

Heindirk tom Dieck und Ingo W. Renk

Zur Komplexchemie von Vierzentren- $\pi$ -Systemen, VI<sup>1)</sup>

## Die „ $\pi$ -Rückbindung“: Reduktionspotentiale von 1.4-Diheterobutadien-molybdän-tri- und -dicarbonylen

Aus dem Fachbereich Chemie der Universität Frankfurt/Main

(Eingegangen am 29. November 1971)

Zur Beschreibung der Metall-Ligand- $\pi$ -Bindungsverhältnisse im Rahmen eines Zwei-Funktionen-Modells werden die polarographischen Reduktionspotentiale von Diheterobutadien-(DHB)-phosphin-molybdän-tricarbonylen **B** und entsprechenden Bis(phosphin)-molybdändicarbonylen **C** bestimmt und mit den Werten der freien DHB-Liganden und ihrer Molybdän-tetracarbonylkomplexe **A** verglichen. Außerdem werden Substituenteneffekte diskutiert und der starke Einfluß der  $\sigma$ -Koordination freier Elektronenpaare auf das orthogonale  $\pi$ -System aufgezeigt.

### Complex Chemistry of Four-Centre $\pi$ -Systems, VI<sup>1)</sup>

#### The „ $\pi$ -Back Bonding“: Reduction Potentials of (1.4-Diheterobutadiene)molybdenum Tri- and Dicarbonyls

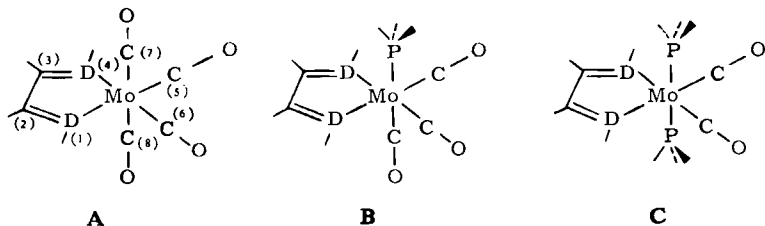
To describe the metal-ligand  $\pi$ -bonding situation in a simple two-function model the polarographic reduction potentials of (diheterobutadiene)(DHB)phosphinemolybdenum tricarbonyls **B** and corresponding DHB-bis(phosphine)molybdenum dicarbonyls **C** are given and compared with the results for free DHB ligands and their tetracarbonyl complexes **A**. Moreover substituent effects are discussed and the strong influence of lone-pair  $\sigma$ -coordination on the orthogonal  $\pi$ -system is demonstrated.

### A. Einführung

Farbe und Solvatochromie von 1.4-Diheterobutadien-molybdän-tetra-, -tri- und -dicarbonylen (**A**, **B** und **C**) führten uns zu einer Kenntnis der zunehmenden  $\pi$ -Rückbindung in das Ligandensystem bei fortschreitender Substitution von CO durch stärker schiebende Liganden wie Triphenylphosphin<sup>1)</sup>. Es soll nun der Einfluß einer verstärkten Ligand/Metall-Wechselwirkung auf die Lage des untersten unbesetzten Orbitals (LUMO) untersucht werden, das bei der polarographischen Reduktion einfach besetzt wird.

Die Numerierung der Verbindungen erfolgt wie in vorstehender Veröffentlichung; d. h. Tetra-, Tri- oder Dicarbonyle gleicher Liganden erhalten die gleiche Nummer, aber die Buchstaben **A**, **B** oder **C**.

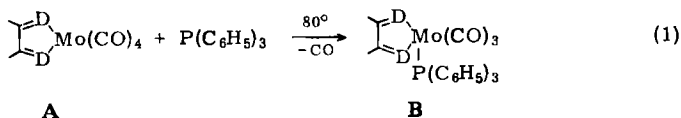
<sup>1)</sup> V. Mitteil.: *J. W. Renk und H. tom Dieck*, Chem. Ber. **105**, 1403 (1972), vorstehend.



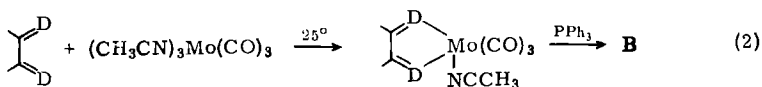
## B. Darstellung

Die Darstellung der luftempfindlichen Diheterobutadien-triphenylphosphin-molybdän-tricarbonyle **B** ist relativ einfach nach einem der drei folgenden Verfahren möglich:

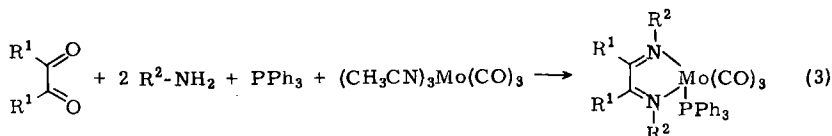
1. Thermisch stabile Tetracarbonyle **A** werden in siedendem Benzol mit der äquimolaren Menge Triphenylphosphin umgesetzt, wobei ein CO substituiert wird.



2. Einfacher und bei thermisch labilen Komplexen besonders nützlich ist folgender Reaktionsweg: Chelatligand und Tris(acetonitril)-tricarbonyl-molybdän werden in inertem Lösungsmittel bei Raumtemperatur umgesetzt. Es bildet sich zunächst isolierbares DHB-Acetonitril-tricarbonyl-molybdän, in dem das Nitril dann leicht durch Triphenylphosphin ersetzt wird.



3. Ist der Diheterobutadienligand nicht isolierbar, so setzt man Tris(acetonitril)-tricarbonyl-molybdän, Triphenylphosphin, 1,2-Diketon und die Aminkomponente gleichzeitig um. Dabei treten manchmal Reinigungsprobleme auf.



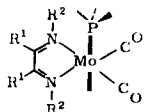
## C. Substitution am Metall

In der Tabelle sind für Tricarbonyle **B** und Dicarbonyle **C** die polarographisch in Dimethylformamid mit Tetrabutylammoniumjodid als Leitelektrolyten bestimmten Reduktionspotentiale angegeben. Die Daten der freien Liganden und ihrer Tetracarbonyle wurden bereits mitgeteilt<sup>2)</sup>. Angegeben sind in den beiden linken Spalten die ersten und zweiten Wechselstrommaxima von Diheterobutadien-triphenylphosphin-molybdän-tricarbonyle, z. T. mit Acetonitril (N) statt Phosphin in Position (7), die

<sup>2)</sup> H. tom Dieck und I. W. Renk, Chem. Ber. **104**, 110 (1971).

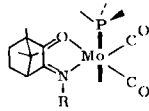
beiden rechten Spalten geben entsprechende Werte für Diheterobutadien-bis(triphenylphosphin)-molybdän-dicarbonyl **C** an, die z. T. Tributylphosphin (But) statt Triphenylphosphin enthalten.

Polarographische Reduktionspotentiale der Diheterobutadien-molybdän-tri- und -dicarbonyl **B** und **C** (in DMF, mit 0.1 *m* Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>J<sup>-</sup>, in Volt)



Nr. B/C	R <sup>1</sup>		R <sup>2</sup>	<b>B</b>		<b>C</b>	
				1. Stufe	2. Stufe	1. Stufe	2. Stufe
1	H	H	CH <sub>3</sub>	0.860	1.834	1.170	1.960
2	H	H	<i>c</i> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	0.818	1.188	1.120	1.944
3	H	H	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0.865	1.192	1.165	2.192
3 (But) <sup>a)</sup>	H	H	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>			1.377	2.256
4	H	H	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>			1.190	
5 (N) <sup>b)</sup>	H	H	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0.878	1.740		
6	H	H	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	0.884	1.222	1.155	1.376
6 (N) <sup>b)</sup>	H	H	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	0.853	1.229		
7	H	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.735	1.001		
8	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.356	0.768		
10	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> ( <i>p</i> )	0.422	0.844	0.748	
11	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OH( <i>p</i> )	0.514	1.194	0.816	1.404
12	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> ( <i>p</i> )	0.450	1.038	0.772	1.313
12 (But) <sup>a)</sup>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> ( <i>p</i> )			0.796	1.376
13	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <i>p</i> )	0.559	0.880		
14	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <i>o,o'</i> )	0.530	0.918		
15	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			0.891	1.407
16	H	H	NH <sub>2</sub>	1.151	1.790	1.370	2.180
16 (But) <sup>a)</sup>	H	H	NH <sub>2</sub>			1.533	
17	H	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	1.256		1.458	2.006
18	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1.088	1.862	<sup>a)</sup>	
19	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>c</i> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	1.010	1.208	<sup>a)</sup>	
20	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.784 <sup>a)</sup>	1.114	<sup>a)</sup>	
21	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> ( <i>o</i> )	<sup>a)</sup>			
22	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> ( <i>p</i> )	0.766 <sup>c)</sup>	0.964	<sup>a)</sup>	
23	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> ( <i>p</i> )	0.751 <sup>c)</sup>	0.958		
24	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Naphthyl-(1)	0.690	0.912	<sup>a)</sup>	
25	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.965	1.228		
26	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	1.348		1.566	2.220
28	2.2'-Bi- $\Delta^2$ -imidazolin			1.415	2.022	1.661	
29	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O statt 1 NR <sup>2</sup> , NH <sub>2</sub>			0.872	2.024
31	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O statt 1 NR <sup>2</sup> , NH <sub>2</sub>	0.510	1.240	0.867	1.830
33	2.2'-Bipyridyl			1.072	1.358	1.276	
34	<i>o</i> -Phenantrolin			1.074	1.356		

Tab. (Fortsetzung)



Nr.	R	B		C	
		1. Stufe	2. Stufe	1. Stufe	2. Stufe
35	CH <sub>3</sub>	0.610	1.316	0.880	1.968
36	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0.631	1.358	0.876	1.960
37	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	d)		d)	
38	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> ( <i>p</i> )	d)		d)	
39	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	d)		1.04	
40	NH <sub>2</sub>	0.895	2.014	1.087	1.962

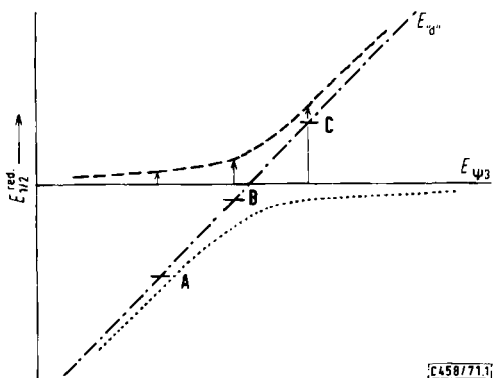
a) Tri-*n*-butylphosphin anstelle von P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. — b) Acetonitril anstelle von P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.  
 c) Irreversibel. — d) Schnelle Zersetzung in DMF.

Wie wir zeigen konnten<sup>1)</sup>, wird durch Substitution einer oder zweier CO-Gruppen in Diheterobutadien-molybdän-tetracarbonylen der Metallterm induktiv destabilisiert. Daraus resultiert zunächst eine zunehmende energetische Annäherung der beiden symmetriegleichen und daher stark wechselwirkenden Terme des Metalls und des Liganden. Die Reduktionspotentiale analoger Verbindungen müssen daher von A nach C zunehmen, obschon jeweils das „gleiche“ Liganden- $\pi^*$ -Orbital  $\Psi_3$  besetzt wird. Dabei sollte der Schritt von B nach C notwendig größer sein als von A nach B. Das folgt klar aus dem monoton steigenden Verlauf des oberen, bei Reduktion einfach zu besetzenden Energiezustandes. In Abbild. 1 sind willkürlich drei Punkte angenommen, die die Metall-d-Elektronenenergie von Komplexen A<sub>i</sub>, B<sub>i</sub>, C<sub>i</sub> vor Berücksichtigung der  $b_2$ -Wechselwirkung schematisch angeben. Waagrecht ist die als konstant angenommene Energie  $E\Psi_3$  des Ligandenterms aufgetragen.  $E\Psi_3$  kann natürlich nur in erster Näherung in den Reihen A, B und C als konstant angenommen werden. Korrekterweise ist die Stabilisierung von  $\Psi_3$  durch  $\sigma$ -Koordination (s. unten) abhängig von der Lewis-Acidität des Zentralmetalls. Die zu den Punkten von A, B und C gehörenden Abschnitte von  $E\Psi_3$  (die Richtung ist die des kleinsten Abstandes der beiden E-Kurven, s. auch Abbild. 2) bis zur oberen Kurve geben die Destabilisierung von  $\Psi_3$  durch das energetisch steigende d-Orbital an. Daß man sich mit Diheterobutadien-molybdän-carbonylen unweit des Kreuzungspunktes der ungestörten Terme befindet, ist ja experimentell hinlänglich aufgezeigt worden<sup>2,3)</sup>.

Wie die Tabelle und ein Vergleich mit den Werten für Tetracarbonyle<sup>2)</sup> zeigen, wird das Schema der Abbild. 1 durch die experimentellen Werte voll bestätigt. Jeder Triphenylphosphin-Substituent läßt die Reduktionspotentiale beträchtlich ansteigen, und die Differenz der A—B-Reihen ist in allen Fällen kleiner als die Differenz B—C. Dabei ist bei den Hydrazonen der zweite Schritt z. B. fünfmal so groß wie der erste (A 16 → B 16 0.04 Volt und B 16 → C 16 0.22 Volt). Eine noch stärkere Destabilisierung des Metalls durch Tributylphosphin-Substituenten ruft für C 16 (But) gegenüber C 16 eine nochmalige Steigerung des  $E_{1/2}$ -Wertes um 0.16 Volt auf 1.53 Volt

<sup>3)</sup> H. tom Dieck und I. W. Renk, Angew. Chem. 82, 805 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 798 (1970).

hervor. Naturgemäß größer ist der Schritt  $C \rightarrow C$  (**But**) (0.21 Volt), da wir uns mit **C 3** bereits weiter rechts am aufsteigenden Kurvenast befinden; denn je stärker der Metallterm am ersten antibindenden Zustand beteiligt ist, der ja bei Reduktion besetzt wird, desto stärker wird die weitere Destabilisierung dieses Terms die Potentialänderung bestimmen. Die Serien **A/B/C 16** und **26** sowie **A/B/C 6** und **12** machen dies deutlich: Je besser die Rückbindung, je größer also die Metallbeteiligung am LUMO ist, desto größer sind die Schritte  $B \rightarrow C$  oder  $A \rightarrow B$ . Die Diacetyl-derivate **C 18**–**C 25** sind unter den Meßbedingungen instabil.



Abbild. 1. Abhängigkeit der Reduktionspotentiale  $E_{red}$  der Diheterobutadienkomplexe **A**, **B** und **C** von der Energie des Metall-d-Orbitals  $d_{yz}$  ( $b_2$ )

- $E_{\Psi_3}$ , konstant bezüglich beliebiger Abszisse
- - -  $E_{d_{yz}}$ , angenommen als linear steigend für **A**, **B** und **C**
- ..... Energieverlauf des höchsten besetzten Orbitals (HOMO)
- - - Energie des niedrigsten, unbesetzten Orbitals (LUMO)

#### D. Ligandeneffekte

Die destabilisierende oder stabilisierende Wirkung eingeführter Substituenten in 2/3- und 1/4-Position der 1,4-Diheterobutadiene oder in *p*-Stellung bei Anilen läßt sich wie in der **A**-Reihe auch in der **B**- und **C**-Reihe deutlich anhand der steigenden oder fallenden Reduktionspotentiale erkennen. So sind, bei gleichem *N*-Substituenten, alle Diacetylkomplexe schwerer zu reduzieren als die Glyoxal-Analoga. Ebenso steigt  $E_{1/2}$  in der **B**-Reihe mit dem induktiv schiebenden Einfluß der *N*-Substituenten ( $CH_3 < CH(CH_3)_2 < C(CH_3)_3$ ), wobei die mesomer schiebende  $NH_2$ -Gruppe natürlich wieder die stärkste Erhöhung bringt. Absenkung des Akzeptor-Orbitals durch Erweiterung des  $\pi$ -Systems erleichtert dagegen die Reduktion beträchtlich. Dabei ist der primäre Austausch von Methyl gegen Phenyl wesentlich wirkungsvoller als die Anellierung weiterer Ringe (**B 18**, **20**, **24**). Eine erzwungene Verdrillung der *N*-Phenylringe, wie in **B 14**, hebt das Potential gegenüber **B 8** wieder deutlich an. Die Reduktionspotentiale der *p*-substituierten Anilliganden sowie ihrer **A/B**- und **C**-Komplexe sind etwa linear abhängig von dem induktiv schiebenden Einfluß<sup>4)</sup> der *p*-Substituenten, was aber sicher nur für den relativ schmalen Wirkungsbereich in der Skala der Substituenteneffekte richtig sein kann.

<sup>4)</sup> A. R. Katritzki und R. D. Topsom, *Angew. Chem.* **82**, 106 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 87 (1970).

Die aus den Anregungsenergien vermutete Verminderung der Metall/Ligand-Wechselwirkung durch sterisch anspruchsvolle Liganden<sup>1)</sup> macht sich bei den Dicarbonylen C 1, C 3 und C 6 durch eine leichtere Reduzierbarkeit mit wachsendem Raumbedarf bemerkbar. Nach der induktiven Wirkung würde man die umgekehrte Reihenfolge erwarten.

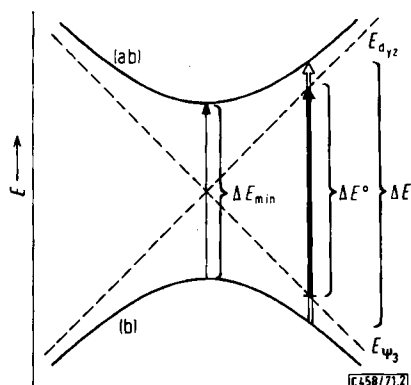
Eine andere Möglichkeit, das Akzeptororbital abzusenken, besteht im Austausch von ein oder zwei Stickstoffatomen der Liganden durch den elektronegativeren Sauerstoff. Die damit erreichte Stabilisierung ist schon bei den Vierzentren-Oxaazabutadien-Komplexen so stark, daß deren Reduktionspotentiale im Bereich der Diazaabutadien-Anilkomplexe (16 Zentren) liegen.

Die Verbindungen B/C 31 und B/C 40 gestatten es erstmals, die Wirkung einer Systemvergrößerung an den Zentren 2/3 zu studieren. Wie zu erwarten, sind die phenylierten Komplexe B 31 und C 31 leichter zu reduzieren als die ihnen entsprechenden 2/3-alkylierten Komplexe B/C 40. Doch ist die Stabilisierung mit 0.385 bzw. 0.22 V deutlich geringer als bei Einführung zweier Phenylreste in 1/4-Position (0.5 Volt). Als Ursache ist die starke Verdrillung der Ringe in den Benzilkomplexen anzunehmen. Ersetzt man einen Ring in C 31 durch eine Methylgruppe (C 29), so wird, wie Stereo-modelle zeigen, die Möglichkeit zur Einebnung nicht besser. Der induktive Effekt der Methylgruppe und der Wegfall eines Ringes machen sich dann durch einen weiteren Anstieg des Reduktionspotentials um 0.05 Volt bemerkbar.

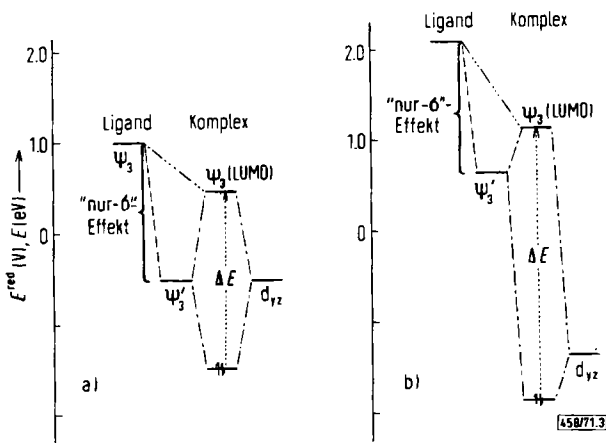
### E. Die Bedeutung der $\sigma$ -Koordination

Schon beim Vergleich der Potentiale der freien Liganden und der A-Serie war klar geworden, welch großen Einfluß die  $\sigma$ -Koordination auf die Absenkung des untersten unbesetzten Orbitals hat. Das Liganden- $\Psi_3$ -Orbital wird natürlich noch stärker stabilisiert als aus diesen Potentialdifferenzen hervorgeht, denn die Reduktionspotentiale der Komplexe geben ja nur die Lage des durch  $\pi$ -Rückbindung wieder destabilisierten  $\Psi_3'$ -Orbitals an. Seine Lage nach  $\sigma$ -Koordination aber vor der Wechselwirkung mit Metall-d-Orbitalen und damit die Stabilisierung durch  $\sigma$ -Koordination läßt sich recht gut abschätzen (vgl. Abbild. 3): Der Energieunterschied  $\Psi_3/\text{LUMO}_{\text{Komplex}}$  ergibt sich aus der Differenz der Reduktionspotentiale von Ligand und Komplex, die Lage des  $\text{HOMO}_{\text{Komplex}}$  aus der Elektronenanregungsenergie des Komplexes. Unbestimmt ist noch die Lage der ursprünglichen  $\Psi_3'$ - und Metall-d-Orbitale. Liegt der günstige Fall vor, daß beide energetisch gleich sind, was man am Minimum der Anregungsenergie und an der fehlenden Solvatochromie erkennt<sup>1)</sup>, so müssen sie in der Mitte zwischen LUMO und HOMO liegen. In allen anderen Fällen läßt sich ihre Lage aus Anregungsenergie-/Solvatochromie-Eichkurven rekonstruieren<sup>1)</sup>. Im allgemeinen Fall der Abbild. 2 sind die steigenden bzw. fallenden Energien von Metall-d- und Ligand- $\Psi_3$ -Funktion entlang einer beliebigen Abszisse als gestrichelte Linien eingezeichnet. Der tatsächliche Verlauf der Energie des bindenden (b) bzw. antibindenden (ab) Orbitals aus der Wechselwirkung der symmetriegleichen Ausgangsfunktionen, entsprechend der „non crossing rule“<sup>(5)</sup>, ist ausgezogen. Die senkrechten

<sup>5)</sup> J. N. Murrell, S. F. A. Kettle und J. M. Tedder, Valence Theory, Sec. Edit., John Wiley & Sons Ltd., London 1969.



Abbild. 2. Bindendes (b) und antibindendes (ab) Orbital als Funktion der relativen Energien symmetriegleicher Ausgangsorbitale  $\Psi_3$  und  $d_{yz}$  mit  $\Delta E = \sqrt{\Delta E^{\circ 2} + \Delta E_{min}^2}$



Abbild. 3. Energieschema der  $\pi$ -Wechselwirkung für  
 a) Glyoxal-bis(4-methoxy-anil) (**12**) und den  $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ -Komplex **B 12**  
 b) Glyoxal-dihydrazon (**16**) und den  $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Komplex **A 16**

Abschnitte zwischen  $E_b$  und  $E_{ab}$  ( $E_b - E_{ab} = \Delta E$ ) entsprechen den gemessenen Anregungsenergien; der kleinste Abstand  $\Delta E_{min}$ , der für den Fall  $\Delta v_{solv} = 0$  gefunden wird, entspricht zugleich dem doppelten Resonanzintegral  $2H_{ij}$  im Bilde unseres einfachen Zwei-Funktionen-Wechselwirkungsmodells. Bei bekannter Anregungsenergie sowie der für die Verbindungsreihe typischen minimalen Anregungsenergie<sup>1)</sup> (mit  $\Delta v_{solv} \sim 0$ ) kann die ursprüngliche Energieseparation  $\Delta E^{\circ}$  der beiden Ausgangsfunktionen bestimmt werden. In Abbild. 3 sind für Glyoxal-bis(4-methoxy-anil) (**12**) und **B 12** sowie für Glyoxal-dihydrazon (**16**) und **A 16** die ermittelten Energieschemata angegeben. Die  $\sigma$ -Koordination bewirkt danach eine Stabilisierung des Ligandenorbitals um ca. 1.5 eV. Elektrochemische Potentialdifferenzen und Energiedifferenzen in eV sind allerdings nur bedingt vergleichbar.

Die Reduktionspotentiale zeigen auch auf, wie stark ein gegen CO eingeführter Ligand wie Phosphin absolut destabilisiert. Der Effekt ist sicher über 0.3 Volt, da ja nur ein Teil dieser Wirkung direkt im Reduktionspotential sichtbar wird (s. Abbild. 1). Damit bewirkt die CO-Substitution eine ähnliche Steigerung von  $E_{1/2}$  wie der Austausch von aromatischen gegen Alkylsubstituenten in Diazabutadienkomplexen.

Schließlich sei nochmals auf die wachsende Beteiligung von Metallorbitalen am untersten unbesetzten MO eingegangen. Nach einer von Vlček<sup>6,7)</sup> gegebenen Gleichung sollte man aus Differenzen der Halbstufenreduktionspotentiale von Liganden und Komplexen die prozentuale Beteiligung der Metallorbitale am LUMO in den einzelnen Reihen berechnen können. Vlček geht davon aus, daß die Einführung eines Substituenten in den Liganden das Halbstufenpotential des Liganden stärker beeinflußt als das des Komplexes und schließt aus der kleineren Differenz der  $E_{1/2}$ -Werte der Komplexe gegenüber  $\Delta E_{1/2}$  der Liganden auf die prozentuale Beteiligung der Metallorbitale am einfach besetzten MO. Das Verfahren ist vor allem für Aromatenkomplexe erfolgreich angewendet worden<sup>6-8)</sup>, liefert jedoch für unsere Diheterobutadien-carbonylkomplexe keine sinnvollen Resultate, da durch Komplexbildung die Koeffizienten an den Zentren 1 bis 4 unterschiedlich beeinflußt werden<sup>9)</sup>. Dadurch wird die Substituentenwirkung in Liganden und Komplexen unterschiedlich stark. Unterschiedliche sterische Verhältnisse verändern darüber hinaus die Donator-Akzeptoreigenschaften der Liganden in den drei Reihen.

Die Beteiligung des Liganden- $\Psi_3$ -Orbitals am Grundzustand oder die der Metall-d-Funktion am einfach besetzten Orbital des monoreduzierten Komplexes läßt sich für Vierzentrenchelatekomplexe aber wesentlich genauer in unserem Störungsmodell entsprechend Abbild. 2 bestimmen und wird durch die ESR-Hyperfeinaufspaltung von Liganden- und Metallatomen in befriedigender Weise bestätigt<sup>10)</sup>.

Herrn Prof. Dr. H. Bock danken wir für die stete Förderung unserer Arbeiten. Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft mit Sachmitteln, von Herrn Prof. Dr. A. Steinhöfer, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, durch eine Spende Molybdäncarbonyl und von den Farbwerken Hoechst durch die Anfertigung zahlreicher Mikroanalysen wirkungsvoll unterstützt, wofür an dieser Stelle vielmals gedankt sei.

## Beschreibung der Versuche

Alle Operationen wurden unter nachgereinigtem Stickstoff ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren stickstoffgesättigt.

Die Reduktionspotentiale wurden in Dimethylformamid mit Tetrabutylammoniumjodid als Leitelektrolyt mit einem Metrohm-Rapid-Polarographen aufgenommen. Die Werte sind gegen den Quecksilbersumpf gemessen, da bei unseren Untersuchungen absolute Potentiale nicht benötigt werden. Zur Prüfung der Reversibilität wurden die Steigungen der Gleichstrom- und die Halbwertsbreiten der Wechselstromkurven bestimmt. Letztere betragen, apparatbedingt, 120 mV und entsprechen den Halbwertsbreiten bekannter reversibler Einelektroneneinlagerungen.

<sup>6)</sup> A. A. Vlček, Z. anorg. allg. Chem. **304**, 109 (1960).

<sup>7)</sup> A. A. Vlček, Progress in Inorganic Chemistry **5**, 211 (1963).

<sup>8)</sup> A. N. Nesmejanow, L. I. Denisovich, S. P. Gubin, N. A. Vol'kenau, E. I. Sirotkina und I. N. Bolesova, J. organometal. Chem. **20**, 169 (1969).

<sup>9)</sup> T. Ito, N. Tanaka, I. Hanazaki und S. Nagakura, Bull. chem. Soc. Japan **41**, 365 (1968).

<sup>10)</sup> K. D. Franz und H. tom Dieck, in Vorbereitung.



[*Glyoxal-bis(methylimin)*]-triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän (**B 1**): 0.3 g [*Glyoxal-bis(methylimin)*]-acetonitril- $\text{Mo}(\text{CO})_3$  (1 mMol) und 0.26 g Triphenylphosphin werden in 50 ccm Methanol 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten scheiden sich 0.5 g (ca. 95%) des Komplexes in zentimeterlangen violetten Speeren ab, Schmp. 164–165°.

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{MoN}_2\text{O}_3\text{P}$  (526.4) Ber. C 57.04 H 4.40 N 5.32 Gef. C 56.3 H 4.6 N 5.6

[*Glyoxal-bis(cyclopropylimin)*]-triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän (**B 2**): 1.08 g *Tris(acetonitril)-Mo(CO)<sub>3</sub>*<sup>11)</sup> und 0.93 g Triphenylphosphin (je 3.6 mMol) werden in 40 ccm Methanol/Benzol (1 : 1) mit 6.6 mMol wäßriger *Glyoxal*-Lösung und 13.2 mMol Cyclopropylamin versetzt. Nach 24 Stdn. bei 25° wird von einem farblosen Niederschlag abgesaugt und aus der Lösung durch Einengen 1.44 g (70%) **B 2** in violetten Kristallen gewonnen, die bei 135° schmelzen.

$\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{MoN}_2\text{O}_3\text{P}$  (572.4) Ber. C 60.85 H 3.69 N 4.89 Gef. C 60.3 H 3.7 N 5.2

[*Glyoxal-bis(isopropylimin)*]-triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän (**B 3**): 0.83 g *Tris(acetonitril)-Mo(CO)<sub>3</sub>*<sup>11)</sup>, 0.7 g Triphenylphosphin und 0.38 g *Glyoxal-bis(isopropylimin)*<sup>12)</sup> (je 2.7 mMol) werden in Benzol gerührt. Aus der blauen Lösung fallen nach Einengen und Zugeben von Petroläther 1.35 g (85%) violette Kristalle aus, Schmp. 132°.

$\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{MoN}_2\text{O}_3\text{P}$  (580.5) Ber. C 60.00 H 5.04 N 4.83 Gef. C 60.0 H 5.1 N 4.5

[*Glyoxal-bis(tert.-butylimin)*]-acetonitril-tricarbonyl-molybdän (**B 5(N)**): 2.56 g *Tris(acetonitril)-Mo(CO)<sub>3</sub>*<sup>11)</sup> und 1.43 g *Glyoxal-bis(tert.-butylimin)*<sup>13)</sup> (je 8.5 mMol) werden in 80 ccm Aceton bei 20° gerührt. Aus einem zunächst entstehenden dicken violetten Brei erhält man nach 3 Tagen 1.5 g (45%) lange, grün glänzende Nadeln aus einer violetten, luftempfindlichen Lösung. Durch Aufarbeiten der Mutterlauge kann die Ausb. auf 95% gesteigert werden. Der Komplex zersetzt sich ab 200° und beginnt bei 207° zu schmelzen.

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{MoN}_3\text{O}_3$  (289.3) Ber. C 46.27 H 5.95 N 10.79 Gef. C 45.8 H 6.0 N 10.3

[*Glyoxal-bis(cyclohexylimin)*]-acetonitril-tricarbonyl-molybdän (**B 6(N)**): 2.56 g *Tris(acetonitril)-Mo(CO)<sub>3</sub>*<sup>11)</sup> und 1.85 g Cyclohexylimin-Ligand<sup>14)</sup> (je 8.5 mMol) werden in 50 ccm Acetonitril gerührt. Aus der tiefblauen Lösung fallen bald kupfern glänzende Blättchen aus. Nach Abziehen des Lösungsmittels ist die Ausb. quantitativ, Schmp. 153–155°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{MoN}_3\text{O}_3$  (441.4) Ber. C 51.70 H 6.17 N 9.52 Gef. C 50.5 H 6.1 N 9.5

[*Glyoxal-bis(cyclohexylimin)*]-triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän (**B 6**)

a) 0.88 g **B 6(N)** (2 mMol) und 0.53 g Triphenylphosphin werden 8 Stdn. in 50 ccm Benzol zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung wird eingengt und in siedenden Petroläther getropft. In quantitativer Ausb. erhält man lange kupferglänzende Nadeln, Schmp. 146°.

$\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{MoN}_2\text{O}_3\text{P}$  (662.6) Ber. C 63.44 H 5.93 N 4.23 Gef. C 62.7 H 6.3 N 4.3

b) 0.43 g [*Glyoxal-bis(cyclohexylimin)*]-tetracarbonyl-molybdän (**A 6**) (1 mMol)<sup>2,15)</sup> und 0.262 g Triphenylphosphin (1 mMol) werden in 50 ccm Benzol 10 Stdn. gekocht. Nach dem Einengen tropft man die Lösung in siedenden Petroläther (60–80°) und erhält **B 6** quantitativ, Schmp. 138°.

[*Glyoxal-bis(benzylimin)*]-triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän (**B 7**): 0.52 g [*Glyoxal-bis(benzylimin)*]-tetracarbonyl-molybdän (**A 7**)<sup>2)</sup> und 0.33 g Triphenylphosphin (je 1.17 mMol)

<sup>11)</sup> B. L. Ross, J. G. Grasselli, W. M. Ritchey und H. D. Kaesz, Inorg. Chem. **2**, 1023 (1963).

<sup>12)</sup> I. W. Renk und H. tom Dieck, VII. Mittel., Chem. Ber., in Vorbereitung.

<sup>13)</sup> H. tom Dieck und I. W. Renk, Chem. Ber. **104**, 92 (1971).

<sup>14)</sup> L. A. Cort und N. R. Francis, J. chem. Soc. [London] **1964**, 2799.

<sup>15)</sup> E. Bayer, E. Breitmaier und V. Schurig, Chem. Ber. **101**, 1594 (1968).

läßt man in 50 ccm Methanol 10 Stdn. kochen. Dabei scheiden sich quantitativ blauviolette feine Nadelchen von **B 7** ab, Schmp. 150–154° (Zers.).

$C_{37}H_{31}MoN_2O_3P$  (678.6) Ber. C 65.48 H 4.60 N 4.13 Gef. C 65.0 H 4.5 N 4.1

*Glyoxaldianil-triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän (B 8)* ist durch Substitution aus *Tris(acetonitril)-Mo(CO)<sub>3</sub>* nicht darstellbar. Daher werden 1.38 g *Glyoxaldianil-tetracarbonyl-molybdän (A 8)*<sup>2)</sup> mit 0.87 g *Triphenylphosphin* (je 3.3 mMol) in Benzol 20 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten scheiden sich 95% (2 g) **B 8** als feine blauschwarze Blättchen mit Schmp. 169–170° ab.

$C_{35}H_{27}MoN_2O_3P$  (650.5) Ber. C 64.62 H 4.18 N 4.31 Gef. C 64.2 H 4.1 N 4.3

[*Glyoxal-bis(4-methyl-anil)*]-triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän (**B 10**): In 30 ccm Benzol und 5 ccm Methanol rührt man 1.15 g *Tris(acetonitril)-Mo(CO)<sub>3</sub>*<sup>11)</sup>, 1.0 g *Triphenylphosphin* und 0.9 g *Glyoxal-bis(4-methyl-anil)*<sup>12)</sup>. Nach 5 Stdn. saugt man die blaugrünen Kristalle, die violetten Oberflächenglanz haben, ab. Aus der Mutterlauge fällt nach Zugabe von Petroläther weiteres **B 10**. Die Ausb. ist dann quantitativ, Schmp. 176–178° (Zers.).

$C_{37}H_{31}MoN_2O_3P$  (678.6) Ber. C 65.49 H 4.60 N 4.13 Gef. C 65.7 H 4.8 N 4.3

[*Glyoxal-bis(4-hydroxy-anil)*]-triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän (**B 11**): Je 7.5 mMol *Tris(acetonitril)-Mo(CO)<sub>3</sub>*<sup>11)</sup>, *Glyoxal-bis(4-hydroxy-anil)*<sup>12)</sup> und *Triphenylphosphin* (2.26 g; 1.8 g; 1.96 g) in 50 ccm Methanol ergeben nach Erwärmen auf 40° wenig graugrüne Kristalle (Dicarbonyl). Aus der tiefgrünen Lösung erhält man nach 14tägigem Stehenlassen lange, violett schimmernde Nadeln, Ausb. 2.2 g (43%).

$C_{35}H_{27}MoN_2O_5P$  (682.5) Ber. C 61.59 H 3.99 N 4.10 Gef. C 60.7 H 4.6 N 4.2

[*Glyoxal-bis(4-methoxy-anil)*]-triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän (**B 12**): Molare Mengen *Tris(acetonitril)-Mo(CO)<sub>3</sub>*<sup>11)</sup>, *Triphenylphosphin* und *Glyoxal-bis(methoxy-anil)*<sup>12)</sup> (0.98 g; 0.85 g und 0.87 g; je 3.24 mMol) werden in 40 ccm Benzol gerührt. Aus der grünen Lösung kristallisieren nach 30 Min. blauviolett glitzernde Flitter von **B 12** in quantitativer Ausbeute, die bei 167° unter Zers. schmelzen.

$C_{37}H_{31}MoN_2O_5P$  (710.6) Ber. C 62.54 H 4.39 N 3.94 Gef. C 62.1 H 4.4 N 4.1

[*Glyoxal-bis(4-dimethylamino-anil)*]-triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän (**B 13**): 1.05 g *Tris(acetonitril)-Mo(CO)<sub>3</sub>*<sup>11)</sup>, 1.03 g des *Anils*<sup>12)</sup> und 0.91 g *Triphenylphosphin* werden in 50 ccm Benzol gekocht. Dabei bilden sich in kurzer Zeit glitzernde, grüne Kristalle in quantitativer Ausbeute.

$C_{39}H_{37}MoN_4O_3P$  (736.7) Ber. C 63.58 H 5.06 N 7.61 Gef. C 61.7 H 4.9 N 7.7

[*Glyoxal-bis(2.6-dimethyl-anil)*]-triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän (**B 14**): 1 : 1 : 1-Mengen *Tris(acetonitril)-Mo(CO)<sub>3</sub>*<sup>11)</sup>, *Triphenylphosphin* und *Anil*<sup>12)</sup> (je 3.35 mMol) werden in Benzol/Methanol (4 : 1) umgesetzt und ergeben quantitativ kupferig blitzende Kristalle in blauer Lösung, Schmp. 174–176°.

$C_{39}H_{35}MoN_2O_3P$  (706.6) Ber. C 66.29 H 4.99 N 3.96 Gef. C 66.2 H 5.1 N 4.0

[*Glyoxal-dihydrazon*]-triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän (**B 16**): 0.76 g *Tris(acetonitril)-Mo(CO)<sub>3</sub>*<sup>11)</sup>, 0.58 g *Triphenylphosphin* und 0.19 g *Glyoxal-dihydrazon*<sup>15)</sup> (je 2.2 mMol) werden bei Raumtemp. in 35 ccm Methanol gerührt. Dabei fällt quantitativ ein braunroter, feinkristalliner Niederschlag aus.

$C_{23}H_{21}MoN_4O_3P$  (528.4) Ber. C 52.28 H 4.00 N 10.60 Gef. C 52.0 H 3.8 N 10.3

[*Methylglyoxal-dihydrazon*]-triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän (**B 17**): Durch Ligandenverdrängung erhält man aus 1.42 g *Tris(acetonitril)-Mo(CO)<sub>3</sub>*<sup>11)</sup>, 1.23 g *Triphenylphosphin* (je 4.7 mMol), 0.85 ccm 40proz. wäbr. *Methylglyoxal*-Lösung und 0.53 ccm 90proz.

*Hydrazinhydrat* (4.7 bzw. 9.4 mMol) in Benzol/Methanol (3 : 1) eine rote Lösung. Einengen zur Trockne und Extrahieren mit Äther ergibt braunrote, violett glänzende Kriställchen. Ausb. 60% (1.55 g).

$C_{24}H_{23}MoN_4O_3P$  (542.4) Ber. C 53.14 H 4.27 N 10.33 Gef. C 53.2 H 4.3 N 10.0

[*Diacetyl-bis(methylimin)*]-*triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän* (**B 18**): Äquimolare Mengen [*Diacetyl-bis(methylimin)*]-*tetracarbonyl-molybdän* (**A 18**)<sup>2)</sup> und *Triphenylphosphin* werden in Benzol 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus der blauen Lösung kristallisieren kupfern glänzende Prismen, Schmp. 195° (Zers.).

$C_{27}H_{27}MoN_2O_3P$  (564.5) Ber. C 57.45 H 4.82 N 4.96 Gef. C 56.9 H 5.2 N 5.3

[*Diacetyl-bis(cyclopropylimin)*]-*triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän* (**B 19**): 1.2 g *Tris(acetonitril)-Mo(CO)<sub>3</sub>*<sup>11)</sup>, 1.07 g *Triphenylphosphin*, 0.5 g *Diacetyl* und 0.7 g *Cyclopropylamin* (4, 4, 6 und 12 mMol) werden in Benzol umgesetzt. **B 19** fällt quantitativ in kleinen, violett glitzernden Nadeln aus, die bei 222° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{31}H_{25}MoN_2O_3P$  (600.5) Ber. C 62.00 H 4.19 N 4.66 Gef. C 62.0 H 4.0 N 4.7

*Diacetyldianil-triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän* (**B 20**) entsteht aus 0.95 g *Tris(acetonitril)-Mo(CO)<sub>3</sub>*<sup>11)</sup>, 0.81 g *Triphenylphosphin* und 1.1 g *Anil*<sup>16)</sup> (je 3.1 mMol), die in 40 ccm Benzol gerührt werden, mit 100% Ausb. in Form blauvioletter Kriställchen, Schmp. 170°.

$C_{37}H_{31}MoN_2O_3P$  (678.6) Ber. C 65.49 H 4.60 N 4.13 Gef. C 65.4 H 4.6 N 4.3

[*Diacetyl-bis(2-methyl-anil)*]-*triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän* (**B 21**): Analog **B 20** kristallisiert aus einem 2.1-mMol-Ansatz in 30 ccm Benzol das Produkt quantitativ in Form feiner, intensiv lilafarbener Nadeln mit Schmp. 224–227° (Zers.).

$C_{39}H_{35}MoN_2O_3P$  (706.6) Ber. C 66.29 H 5.00 N 3.96 Gef. C 66.2 H 5.0 N 4.0

[*Diacetyl-bis(4-methyl-anil)*]-*triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän* (**B 22**): Wie **B 20** entstehen in einem 4.1-mMol-Ansatz in 40 ccm Benzol in quantitativer Ausbeute leuchtend lilafarbene Blättchen mit goldenem Oberflächenglanz, die bei 179° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{39}H_{35}MoN_2O_3P$  (706.6) Ber. C 66.29 H 5.00 N 3.96 Gef. C 65.7 H 5.4 N 4.0

[*Diacetyl-bis(4-methoxy-anil)*]-*triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän* (**B 23**): Man erhält lange, kupferig glänzende Nadeln, wenn man 0.8 g *Tris(benzylamin)-tricarbonyl-molybdän*<sup>12)</sup>, 0.42 g *Triphenylphosphin* und 0.48 g *Anil*<sup>12)</sup> in 40 ccm Benzol 3 Stdn. kocht und anschließend auf 25 ccm einengt, Schmp. 190° (Zers.).

$C_{39}H_{35}MoN_2O_5P$  (738.6) Ber. C 63.42 H 4.78 N 3.79 Gef. C 63.1 H 5.0 N 4.2

[*Diacetyl-bis(naphthyl-(1)-imin)*]-*triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän* (**B 24**): 0.7 g (2.3 mMol) *Tris(acetonitril)-Mo(CO)<sub>3</sub>*<sup>11)</sup> reagieren mit molaren Mengen *Triphenylphosphin* und *Ligand*<sup>12)</sup> (0.53 g und 0.78 g) in 40 ccm siedendem Benzol zu blauen Blättchen, die quantitativ ausfallen. Nach Sintern ab 140° schmilzt **B 24** bei 190° unter Zers.

$C_{45}H_{35}MoN_2O_3P$  (778.7) Ber. C 69.41 H 4.53 N 4.60 Gef. C 69.5 H 4.6 N 4.0

[*Diacetyl-bis(dimethylhydrazon)*]-*triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän* (**B 25**): Gleiche Molmengen *Tris(acetonitril)-Mo(CO)<sub>3</sub>*<sup>11)</sup> und *Triphenylphosphin* reagieren in Benzol mit einem Überschuß des *Hydrazons*<sup>17)</sup> zu weinrotem **B 25**, das bei 300° unter Zers. schmilzt.

$C_{29}H_{32}MoN_4O_3P$  (611.5) Ber. C 56.96 H 5.27 N 9.16 Gef. C 56.7 H 5.6 N 9.1

<sup>16)</sup> H. von Pechmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 1411 (1888).

(2,2'-Bi- $\Delta^2$ -imidazolin)-triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän (**B 28**): Läßt man 1.2 g *Tris(acetonitril)-Mo(CO)<sub>3</sub><sup>11</sup>*, 1.04 g *Triphenylphosphin* und 0.55 g 2,2'-Bi- $\Delta^2$ -imidazolin in Methanol/Benzol (1 : 1) 1 Tag stehen, dann haben sich die orangefarbenen Kristalle von **B 28** quantitativ abgeschieden.

$C_{27}H_{25}MoN_3O_4P$  (580.4) Ber. C 55.87 H 4.32 N 9.65 Gef. C 55.5 H 4.6 N 10.0

(*Campherchinon-monomethylimin*)-triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän (**B 35**): 6.5 mMol *Campherchinon* und 1 ccm 30proz. wäßr. *Methylamin*-Lösung werden in Methanol gekocht. Zu der hellgelben Lösung gibt man 1.4 g *Tris(acetonitril)-Mo(CO)<sub>3</sub><sup>11</sup>* und 1.2 g *Triphenylphosphin* (je 4.65 mMol). Die Lösung wird blau, und es fallen mit 100% Ausb. tiefblaue Kriställchen aus, die im geschlossenen Rohr unter Stickstoff ab 130° sintern und schließlich unter Zers. bei 225–234° schmelzen.

$C_{32}H_{32}MoNO_4P$  (621.5) Ber. C 61.84 H 5.19 N 2.25 Gef. C 59.6 H 4.8 N 2.2

(*Campherchinon-monobutylimin*)-triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän (**B 36**): Wie vorstehend erhält man in einem 2.7-mMol-Ansatz bei Raumtemp. nach 4 Stdn. quantitativ dunkelblaue Nadelchen mit Schmp. 148°.

$C_{35}H_{38}MoNO_4P$  (663.6) Ber. C 63.35 H 5.77 N 2.11 Gef. C 63.4 H 6.1 N 2.3

(*Campherchinon-monoanil*)-triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän (**B 37**): 0.395 g *Tris(acetonitril)-Mo(CO)<sub>3</sub><sup>11</sup>* (1.3 mMol) und 1.2 g *Triphenylphosphin* (3.9 mMol) werden 1 Stde. in 50 ccm Äther gerührt. Dabei entsteht *Tris(triphenylphosphin)-tricarbonyl-molybdän*, das dann mit 0.335 g *Campherchinon-monoanil*<sup>12</sup>) in der gleichen Lösung weiter umgesetzt wird. Aus der grünen Lösung fallen bald blaue Flocken aus, die nach 48stdg. Rühren mit heißem Benzol/Methanol gewaschen werden, um überschüssiges Phosphin zu entfernen. **B 37** verfärbt sich im geschlossenen Rohr ab 145°, der dunkle Rückstand schmilzt bei 188°.

$C_{37}H_{35}MoNO_4P$  (684.6) Ber. C 64.91 H 5.15 N 2.05 Gef. C 63.8 H 5.0 N 1.8

[*Campherchinon-mono(4-methoxy-anil)*]-triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän (**B 38**): Das hellblaue mikrokristalline Produkt entsteht mit ca. 60% Ausb., wenn 0.72 g *Tris(acetonitril)-Mo(CO)<sub>3</sub><sup>11</sup>*, 0.63 g *Triphenylphosphin* und 0.65 g *Anil*<sup>12</sup>) (je 2.4 mMol) in Benzol gerührt werden, Schmp. 165–170°.

$C_{38}H_{36}MoNO_5P$  (713.6) Ber. C 63.95 H 5.09 N 1.96 Gef. C 63.6 H 5.2 N 2.1

[*Campherchinon-mono(dimethylhydrazon)*]-triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän (**B 39**): 2.3 mMol *Tris(acetonitril)-Mo(CO)<sub>3</sub><sup>11</sup>*, *Triphenylphosphin* und *Hydrazon*<sup>12</sup>) (0.7 g, 0.53 g, 0.78 g) werden in 80 ccm Benzol gerührt. Nach 10 Stdn. sind quantitativ blauviolette Kriställchen ausgefallen, Schmp. 200–205° (Zers.).

$C_{45}H_{35}MoN_2O_3P$  (778.7) Ber. C 69.41 H 4.53 N 3.60 Gef. C 69.5 H 4.6 N 4.0

(*Campherchinon-monohydrazon*)-triphenylphosphin-tricarbonyl-molybdän (**B 40**): Reagieren *Tris(acetonitril)-Mo(CO)<sub>3</sub><sup>11</sup>*, *Triphenylphosphin* und *Hydrazon*<sup>12</sup>) (je 2 mMol) in 40 ccm siedendem Benzol, so kann man nach 2 Stdn. violettrote feine Blättchen absaugen, die bei 148° unter Zers. schmelzen.

$C_{31}H_{31}MoN_2O_4P$  (622.5) Ber. C 59.81 H 5.02 N 4.50 Gef. C 60.1 H 5.4 N 4.5

<sup>17)</sup> H. Bock und H. tom Dieck, Chem. Ber. **100**, 228 (1967).