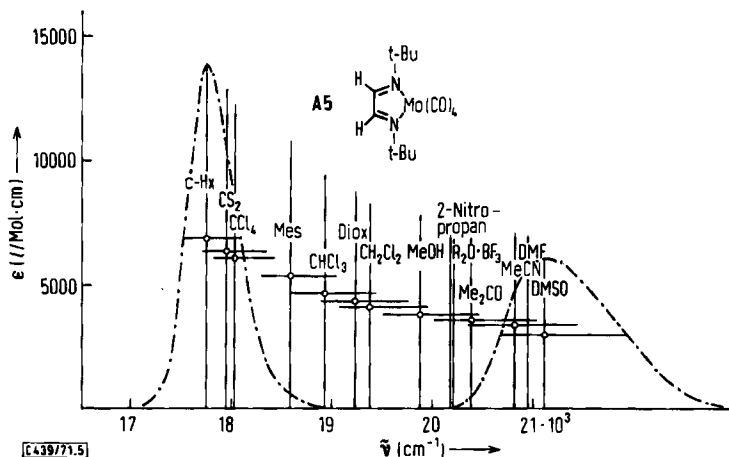
Die in der Komplexchemie so häufig verwendeten Chelatliganden 2,2'-Bipyridyl und *o*-Phenanthrolin (bei letzterem handelt es sich nicht einmal um ein $4n$ -Zentren-System¹³⁾) bewirken eine weit geringere π -Stabilisierung als die kleinen Vierzentrensysteme alkylierter Glyoxaldiimine oder Oxaazabutadiene. Das zeigt sich nicht nur an den elektronenspektroskopischen Daten, sondern auch an den Reduktionspotentialen⁶⁾ und den IR-Frequenzen der Komplexe⁵⁾. Dieses Verhalten der in Aromaten inkorporierten Heterobutadiene wird schon von der HMO-Theorie¹⁰⁾ richtig vorhergesagt: Die erhebliche Stabilisierung von aromatischen gegenüber nichtaromatischen Systemen bedingt eine entsprechende Destabilisierung der antibindenden Orbitale, die ja für die π -Rückbindung von entscheidender Bedeutung sind. Dadurch wird aber eben diese Rückbindung erheblich schlechter; die spektroskopischen Konsequenzen sind in den Tabellen 1 und 2 abzulesen.

F. Halbwertsbreiten der Hauptbande

Die verstärkte π -Rückbindung in Verbindungen der B- und C-Reihe gegenüber entsprechenden der A-Reihe läßt sich außer aus der Solvatochromie $\Delta\nu$ und der Lage der längstwelligen Absorptionsbande ν auch aus ihrer Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ erkennen: Die hypsochrome Verschiebung der Bande bei zunehmender Polarität des Lösungsmittels wird von einer Abnahme der molaren Extinktion ϵ begleitet. Durch gleichzeitige Vergrößerung der Halbwertsbreiten der Kurven bleibt aber die Oszillatorstärke f , repräsentiert durch die Fläche unter der Kurve (hier angenähert durch $f = 4.32 \cdot 10^{-9} \cdot \epsilon_m \cdot \Delta\nu_{1/2}$), nahezu konstant (s. Abbild. 5).

¹²⁾ Dissertation I. W. Renk, Univ. Frankfurt/Main 1971.

¹³⁾ Nur $4n$ -Systeme haben ein LUMO passender Symmetrie für starke π -Wechselwirkung. Tatsächlich wirkt nach allen Messungen dipy besser stabilisierend als das größere System *o*-phen.

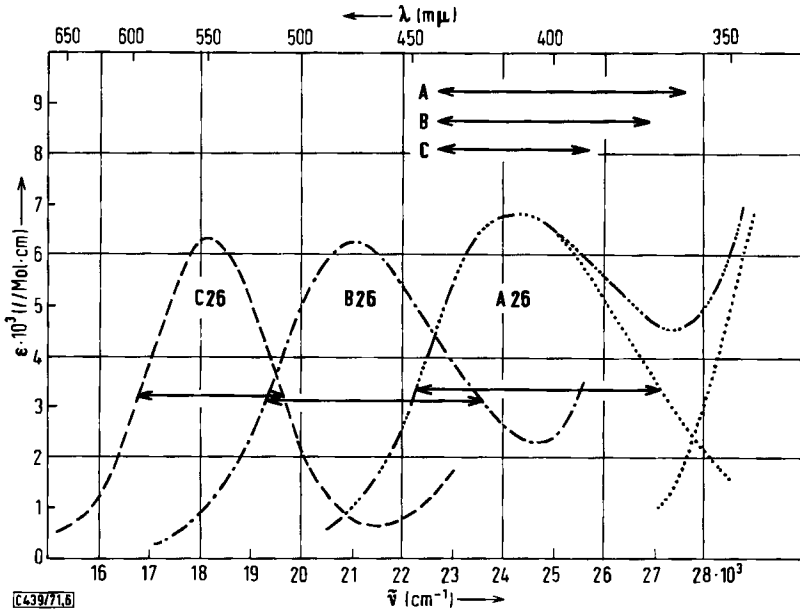


Abbild. 5. Abhängigkeit der Anregungsenergie $\tilde{\nu}_{max}$, der molaren Extinktion ϵ und der Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ vom Lösungsmittel für A 5

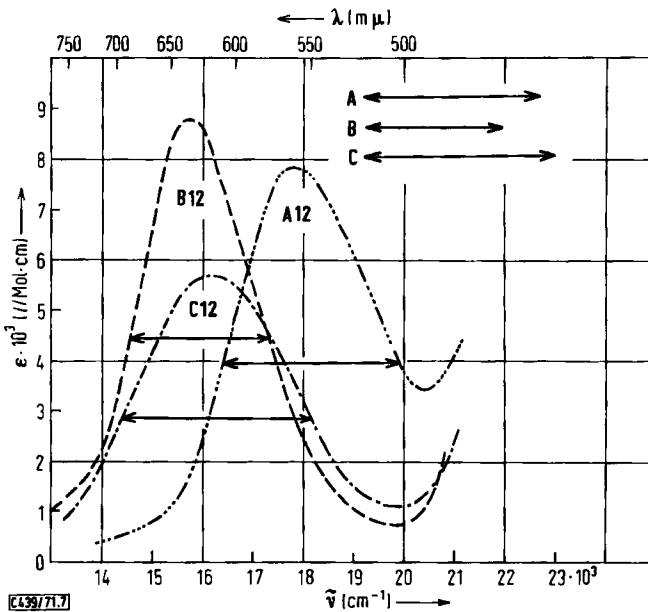
Der Mittelwert der Oszillatorstärke f von A 5 in allen Lösungsmitteln beträgt 0.101. In DMSO ist sie 0.1, in Aceton 0.095, in 2-Nitro-propan 0.097, in Methylenchlorid 0.105, in Benzol 0.102 und in Cyclohexan 0.101.

Die Bandenverbreiterung dürfte damit zusammenhängen, daß durch den Einfluß polarer Lösungsmittel die Potentialkurve des Grundzustands kräftig verbreitert wird: Denn Abstandsvergrößerungen im Komplex erhöhen dessen Polarität und damit die Stabilisierung durch Lösungsmitteldipole. Die Potentialabflachung müßte daher eine Funktion des induzierten Dipolmoments sein, das seinerseits von der Polarität des Lösungsmittels abhängt. Je flacher aber die Potentialmulde des Grundzustands ist, desto mehr Übergänge in höhere Schwingungszustände des angeregten Zustands gibt es, was nach dem *Franck-Condon-Prinzip* zu verbreiterten Absorptionsbanden führt. Verbessert man beim Übergang von Tetra- zu Tricarbonylen die π -Rückbindung zwischen Metall und Ligand, dann wird auch die Bindung zwischen beiden fester, und der Abstand wird durch polare Lösungsmittel weniger stark zu beeinflussen sein. Die Bandenbreite wird bei gleichem Solvens in der B-Reihe geringer sein als in der A-Reihe. Ihre Form in der C-Reihe hängt davon ab, ob hier die π -Wechselwirkung noch verstärkt wird (wie bei den Hydrazonen) oder ob sie bereits wieder geringer wird. Im ersten Fall wird $\Delta\nu_{1/2}$ weiter verkleinert, im zweiten vergrößert. Die $\Delta\nu_{1/2}$ -Werte von A, B, C 16 betragen in DMF 5500, 4170 und 2470/cm, die von A, B, C 26 5300, 4400 und 3350/cm (Abbild. 6). Dagegen findet man für A, B, C 1 $\Delta\nu_{1/2} = 3360, 2370$ und 2820 und für A, B, C 12 3460, 2670 und 3770/cm (vgl. Abbild. 7), so daß die beiden letzten Reihen schon durch den zweiten Fall beschrieben werden können.

Farbe und Oxydationszustand aller Diheterobutadien-molybdäncarbonyl-Komplexe lassen sich in einem einfachen Zwei-Funktionen- (Ψ_3, d_{yz})-Störungsmodell erfassen. Die für die Größe der π -Rückbindung (besser nur π -Bindung) entscheidenden Resonanzintegrale können erstmals für Chelatkomplexe über die Grenzwerte der



Abbild. 6. Vergleich der Halbwertsbreiten $\Delta\nu_{1/2}$ der Hauptbande in den Diacetyldihydrazon-Komplexen A 26, B 26 und C 26 (in DMF)



Abbild. 7. Vergleich der Halbwertsbreiten $\Delta\nu_{1/2}$ der Hauptbande in den Glyoxal-bis(4-methoxy-anil)-Komplexen A 12, B 12 und C 12 (in DMF)

$\Delta v_{\text{sol}}/\nu$ -Abhängigkeit ermittelt werden. Die durch sterische Wechselwirkungen bedingten Abweichungen vom normalen Komplexverhalten können ebenfalls durch Solvatochromiemessung sicher erfaßt werden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Bock für seine großzügige Unterstützung unserer Arbeiten sowie Herrn Prof. Dr. A. Steinhöfer, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, für eine Spende von Molybdäncarbonyl. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Sachmitteln, der Analytischen Abteilung der Farbwerke Hoechst für die Ausführung zahlreicher Mikroanalysen.

Beschreibung der Versuche

Die Elektronenspektren wurden mit einem Cary 14 aufgenommen. Als Lösungsmittel dienten Uvasole der Fa. Merck, die zuvor in Umlaufapparaturen 24 Stdn. unter Stickstoff gekocht wurden. Auch alle präparativen Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff ausgeführt.

Darstellung und Eigenschaften der Tricarbonyl **B** finden sich in l. c.⁵⁾, auch ein großer Teil der Dicarbonyl wurde bereits beschrieben¹⁾.

(1.4-Dihetero-butadien)-bis(triphenylphosphin)-dicarbonyl-molybdän-Komplexe C

Allgemeine Arbeitsvorschrift (= AA): Die Dicarbonylverbindung $(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_2^{1)}$ wird in einem inerten Lösungsmittel (Methanol, Benzol, Dioxan) bei Temperaturen zwischen 20 und 70° mit molaren Mengen des Liganden (bzw. bei nichtisolvierbaren Liganden mit einem 1 : 2-Gemisch aus 1.2-Diketon und Amin) gerührt. Die Dicarbonyl fallen dann meist analysenrein aus.

[Glyoxal-bis(cyclopropylimin)]-bis(triphenylphosphin)-dicarbonyl-molybdän (**C 2**): Nach AA werden 0.75 g $(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_2^{1)}$ (1 mMol), 0.15 g Cyclopropylamin (2.6 mMol) und 0.1 g Glyoxalhydrat (1.3 mMol) in Acetonitril/ CH_2Cl_2 bei 20° umgesetzt. Nach 3 Tagen saugt man von gebildetem $\text{trans}(\text{PPh}_3)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ ab. Aus dem violetten Filtrat fallen nach Zugabe von Methanol 0.20 g (24%) blaugrüne Kristalle von **C 2** aus.

$\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{MoN}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (812.7) Ber. C 67.99 H 5.22 N 3.46 Gef. C 67.6 H 5.0 N 3.4

[Glyoxal-bis(4-methyl-anil)]-bis(triphenylphosphin)-dicarbonyl-molybdän (**C 10**): Nach AA erhält man in Methanol nach 75 Stdn. bei Raumtemp. mit 45% Ausb. blaugrüne Kriställchen.

$\text{C}_{54}\text{H}_{46}\text{MoN}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (912.9) Ber. C 71.05 H 5.08 N 3.07 Gef. C 69.8 H 5.4 N 3.2

[Diacyetyl-bis(methylimin)]-bis(triphenylphosphin)-dicarbonyl-molybdän (**C 18**): $(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_2^{1)}$ wird in Methanol mit einem großen Überschuß Diacyetyl gerührt. Zur Suspension tropft man innerhalb von 4 Stdn. die doppelte molare Menge wäßrige Methylamin-Lösung; wobei langsam und quantitativ das blaugrüne, sehr empfindliche **C 18** ausfällt.

$\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{MoN}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (788.7) Ber. C 67.01 H 5.37 N 3.55 Gef. C 67.1 H 5.0 N 3.3

[Diacyetyl-bis(naphthyl-(1)-imin)]-bis(triphenylphosphin)-dicarbonyl-molybdän (**C 24**): Nach AA erhält man in Methanol/Benzol (1 : 1) und mit einem Überschuß Diacyetyl-bis[naphthyl-(1)-imin] nach 75 Stdn. bei 20° quantitativ golden glitzernde Kristalle.

$\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{MoN}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (1013.0) Ber. C 73.51 H 4.98 N 2.77 Gef. C 72.9 H 4.8 N 3.0

(2.2'-Bi- Δ^2 -imidazolin)-bis(triphenylphosphin)-dicarbonyl-molybdän (**C 28**): Ein 1:1-Gemisch aus Ligand und $(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_2^{1)}$ ergibt nach AA ein braunrotes Produkt mit 100% Ausbeute.

$\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{MoN}_4\text{O}_2\text{P}_2$ (814.7) Ber. C 64.87 H 4.95 N 6.88 Gef. C 65.3 H 5.2 N 7.0

[*Methyl-phenyl-glyoxal(monohydrazon)*]-bis(*triphenylphosphin*)-dicarbonyl-molybdän (**C 29**): $(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_2^{1)}$, Diketon und ein Überschuß *Hydrazin* werden in Methanol 30 Stdn. bei 20° gerührt. Man erhält quantitativ feine kupferig blitzende Nadeln.

$\text{C}_{47}\text{H}_{40}\text{MoN}_2\text{O}_3\text{P}_2$ (838.7) Ber. C 67.31 H 4.81 N 3.34 Gef. C 66.8 H 4.6 N 3.0

[*Campherchinon - mono (dimethylhydrazon)*]-bis(*triphenylphosphin*)-dicarbonyl-molybdän (**C 39**): Molare Mengen *Campherchinon* und *1.1-Dimethyl-hydrazin* werden in Methanol 3 Stdn. gekocht. Zur erkalteten Lösung gibt man einen molaren Überschuß $(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_2^{1)}$. Nach 3 Tagen isoliert man mit 100% Ausb. feine blaugrüne Blättchen.

$\text{C}_{50}\text{H}_{50}\text{MoN}_2\text{O}_3\text{P}_2$ (884.8) Ber. C 67.87 H 5.70 N 3.17 Gef. C 66.9 H 5.5 N 3.2

(*1.4-Dihetero-butadien*)-bis(*tributylphosphin*)-dicarbonyl-molybdän-Komplexe **C (But)**: Die Darstellung erfolgt, wie unter AA beschrieben, nur verwendet man $(\text{CH}_3\text{CN})_2[\text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3]_2\text{Mo}(\text{CO})_2^{1)}$ als Ausgangskomplex.

[*Glyoxal-bis(isopropylimin)*]-bis(*tributylphosphin*)-dicarbonyl-molybdän (**C 3 (But)**): Ausgangskomplex und Ligand ergeben in wenig (!) Methanol nach 24 Stdn. bei 20° mit 90% Ausb. grünschimmernde Blättchen.

$\text{C}_{34}\text{H}_{70}\text{MoN}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (698.8) Ber. C 58.44 H 10.10 N 4.01 Gef. C 58.4 H 9.9 N 3.8

[*Glyoxal-bis(cyclohexylimin)*]-bis(*tributylphosphin*)-dicarbonyl-molybdän (**C 6 (But)**): Nach AA erhält man aus einem 1 : 1-Ansatz in wenig Methanol schwarzgrüne grobe Prismen von **C 6 (But)**, Ausb. 100%.

$\text{C}_{40}\text{H}_{78}\text{MoN}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (777.0) Ber. C 61.84 H 10.12 N 3.61 Gef. C 61.6 H 10.4 N 3.4

[*Glyoxal-bis(4-methoxy-anil)*]-bis(*tributylphosphin*)-dicarbonyl-molybdän (**C 12 (But)**): 1.05 g $(\text{CH}_3\text{CN})_2[\text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3]_2\text{Mo}(\text{CO})_2^{1)}$ und 0.44 g *Anil* (je 1.65 mMol) werden in 20 ccm Methanol 48 Stdn. bei 20° belassen. Von wenig hellen Flocken wird dekantiert und der schwarze Kristallkuchen aus Petroläther/Methanol umkristallisiert. Zentimeterlange schwarzviolette Prismen, Ausb. 70%.

$\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{MoN}_2\text{O}_4\text{P}_2$ (824.9) Ber. C 61.15 H 8.55 N 3.40 Gef. C 60.8 H 8.4 N 3.7

[*Glyoxal-bis(hydrazon)*]-bis(*tributylphosphin*)-dicarbonyl-molybdän (**C 16 (But)**): Läßt man 1.42 g Ausgangskomplex und 0.2 g *Hydrazon* (je 2.2 mMol) in 20 ccm Methanol 2 Tage stehen, dann scheiden sich quantitativ große, kupfrig glänzende Quader ab, die sich in unpolaren Lösungsmitteln ausgezeichnet lösen.

$\text{C}_{28}\text{H}_{60}\text{MoN}_4\text{O}_2\text{P}_2$ (658.7) Ber. C 51.06 H 9.18 N 8.51 Gef. C 50.6 H 8.8 N 8.8

[439/71]