

Zur Komplexchemie von Vierzentren- π -Systemen, IX¹⁾

2,2'-Bipyridyl — ein „schlechter Ligand“ für Metalle in niedrigen Oxidationsstufen

Heindirk tom Dieck*, Klaus-Dieter Franz und Franz Hohmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt/M.,
D-6000 Frankfurt/M. 70, Theodor-Stern-Kai 7

Eingegangen am 2. Juli 1974

Der Vergleich der Komplexreihen $\text{LMo}(\text{CO})_4$, $\text{LMo}(\text{CO})_3\text{PBu}_3$ und $\text{LMo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2$ [$\text{L} = \text{t-C}_4\text{H}_9\text{-N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N-t-C}_4\text{H}_9$ (DAB); 2,2'-Bipyridyl (bpy)] und ihrer paramagnetischen Monoanionen zeigt, daß die π -Akzeptorfähigkeit von bpy nur etwa halb so groß ist wie die von DAB. Das ergibt sich aus den Spindichten an den Koordinationszentren und den ³¹P-Kopplungen im ESR sowie aus der Solvatochromie der Absorptionen in den Elektronenspektren. Die π -Wechselwirkung (β) erreicht für bpy nur ca. 0.6 eV, für DAB 1 eV.

The Complex Chemistry of Four Centre π -Systems, IX¹⁾

2,2'-Bipyridyl — a „Bad Ligand“ for Metals in Low Oxidation States

The comparison of the complex series $\text{LMo}(\text{CO})_4$, $\text{LMo}(\text{CO})_3\text{PBu}_3$, and $\text{LMo}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)_2$ [$\text{L} = \text{t-C}_4\text{H}_9\text{-N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N-t-C}_4\text{H}_9$ (DAB), 2,2'-bipyridyl (bpy)] and their paramagnetic monoanions reveals that the π -acceptor quality of bpy is only about one half of that of DAB. This follows from EPR spin densities at the coordination sites and ³¹P coupling constants as well as from the solvatochromism of the absorption in the electronic spectra. π -Interaction (β) is for bpy approximately 0.6 eV, while it reaches 1 eV for DAB.

2,2'-Bipyridyl (bpy) ist die bekannteste unter den ungesättigten Stickstoff-Chelatverbindungen und wird seit den Arbeiten von Herzog auch besonders für Metallkomplexe in niedrigen Oxidationsstufen geschätzt^{2,3)}. Im folgenden wird gezeigt, daß sein π -Akzeptorvermögen relativ zu dem chemisch ähnlicher Vierzentrensysteme, der 1,4-Diazabutadiene (DAB), diese Sonderstellung keineswegs rechtfertigt. Vielmehr scheinen es bei mäßiger Löslichkeit mehr die guten Kristallisationseigenschaften der bpy-Komplexe zu sein, die den Liganden auch weiterhin für die präparative Chemie wertvoll machen.

1) VIII. Mitteil.: K. D. Franz, H. tom Dieck, U. Krynitz und I. W. Renk, J. Organomet. Chem. 64, 361 (1974).

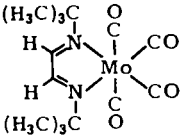
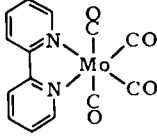
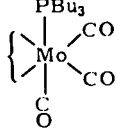
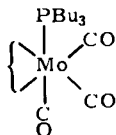
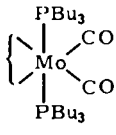
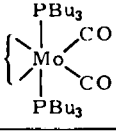
2) W. R. McWhinnie und J. D. Miller, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Herausgeber H. J. Emeléus und A. G. Sharpe, Vol. 12, Academic Press, New York 1969.

3) R. Taube und S. Herzog, Z. Chem. 2, 225 (1962).

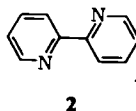
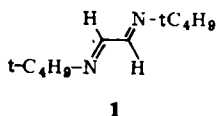
Darstellung und Charakterisierung

Wir synthetisierten mit den beiden Stickstoff-Chelatliganden Glyoxal-bis(*tert*-butylimin) (1) und 2,2'-Bipyridyl (2) nach bekannten Verfahren jeweils die entsprechenden Tetracarbonylmolybdän-Komplexe (1a, 2a), die entsprechenden Tricarbonyle mit einem Tributylphosphin (1b, 2b), sowie die Dicarbonyle 1c, 2c mit zwei zum Chelatliganden *cis*-ständigen Tributylphosphingruppen⁴⁾. Die Metallcarbonyl-Valenzfrequenzen der Komplexe, die z. T. erheblichen Lösungsmiteleinflüssen unterliegen, verzeichnet Tab. 1.

Tab. 1. CO-Valenzschwingungsfrequenzen der Komplexe 1a – c und 2a – c

Nr.	Verbindung	CO-Valenzschwingungsfrequenzen				Lösungs- mittel
1a		A ₁	B ₁	A ₁	B ₂	CS ₂ CH ₂ Cl ₂ DMF Nujol
		2015	1912	1898	1851	
		2018	1913	1886	1835	
		2020	1909	1880	1832	
2a		2015	1910	1881	1831	CHCl ₃ CH ₂ Cl ₂ DMF
		2012	1907	1875	1826	
		2010	1898	1874	1830	
1b			A'	A'	A''	CS ₂ CH ₂ Cl ₂
			1929	1844	1812	
			1918	1823	1794	
2b			1917	1829	1800	CS ₂ CH ₂ Cl ₂
			1909	1808	1785	
1c				A ₁	A ₂	CS ₂ Nujol
				1856	1765	
2c				1818	1745	CS ₂ Nujol
				1784	1717	

⁴⁾ ^{4a)} H. tom Dieck und I. W. Renk, Chem. Ber. 104, 110 (1971). -- ^{4b)} I. W. Renk und H. tom Dieck, ebenda 105, 1403 (1972). -- ^{4c)} F. Hohmann, H. tom Dieck, K. D. Franz und K. A. Ostojka-Starzewski, J. Organomet. Chem. 55, 321 (1973).



Während die Tetracarbonyle **1a**, **2a**, bei denen die Rückbindung noch keine so große Rolle spielt, ähnliche CO-Frequenzen zeigen, wird bei den Komplexen **b** und **c** bereits der stärkere Rückgang für bpy deutlich.

Das Intensitätsmuster der CO-Absorption beweist die Strukturen **1a**, **2a** und **1b**, **2b**. Die *trans*-Stellung der beiden Phosphine zueinander in **1c**, **2c** wird besonders ESR-spektroskopisch deutlich (s. unten). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1b** und **1c** beobachtet man zudem die Kopplung des Glyoxal-Wasserstoffs zum Phosphor ($J_{\text{H-P}} \sim 3$ Hz), was bei **1c** zu einem symmetrischen 1:2:1-Triplett führt und damit die äquivalente Stellung der Phosphine zum Diazabutadien(DAB)-Liganden zeigt.

Reduktionspotentiale und ESR-Spektren

Die Liganden und alle Komplexe bilden in Äthern mit Kalium stabile, paramagnetische Monoanionen, die hochaufgelöste ESR-Spektren zeigen. Es wird die Kopplung aller magnetisch aktiven Kerne beobachtet (^1H ; ^{14}N ; ^{31}P); bei Verstärkung der Randspektren findet man zusätzlich die Satellitenbanden der Molybdänkerne ^{95}Mo und ^{97}Mo (6 Linien mit je 5.6% Intensität der nichtaufgespaltenen Linie)¹⁾.

In Tab. 2 sind neben den polarographischen Reduktionspotentialen der Liganden und Komplexe die ESR-Kopplungskonstanten ihrer Monoanionen wiedergegeben.

Die Kopplungen der *tert*-Butyl-Protonen sind im Ligandenanion 1^- noch aufgelöst^{5,6)}, nicht aber in den Komplexen $1a^- - 1c^-$, was auf sterische Effekte bei der Koordination zurückzuführen ist. Bei 2^- und $2a^-$ treten keine wesentlichen Unterschiede in den minimalen Linienbreiten auf. Die Intensitätsverhältnisse bei $2c^-$ weichen auffallend vom theoretischen 1:2:1-Triplett zweier äquivalenter ^{31}P -Kerne ab. Bei Spreizung der mittleren Liniengruppe findet man jede Linie schwach aufgespalten, wie der Effekt 2. Ordnung bei der Größe der Phosphorkopplung zu erwarten ist⁷⁾. Die isotropen g -Faktoren in der Größe von 2.000–2.010 und die unterschiedlichen Metallkopplungskonstanten werden an anderer Stelle diskutiert.

Bei der Reduktion der Liganden und Komplexe an der Quecksilbertropfelektrode (s. Tab. 2) erhält man mindestens eine reversible Stufe; bei Gegenwart von Spuren Sauerstoff zeigen die Tri- und Dicarbonyle auch schwach die Stufen der Tetra- bzw. Tricarbonylkomplexe.

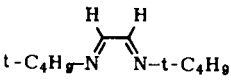
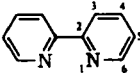
⁵⁾ Habilitationsschrift *H. tom Dieck*, Zur Komplexchemie von Vierzentren- π -Systemen, Univ. Frankfurt/M., 1971; *H. tom Dieck* und *K. D. Franz*, *Angew. Chem.* eingereicht.

⁶⁾ *P. Clopath* und *A. v. Zelewsky*, *Helv. Chim. Acta* **55**, 52 (1972).

⁷⁾ Unter Einschluß der Nichtdiagonalelemente zwischen Kernspin⁸⁾ mit gleichem M_I bei verschiedenen I ($M_I = 0$, $I = 0$ oder I) erhält man für $2c^-$ eine Aufspaltung von 0.17 Gauss, für $1c^-$ von 0.6 Gauss, hier wegen der Linienbreite aber nicht auflösbar.

⁸⁾ *E. de Boer* und *E. L. Mackor*, *Mol. Phys.* **5**, 493 (1962).

Tab. 2. Polarographische Reduktionspotentiale der Liganden und Komplexe sowie ESR-Kopplungskonstanten ihrer Monoanionen

		Ered ^{a)}		Kopplungskonstanten ^{b)}			
		1. Stufe	2. Stufe	a _N	a _H	a _P	a _{Mo} ^{c)}
1		1.82 ^{d)}		5.62	4.37	—	—
1a	—Mo(CO) ₄	0.77 1.95		7.07	4.2	—	2.9
1b	—Mo(CO) ₃ PBu ₃	0.93 ^{e)}		6.96	3.95	44.1	2.95
1c	—Mo(CO) ₂ (PBu ₃) ₂	1.27 ^{d)}		6.8	4.0	45.0	3.1
2		1.63 2.30		2.65	1.2 (3) 1.05 (4) 4.58 (5) 0.64 (6)	—	—
2a	—Mo(CO) ₄	1.01 1.66		3.6	1.23 1.04 4.2 0.71		1.7
2b	—Mo(CO) ₃ PBu ₃	1.09 1.75		3.55	1.1 1.1 4.2 0.75	25.5	1.8
2c	—Mo(CO) ₂ (PBu ₃) ₂	1.31 2.08		3.45	1.2 1.2 4.3 0.72	23.6	1.96

^{a)} Reversible Halbstufenreduktionspotentiale in DMF, 0.1 M Bu₄N⁺J⁻, in Volt, gemessen gegen Hg-Sumpf.

^{b)} ESR-Kopplungskonstanten in Gauss.

^{c)} Satellitenkopplung von ⁹¹Mo, ⁹⁷Mo (*I* = 5/2) mit jeweils 5.6% Intensität zur Hauptlinie.

^{d)} 2. Stufe außerhalb des Meßbereiches.

^{e)} Zersetzung.

Elektronenspektren und Solvatochromie

Die starkfarbigen Komplexe **1a**–**1c** weisen im sichtbaren Bereich eine, die bpy-Komplexe **2a**–**2c** zwei intensive Absorptionsbanden auf. Die Lösungsmittelabhängigkeit $\Delta\nu$ wurde durch Messung in Benzol und Dimethylformamid bestimmt (Tab. 3).

Während die Solvatochromie beim Übergang von **1b** nach **1c** ihre Richtung umkehrt, was einem Richtungswechsel des „charge transfers“ entspricht, wandern die Banden der bpy-Komplexe weiter zum Infrarot und zeigen auch für **2c** noch die normale hypochrome Verschiebung im polaren Lösungsmittel.

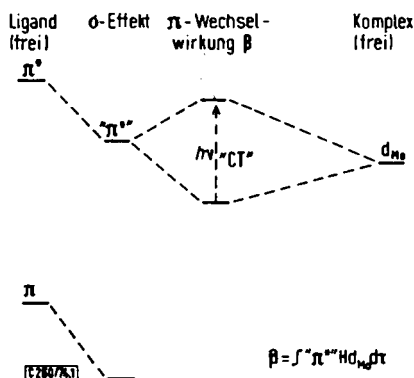
Tab. 3. Absorptionsmaxima ν_m (cm⁻¹) und Solvatochromie $\Delta\nu$ (Benzol \rightarrow DMF)

	ν_m (C ₆ H ₆)	ν_m (DMF)	$\Delta\nu$
1a	18760	20880	2120
1b	16030	16890	860
1c	16670	16080	-590
2a	20200 ~28000	22500 —	2300 —
2b	16100 23900	18150 ~25900	2050 2000
2c	12350 19100	13350 20500	1000 1400

Diskussion

Die Chelatliganden **1** und **2** haben vergleichbare Ionisierungsenergien ihrer freien Elektronenpaare [IE_n : 9,5 eV (**1**), 10 eV (**2**)]. Damit sollten die σ -Bindungen zum Metall nicht sehr unterschiedlich sein, wenn man sterische Faktoren vernachlässigt. Die für die π -Rückbindung entscheidende Wechselwirkung von Metall-d-Elektronen mit unbesetzten Liganden- π -Orbitalen spricht gleichfalls nicht für oder gegen eines der Ligandensysteme. Das Reduktionspotential von **2** ist etwas kleiner als das von **1**, dagegen ist das Tetracarbonyl **1a** deutlich leichter reduzierbar als **2a**; das gilt abgeschwächt auch für die anderen Vergleichspaare. Damit wird bereits deutlich, daß die Liganden durch Koordination unterschiedlich verändert werden.

Die π -Wechselwirkung — ein wichtiger Beitrag zur Stabilisierung von Metallen in niedrigen formalen Oxidationsstufen — ist eine Funktion der Energieseparation und der Koeffizienten der beteiligten Funktionen.

Abb. 1. Qualitatives Schema für σ - und π -Effekte an koordinierten Chelatliganden

Durch σ -Bindung der freien Elektronenpaare werden auch die π - und π^* -Niveaus beträchtlich induktiv abgesenkt (σ -Effekt). Das wurde experimentell für π^* -Orbitale durch die Beeinflussung der Halbstufenreduktionspotentiale bestimmt^{4a,9)}. Eine Beobachtung der besetzten Orbitale ermöglicht die Photoelektronenspektroskopie: Das oberste π -Niveau von **1** (9.7 eV) verschwindet in seinem Tetracarbonylchrom-Komplex DABCr(CO)₄ (**1a**) im Anstieg des C—C/C—H-Gebirges oberhalb 10.5 eV¹⁰⁾. Der „ σ -Effekt“ wirkt nach Aussage der Reduktionspotentiale (Tab. 2) offenbar auf das kleine DAB-System viel stärker als auf bpy. Dies wird gut durch CNDO/mod-Rechnungen an **1** und **2** (in *cis*-Konformation) wiedergegeben (Tab. 4).

Diese Rechnungen verdeutlichen nicht nur die stärkere energetische Absenkung des DAB- π^* -Niveaus und damit Annäherung an angenommene Metall-d-Elektronenenergien. Auch die π -Koeffizienten an den koordinierenden Stickstoffzentren sind erheblich verschieden und beeinflussen damit die π -Wechselwirkung mit dem Metall (Abb. 1).

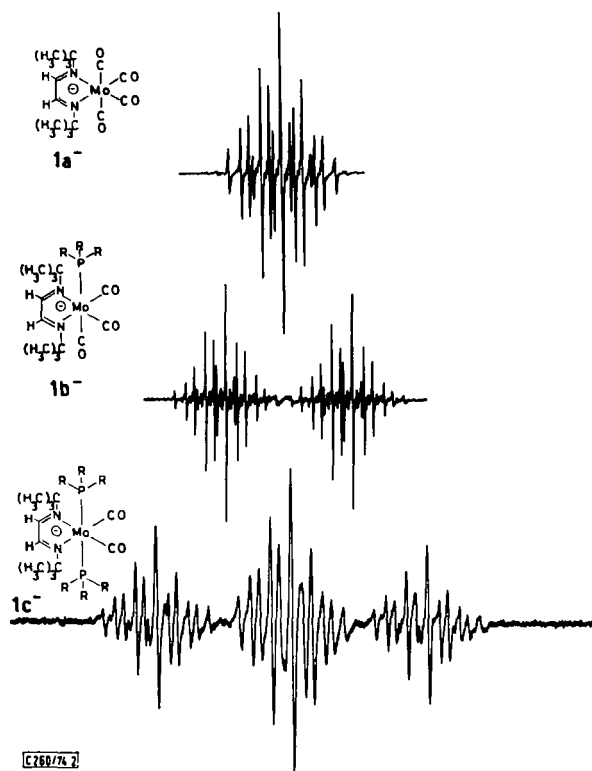


Abb. 2. ESR-Spektren der Anionen **1a⁻**, **1b⁻** und **1c⁻** bei 20°C. Bei dem Tri- bzw. Dicarboxyl tritt die zusätzliche Aufspaltung durch ein bzw. 2 Phosphoratome auf ($I_P = 1/2$)

⁹⁾ H. tom Dieck und I. W. Renk, Chem. Ber. **105**, 1419 (1972).

¹⁰⁾ K. D. Franz, einzureichende Dissertation, Univ. Frankfurt 1974.

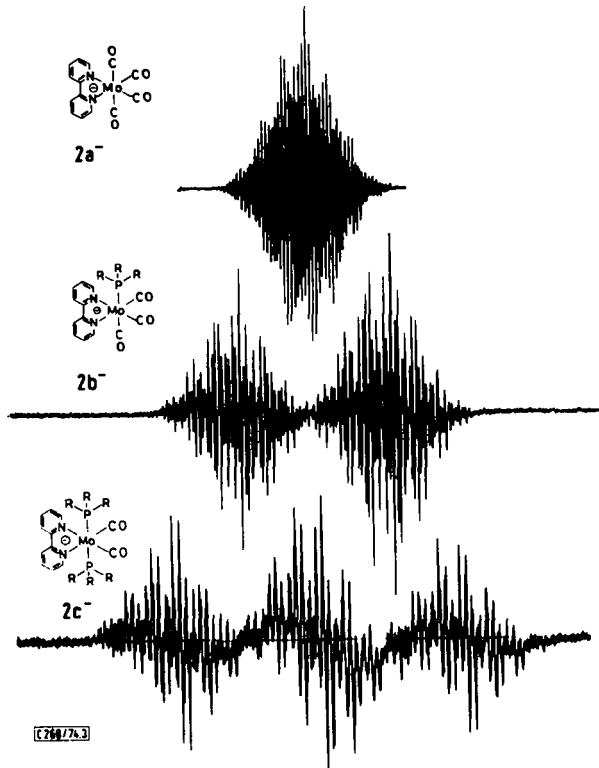


Abb. 3. ESR-Spektren der Anionen $2a^-$, $2b^-$ und $2c^-$ bei 20°C . Bei dem Tri- bzw. Dicarbonyl ist *ap ca.* halb so groß wie bei $1b^-$ und $1c^-$

Die Kopplungskonstanten aus den ESR-Spektren der Monoanionen ergeben in erster Näherung Auskunft über Koeffizienten im untersten unbesetzten Orbital (LUMO) der neutralen Verbindungen.

In Abb. 2 und 3 sind die ESR-Spektren der Komplexreihe $1a^- - 1c^-$ und $2a^- - 2c^-$ zusammengestellt.

Die Zuordnung der DAB-Komplexspektren ist — ausgehend vom Tetracarbonyl $1a^{-1}$ — wegen der dominierenden ^{31}P -Kopplung einsichtig. Für das Bipyridyl-Monoanion (2^-) existieren in der Literatur zwei unterschiedliche, temperaturbedingte Zuordnungsvorschläge^{11,12}.

Nur im Tieftemperaturspektrum¹¹⁾ sind vier verschiedene ^1H -Kopplungen sichtbar — vielleicht wegen der geringen Beweglichkeit um die 2,2'-Bindung. Auch in den Komplexen finden wir vier oder drei Sätze von H-Kernen differenziert, die Änderun-

¹¹⁾ J. C. M. Henning, J. Chem. Phys. 44, 2139 (1966).

¹²⁾ E. Koenig und H. Fischer, Z. Naturforsch. 17A, 1603 (1962).

gen der Kopplungskonstanten gegenüber 2^- sind kaum größer als 10%. Ein ganz unzureichend aufgelöstes Spektrum von $2a^-$ beschreibt Dessy¹³⁾, der auch keine Molybdänsatellitenkopplung findet.

Mag auch das schwierige Auffinden der Metallkopplung zu dem Schluß führen, das ungepaarte Elektron halte sich ausschließlich im Liganden auf — so etwa die Interpretation von Kaizu¹⁴⁾ — muß die dominante ³¹P-Kopplung in den Tri- und Dicarbonylen **1b**, **c**; **2b**, **c** auffallen. Sie zeigt die erhebliche Spindichte außerhalb des Ligandensystems und widerlegt unsachgemäße Separationen kovalenter Komplexsysteme in Metall und Ligand.

In DAB- und bpy-Komplexen sind die Phosphorkopplungen stark unterschiedlich; es besteht eine Proportionalität ($a_P \sim 7a_N$) zu den ¹⁴N-Kopplungskonstanten, was zwar keine Aussage über den Spinfortleitungsmechanismus beinhaltet, aber in linienreichen Spektren zum Auffinden der N-Kopplung benutzt werden konnte¹⁵⁾.

Wir erhalten so selbst aus mäßig aufgelösten ESR-Spektren über die Proportionalitätsbeziehung sofort Auskunft über die Spindichte am Koordinationszentrum Stickstoff und damit auch indirekt Auskünfte über die Beteiligung dieser Zentren an der π -Wechselwirkung Ligand/Metall. Sind nämlich die Spindichten am Stickstoff in DAB-Komplexen ($a_N \sim 7$ Gauss) etwa doppelt so groß wie in bpy-Komplexen ($a_N \sim 3.5$ Gauss), sollte bei gleicher Energieseparation (Abb. 1) von π^* - und d-Orbital die π -Wechselwirkung (Rückbindung, back donation) in DAB-Komplexen auch doppelt so groß sein.

Wir haben bereits früher quantitative experimentelle Untersuchungen zur Größe der π -Wechselwirkung mit Hilfe von Solvatochromieuntersuchungen gemacht^{4a,4b,9)}. Größe und Richtung der Solvatochromie $\Delta\nu$ hängen von der Beteiligung von Metall-d- und Ligand- π^* -Funktionen am Grund- und ersten angeregten Zustand ab. Bei Gleichbeteiligung kommt man zu einem Minimum der Anregungsenergie „ E_{CT} “ (entsprechend 2β) und Stillstand der Solvatochromie.

Vergleicht man die Elektronenspektren der Komplexreihen **a** \rightarrow **b** \rightarrow **c**, so tritt bei zunehmender Destabilisierung der Metall-d-Elektronen (Phosphin anstelle von CO) ein bemerkenswerter Effekt auf (Abb. 4).

Bei den DAB-Komplexen tritt zwischen **1b** und **1c** eine Umkehrung der Solvatochromie ein, die minimale Anregungsenergie liegt bei ca. 16000 cm^{-1} . Bei den bpy-Komplexen wandert die längstwellige Bande bis ins nahe IR (**2c**) und zeigt weiterhin normale Solvatochromie.

Extrapolation bis zu ihrem Umkehrpunkt ($\Delta\nu = 0$) ergibt einen Wert minimaler Anregungsenergie von ca. 9000–10000 cm^{-1} .

Die Solvatochromieuntersuchungen bestätigen eindrucksvoll die Vorhersage aus den ESR-Spektren: Die π -Wechselwirkung im 2,2'-Bipyridyl ist nur etwa halb so stark wie in einem einfachen Diazabutadien.

Das Resonanzintegral „ β “ erreicht für bpy (extrapoliert) 4000–5000 cm^{-1} (~ 0.6 eV), für DAB hingegen 8000 cm^{-1} (~ 1 eV).

¹³⁾ R. E. Dessy und L. Wieczorek, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 4963 (1969).

¹⁴⁾ Y. Kaizu und H. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Japan **45**, 470 (1972).

¹⁵⁾ Z. B. in Phosphin-carbonyl-Komplexe von Diacetyl-aryliminen, Pyridin-2-aldiminen u. ä.

Außer diesen günstigen Eigenschaften haben Diazabutadiene den Vorzug, aus billigen Ausgangsstoffen in großen Mengen und erheblicher Variationsbreite leicht und schnell darstellbar^{16,17)} und spektroskopisch wie theoretisch gut beschreibbar zu sein.

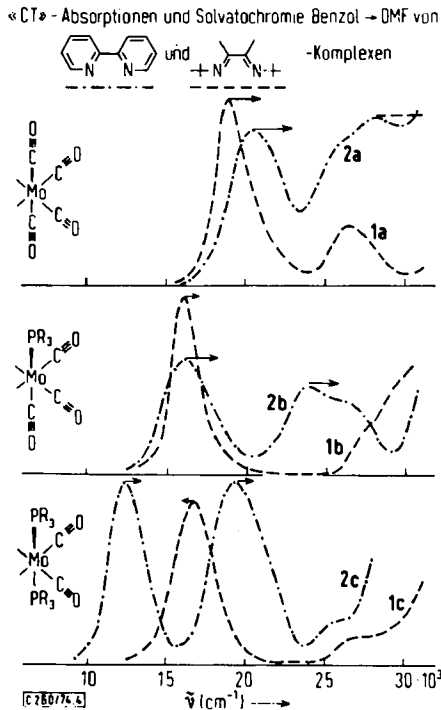


Abb. 4. Langwellige Absorptionen von 1a, 2a, 1b, 2b und 1c, 2c. Die Intensitäten der ersten Bande betragen $6-13000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

Die Arbeit wurde durch Chemikalienspenden der *BASF AG*, Ludwigshafen, und der *Farbwerke Hoechst AG*, Frankfurt, dankenswerterweise gefördert. Unser Dank gilt auch dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung sowie der *Analytischen Abteilung der Farbwerke Hoechst* für die Ausführung der Mikroanalysen.

Experimenteller Teil

Darstellung und spektroskopische Charakterisierung aller Komplexe erfolgten unter nachgereinigtem Stickstoff. IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrographen Modell 325, Elektronenspektren mit einem Cary 14 aufgenommen, als Lösungsmittel dienten stickstoffgesättigte Uvasole (Merck).

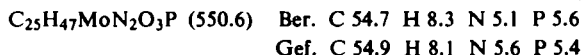
¹⁶⁾ J. M. Kliegman und R. K. Barnes, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1859; *Tetrahedron* **26**, 2555 (1970); *J. Org. Chem.* **35**, 3140 (1970); O. Exner und J. Kliegman, *J. Org. Chem.* **36**, 2014 (1971).

¹⁷⁾ H. tom Dieck, K. D. Franz, A. Orlopp und I. W. Renk, *Festschrift der K. Winnacker-Stipendiaten zum 70. Geburtstag von Prof. K. Winnacker*, Farbwerke Hoechst, Sept. 1973; H. tom Dieck und I. W. Renk, *Chem. Ber.* **104**, 92 (1971), sowie l. c.^{4,5,9)}.

Zur Aufnahme der ESR-Spektren mittels eines Varian Spektrometers E9 wurden die neutralen Liganden bzw. Komplexe in Rohre eingefüllt, Kalium und Lösungsmittel [Dimethoxyäthan (DME) bzw. THF] i. Hochvak. eindestilliert und dann mit Lösungen solvatisierter Elektronen oder am K-Spiegel selbst die Reduktion vorgenommen und durch Umgießen und Umkondensieren im geschlossenen System die optimale Konzentration für Höchstaufflösung eingestellt.

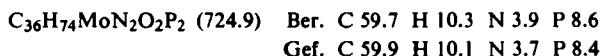
Die Tetracarbonyl **1a**^{4a)} und **2a**¹⁸⁾ waren bekannt, ebenso die Darstellung des Glyoxalbis(*tert*-butylimins) (**1**)¹⁷⁾.

Tricarbonyl[glyoxal-bis(*tert*-butylimin)](*tributylphosphin*)molybdän (**1b**): Aus 5.3 g Tris(acetonitril)tricarbonylmolybdän werden mit 2.8 g **1** und 5 ml Tributylphosphin (Überschuß) in 30 ml Methanol nach Kühlen auf -20°C , Abfrüten und Trockensaugen 4.2 g (48%) **1b** erhalten.

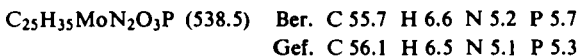


Orangerotes, pyrophores **1b**⁻ wird aus **1b** durch Reduktion mit äquimolarer Menge Kalium (in Stücken) in THF binnen 2 h bei Raumtemp. erhalten.

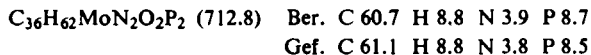
Dicarbonyl[glyoxal-bis(*tert*-butylimin)]bis(*tributylphosphin*)molybdän (**1c**): 1.9 g (Acetonitril)dicarbonyltris(*tributylphosphin*)molybdän und 0.4 g **1** geben in 20 ml Methanol bei leichtem Erwärmen intensiv blauviolette Kristalle. Ausb. 1.0 g (58%).



(2,2'-Bipyridyl)tricarbonyl(*tributylphosphin*)molybdän (**2b**): In eine stickstoffgesättigte Lösung von 5 ml Phosphin in 10 ml Methanol werden zunächst 2.3 g Tris(acetonitril)tricarbonylmolybdän und dann eine äquimolare Menge (1.2 g) 2,2'-Bipyridyl gegeben. Die Lösung färbt sich gleich rotviolett. Man erwärmt 4 h im Wasserbad auf 40°C , läßt noch 5 h bei Raumtemp. stehen, saugt die rotvioletten Kristalle ab, wäscht kurz mit Methanol und trocknet i. Vak.; Ausb. 2.1 g (55%).



(2,2'-Bipyridyl)dicarbonylbis(*tributylphosphin*)molybdän (**2c**): Wie bei **1c** erhält man hier mit 2,2'-Bipyridyl (0.37 g) grüne, metallisch schimmernde Kristalle, die mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 1.5 g (88%).



¹⁸⁾ W. Hieber und F. Mühlbauer, Z. Anorg. Allg. Chem. **221**, 349 (1935).