

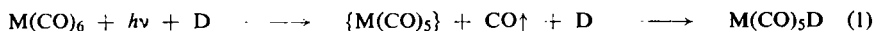
# WALTER STROHMEIER, KLAUS GERLACH und DIETER VON HOBE

## Photochemische Darstellung von Amin-Derivaten von Metallhexacarbonylen

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg  
(Eingegangen am 15. Juli 1960)

Unter dem Einfluß einer UV-Bestrahlung können aus den Hexacarbonylen des Chroms, Molybdäns und Wolframs, welche in Piperidin oder in einem geeigneten Mischlösungsmittel mit diesem gelöst sind, die Verbindungen  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Pip}$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Pip}_2$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Pip}$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Pip}_2$ ,  $\text{W}(\text{CO})_5\text{Pip}$  und  $\text{W}(\text{CO})_4\text{Pip}_2$  erhalten werden. Analog gelingt es,  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und  $\text{W}(\text{CO})_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  herzustellen. Triphenylamin konnte photochemisch nicht mit Chromhexacarbonyl zur Reaktion gebracht werden.

Der direkte Ersatz von CO in den Metallcarbonylen  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und  $\text{W}(\text{CO})_6$  gelingt durch thermische Behandlung der Hexacarbonyle mit starken Donatoren wie Pyridin,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  usw. bei Temperaturen zwischen 100 und 200°. Es entstehen dabei je nach den Reaktionsbedingungen substituierte Carbonyle der allgemeinen Formel  $\text{M}(\text{CO})_{6-x}\text{D}_x$  (D = Elektronendonator)<sup>1)</sup>. Ob die Mono-, Di- oder Trisubstitutionsprodukte entstehen, hängt außer von den Reaktionsbedingungen auch stark vom Liganden D ab. So wird bei den oft notwendigen höheren Reaktionstemperaturen die Stufe der Monoverbindungen übersprungen, und es entstehen gleich die Disubstitutionsverbindungen. Bei niedrigeren Temperaturen tritt häufig überhaupt kein Ersatz einer CO-Gruppe durch einen anderen Liganden ein, vor allem wenn der Ligand ein mittelstarker Donator ist. Man kann jedoch in gewissen Fällen über den Umweg der Natriumpentacarbonylmetallverbindung  $\text{Na}_2[\text{M}(\text{CO})_5]$  zu den Verbindungen  $\text{M}(\text{CO})_5\text{D}$  kommen<sup>2)</sup>. Wir konnten nun zeigen, daß die Verbindungen  $\text{M}(\text{CO})_5\text{D}$  photochemisch direkt aus den entsprechenden Hexacarbonylen dargestellt werden können<sup>3a, 3b)</sup>. Bestrahlt man  $\text{M}(\text{CO})_6$ , gelöst im Donator D oder zweckmäßig gelöst in einem Mischlösungsmittel aus Donator und Cyclohexan, Benzol oder auch Tetrahydrofuran, mit dem gebündelten Licht eines Quecksilberhochdruckbrenners (HBO 200 Osram), so wird zunächst ein Mol. CO abgespalten. An das intermediär entstehende  $\{\text{M}(\text{CO})_5\}$  lagert sich dann der Donator D an.



Das entstehende CO wird dabei durch einen Stickstoffstrom laufend aus der Reaktionsküvette entfernt, da das intermediär entstehende  $\{\text{M}(\text{CO})_5\}$  mit dem abgespaltenen und solvatisierten CO nach Schema (2) zu  $\text{M}(\text{CO})_6$  rekombiniert. Dieser Effekt ist besonders stark, wenn D ein relativ schwacher Donator ist. Über den genaueren Mechanismus dieser photochemischen Reaktion wird demnächst ausführlicher



<sup>1)</sup> H. L. NIGAM, R. S. NYHOLM und M. H. B. STIDDARD, J. chem. Soc. [London] 1960, 1803.

<sup>2)</sup> H. BEHRENS und W. KLEK, Z. anorg. allg. Chem. 292, 151 [1957], und H. BEHRENS und J. KÖHLER, ebenda 300, 51 [1959].

<sup>3)</sup> a) W. STROHMEIER und KL. GERLACH, Z. Naturforsch. 15b, 413 [1960]; Chem. Ber. 93, 2087 [1960]. b) W. STROHMEIER, KL. GERLACH und G. MATTHIAS, Z. Naturforsch. 15b, 621 [1960].

berichtet werden. Bisher durchgeführte Untersuchungen zeigten, daß diese photochemische Reaktion immer bis zu den Pentacarbonylmetallverbindungen führt, selbst wenn es sich um wesentlich schwächere Donatoren als Pyridin, wie z. B. Tetrahydrofuran, handelt. Unter gewissen Reaktionsbedingungen kann allerdings die photochemische Abspaltung des CO bis zur Bildung der Disubstitutionsprodukte getrieben werden.

Wir haben nun unsere Untersuchungen auf die photochemische Darstellung von Aminderivaten der Hexacarbonyle ausgedehnt. Als typische Vertreter aliphatischer Amine wurde Triäthylamin ( $N(C_2H_5)_3$ ), als cyclisches Amin Piperidin (Pip) gewählt. Piperidin bildet mit den Metallhexacarbonylen die unter Stickstoff beständigen Verbindungen  $Cr(CO)_5Pip$ ,  $Cr(CO)_4Pip_2$ ,  $Mo(CO)_5Pip$ ,  $Mo(CO)_4Pip_2$ ,  $W(CO)_5Pip$  und  $W(CO)_4Pip_2$ , welche als blaßgelbe bis gelbe Kristalle isoliert wurden. Dabei ist interessant, daß im Falle des  $Mo(CO)_6$ , gelöst in 15 ccm Tetrahydrofuran und 10 ccm Piperidin, die Monoverbindung nur in geringer Ausbeute (6%) erhalten wird und die Verbindung trotz Resublimation nicht ganz analysenrein zu erhalten ist. Als Hauptprodukt entsteht  $Mo(CO)_4Pip_2$ . Daß mit  $Mo(CO)_6$  die photochemische Reaktion bevorzugt bis zur Di-Verbindung geht, wurde schon bei den entsprechenden Versuchen mit Pyridin festgestellt<sup>3b)</sup>, bei welchen unter vergleichbaren Versuchsbedingungen das Verhältnis von Mono- : Di-Verbindung = 1 : 2 war. Bei den Piperidinverbindungen liegt das Verhältnis mit 1 : 6.6 noch ungünstiger in bezug auf die Mono-Verbindung. Es gelingt jedoch,  $Mo(CO)_5Pip$  analysenrein durch eine indirekte Methode darzustellen, indem eine Lösung von  $Mo(CO)_6$  in Tetrahydrofuran (THF) bestrahlt wird und das dabei gebildete  $Mo(CO)_5(THF)$  anschließend nach Zugabe von Piperidin durch eine Austauschreaktion in  $Mo(CO)_5Pip$  übergeführt wird. Die präparativen Ausbeuten dieser Reaktion sind allerdings klein (8.8%), und es entsteht auch gleichzeitig die Di-Verbindung. Der genaue Reaktionsmechanismus wird zur Zeit untersucht. Die Di-Verbindung erhält man dagegen in ausgezeichneter Ausbeute, wenn man die Bestrahlung einer Lösung von  $Mo(CO)_6$  in Piperidin plus Tetrahydrofuran erst abbricht, nachdem pro mMol Hexacarbonyl zwei mMole CO abgespalten sind.

Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei der Bestrahlung von  $Cr(CO)_6$ , gelöst in Piperidin plus Tetrahydrofuran. Die CO-Abspaltung hört praktisch auf, wenn pro mMol  $Cr(CO)_6$  ein mMol CO abgespalten ist, und aus der Reaktionslösung kann nur die Mono-Verbindung in guter Ausbeute isoliert werden. Bestrahlt man jedoch  $Cr(CO)_6$ , gelöst in Cyclohexan plus Piperidin (7 : 1), so fällt nach kurzer Zeit die Di-Verbindung  $Cr(CO)_4Pip_2$  analysenrein aus, wenn aus dem einfallenden Licht die Wärmestrahlung herausgefiltert und die Reaktionslösung auf 10° gehalten wird. Andererseits wird unter den gleichen Reaktionsbedingungen keine Di-Verbindung gebildet, wenn man die zu bestrahlende Lösung auf 40° hält. Bei dieser Temperatur ist die Di-Verbindung in der Reaktionslösung etwas löslich, und diese gelöste Di-Verbindung reagiert mit dem laufend gebildeten CO unter Rückbildung der Mono-Verbindung. Die Bildung der Di-Verbindung ist eine photochemische Reaktion, die Rückbildung der Mono-Verbindung ist eine Dunkelreaktion. Zur Zeit laufende Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus zeigen, daß diese Dunkelreaktion mit der festen Di-Verbindung nicht oder nur in einem untergeordnetem Masse stattfindet, so daß in kaltem Cyclohexan die darin unlösliche Di-Verbindung erhalten werden kann.

Im Gegensatz zu den bei Raumtemperatur festen Piperidinderivaten der Hexacarbonyle sind die Triäthylaminverbindungen  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und  $\text{W}(\text{CO})_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  bei Raumtemperatur ölig. Diese Substanzen können aus ihren Heptanlösungen bei  $-80^\circ$  in Form zitronengelber Kristalle, welche bei ungefähr  $5^\circ$  zerfließen, erhalten werden.

Nachdem das nach Schema (1) photochemisch gebildete intermediäre  $\{\text{M}(\text{CO})_5\}$  selbst mit im Vergleich zu Piperidin schwachen Donatoren, wie Tetrahydrofuran, zu  $\text{M}(\text{CO})_5(\text{THF})$  reagiert, war es von Interesse zu versuchen, ob auch sehr schwache Donatoren, wie z. B. Triphenylamin, mit ihren einsamen Elektronenpaaren noch unter Bildung einer Pentacarbonylmetalltriphenylamin-Verbindung zu reagieren vermögen. Die Versuche, durch Bestrahlung von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , gelöst in Cyclohexan plus Triphenylamin, die entsprechende Chromverbindung zu erhalten, schlugen fehl. Das eingesetzte Triphenylamin lag am Ende der Bestrahlung unverändert vor. Eine inzwischen erschienene Arbeit über die Basenstärke des Triphenylamins<sup>4)</sup> zeigt, daß diese Verbindung nur noch lose Komplexe mit den Borhalogeniden zu bilden vermag und somit zu den extrem schwachen Donatoren gezählt werden muß.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit. Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK danken wir für die freundliche Überlassung der Hexacarbonyle.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Methode:* Die apparative Anordnung zur photochemischen Darstellung von Verbindungen vom Typ  $\text{M}(\text{CO})_{6-x}\text{D}_x$  wurde bereits mitgeteilt<sup>3b)</sup>. Wenn nichts anderes erwähnt, wurde das betreffende Hexacarbonyl in einer Mischung von 25 ccm Tetrahydrofuran mit 5 ccm des Donators gelöst und bestrahlt. Die angegebenen Ausbeuten sind auf abgespaltenes CO bezogen.

*Pentacarbonylpiperidinchrom:* 269.5 mg  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (1.23 mMol) wurden bis zur Abspaltung von 1.02 mMol CO bestrahlt und dann von der gelben Reaktionslösung das Mischlösungsmittel im Vakuumrotationsverdampfer unter Wasserstrahlvakuum bei  $30^\circ$  Badtemperatur abgezogen. Der gelbbraune, ölige Rückstand wurde in Petroläther aufgenommen und die Lösung durch Schütteln mit 1 n HCl vom restlichen Piperidin befreit. Nach Trocknen der Petrolätherlösung mit  $\text{CaCl}_2$  und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der gelbe Rückstand sofort i. Hochvak. bei  $50-60^\circ$  Badtemperatur sublimiert. Ausbeute an sublimiertem Produkt: 171 mg (60% d. Th.). Hellgelbe Nadeln, gut löslich in Äthanol und Aceton, weniger gut löslich in Petroläther und unlöslich in Wasser. Die feste Verbindung ist an der Luft recht beständig, die Lösungen zersetzen sich jedoch langsam unter dem Einfluß des Luftsauerstoffes. Die Verbindung schmilzt bei  $69.5^\circ$  (Kofler-Bank) zu einer dunkelgelben Schmelze.

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NC}_5\text{H}_{11}$  (277.2) Ber. C 43.45 H 3.98 N 5.07 Gef. C 43.69 H 3.99 N 5.22

*Tetracarbonyldipiperidinchrom:* 111 mg  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (0.51 mMol), gelöst in 3 ccm Piperidin plus 22 ccm Cyclohexan, wurden mit einem Quantenstrom von 18 mMol/Stde. bestrahlt, wobei die Wärmestrahlung des Brenners durch zwei KG 1-Filter (Schott & Gen.) von je 2 mm Stärke aus dem Lichtstrahl herausgefiltert war. Die Küvette, welche von einem Kühlmantel umgeben war, wurde auf  $10^\circ$  gehalten und mußte während der Einstrahlung öfters geschüttelt werden, damit sich das Fenster nicht mit dem ausfallenden  $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Pip}_2$  zusetzte. Nachdem 0.8 mMole CO abgespalten waren, wurde die Bestrahlung abgebrochen, die ausgefallene Verbindung abfiltriert, mit Petroläther gewaschen, unter Stickstoffschutz trocken- gesaugt, in Ampullen gefüllt und unter Stickstoff abgeschmolzen. Ausb. 109 mg (82% d. Th.).

<sup>4)</sup> R. D. W. KENNWITT, R. H. NUTTALL und D. W. A. SHARP, J. chem. Soc. [London] 1960, 46.

Gelbe krist. Substanz, welche sich an der Luft verfärbt, aber unter Stickstoff haltbar ist. Die Verbindung hat keinen Schmelzpunkt und zersetzt sich bei 110° (Kofler-Bank). Sie ist unlöslich in Wasser, Petroläther und Cyclohexan, schwer löslich in Benzol und gut löslich in Äthanol und Aceton. Die Lösungen zersetzen sich schnell an der Luft.

$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{NC}_5\text{H}_{11})_2$  (334.3) Ber. C 50.30 H 6.59 N 8.38 Gef. C 49.90 H 6.41 N 8.13

*Pentacarbonyltriäthylaminchrom*: 456.9 mg  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (2.08 mMol) wurden bis zur Abspaltung von 1.86 mMol CO bestrahlt und dann das Mischlösungsmittel von der gelben Reaktionslösung bei Raumtemperatur i. Hochvak. abgezogen. Nach Aufkondensieren von 7 ccm Heptan und Überführen der Heptanlösung in ein Zweischenkelfrittengefäß<sup>5)</sup> kühlte man die Lösung im linken Schenkel auf  $-80^\circ$  ab; dabei fielen zitronengelbe Kristalle aus. Die Mutterlauge wurde dann in den rechten Schenkel dekantiert, und die Kristalle wurden durch Kühlung des rechten Schenkels auf  $-80^\circ$  von anhaftendem Heptan befreit, wobei man den linken Schenkel des Gefäßes auf  $-20^\circ$  hielt. Durch schnelles Arbeiten konnten die Kristalle, bevor sie schmolzen, in die Ampulle, welche sich am linken Schenkel befand, übergeführt werden. Die Kristalle beginnen bereits bei  $+5^\circ$  in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre langsam zu einem gelben Öl zu zerfließen. Kondensiert man auf dieses Öl i. Vak. Heptan auf und kühlt auf  $-80^\circ$ , so fällt die Substanz abermals in zitronengelben Kristallen aus, die wieder bei  $+5^\circ$  zu einem Öl zerfließen. Gibt man die Heptanlösung der Verbindung auf eine Chromatographiersäule ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Aktiv.-Stufe 1) und eluiert mit Heptan/Äther (1:1) so läuft das Produkt als einheitliche, gelbe Zone durch die Säule. Die Verbindung zersetzt sich langsam an der Luft unter Abspaltung von Triäthylamin. Die Verbindung wurde deshalb direkt nur durch Analyse des Chromgehaltes charakterisiert. Eine indirekte Analyse wurde durch Umsetzung der Heptanlösung von  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  mit Pyridin erbracht. Dabei bildet sich  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Py}$ , welches durch den Schmelzpunkt und durch Elementaranalyse identifiziert werden konnte.  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  löst sich gut in organischen Lösungsmitteln, die Lösungen sind an der Luft aber alle unbeständig. Gießt man die Acetonlösung in Wasser, so scheidet sich die Verbindung als gelbes Öl aus.

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (293.2) Ber. Cr 17.75 Gef. Cr 18.0

*Pentacarbonyltriäthylaminwolfram*: 703 mg  $\text{W}(\text{CO})_6$  (2.0 mMol) wurden bis zur Abspaltung von 1.8 mMol CO bestrahlt. Von der gelben Reaktionslösung wurde das Mischlösungsmittel bei Raumtemperatur i. Hochvak. abgezogen, und auf den öligen Rückstand wurden 10 ccm Benzol aufkondensiert, wobei braune Schmierer ungelöst blieben. Die überstehende, klare gelbe Lösung wurde in ein Zweischenkelfrittengefäß übergeführt und das Benzol i. Hochvak. bei Raumtemperatur abgezogen. Aus dem gelben krist. Rückstand konnte nach Aufkondensieren von Heptan die Verbindung bei  $-80^\circ$ , analog wie bei  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  beschrieben, isoliert werden. Sie hat ähnliche Eigenschaften wie die analoge Chromverbindung und ist bei Raumtemperatur ebenfalls ölig. Die bei  $-80^\circ$  erhaltenen gelben Kristalle werden zwischen 5 und  $10^\circ$  ölig. Versetzt man die Heptanlösung mit Pyridin, so bildet sich  $\text{W}(\text{CO})_5\text{Py}$ , das durch Analyse und Schmelzpunkt charakterisiert wurde.

$\text{W}(\text{CO})_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (425.1) Ber. W 43.3 Gef. W 42.7

*Pentacarbonylpiperidinwolfram*: 380 mg  $\text{W}(\text{CO})_6$  (1.08 mMol) wurden bis zur Abspaltung von 1.22 mMol CO bestrahlt. Während der Bestrahlung schied sich die Dipiperidinverbindung bereits kristallin ab. Die Reaktionslösung wurde bei  $30^\circ$  Badtemperatur im Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft und der feste Rückstand 6mal mit je 3 ccm Petroläther ausgewaschen. Nach dem Einengen der vereinigten Petrolätherlösungen bei  $30^\circ$  auf 5 ccm fiel aus dieser Lösung bei  $-80^\circ$  die Verbindung kristallin aus. Sie ließ sich anschließend i. Hochvak. bei  $80-85^\circ$  unzersetzt sublimieren. Ausb. 225 mg (45% d. Th.). Gelbe, an der Luft

<sup>5)</sup> W. STROHMEIER, Chem. Ber. 88, 1218 [1955].

recht beständige Kristalle. Die Verbindung ist gut löslich in Aceton, Äthanol und Äther, weniger gut löslich in Petroläther und unlöslich in Wasser. An der Luft zersetzen sich die Lösungen langsam. Die Substanz schmilzt bei 97° und sublimiert i. Hochvak. zwischen 80 und 85°.

$W(CO)_5NC_5H_{11}$  (409.1) Ber. C 29.35 H 2.69 N 3.42 Gef. C 29.75 H 2.89 N 3.75

*Tetracarbonyldipiperidinwolfram*: a) der petrolätherunlösliche Anteil bei der Herstellung von  $W(CO)_5Pip$  wurde in 30 ccm Aceton aufgenommen, filtriert und mit Wasser gefällt. Das erhaltene Produkt wurde trockengesaugt, mehrmals mit Petroläther gewaschen, dann nochmals aus Aceton mit Wasser umgefällt und mit Petroläther gewaschen. Ausb. 121 mg (42.8% d. Th.).

b) 188 mg  $W(CO)_6$  (0.53 mMol) wurden bis zur Abspaltung von 1.05 mMol CO bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben angegeben. Dabei wurde praktisch keine Mono-Verbindung mehr erhalten. Ausb. 210 mg (86% d. Th.).

Gelbe Substanz, völlig unlöslich in Petroläther und Wasser, sehr schwer löslich in Benzol (90 mg/l) etwas besser löslich in Aceton und Äthanol. Die Verbindung ist an der Luft völlig beständig. Sie hat keinen Schmelzpunkt und kann nicht sublimiert werden. Der Zersetzungspunkt liegt bei 120°.

$W(CO)_4(NC_5H_{11})_2$  (466.2) Ber. C 36.05 H 4.72 N 6.0 Gef. C 36.35 H 4.83 N 6.10

*Pentacarbonylpiperidinmolybdän*: 339 mg  $Mo(CO)_6$  (1.28 mMol), gelöst in 25 ccm Tetrahydrofuran, wurden bis zur Abspaltung von 0.92 mMol CO bestrahlt. Die orangefarbene Reaktionslösung wurde dann mit 5 ccm Piperidin versetzt und am Rotationsverdampfer bei 40° Badtemperatur und Wasserstrahlvakuum zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit 30 ccm Petroläther ausgeschüttelt, die gelbe Petrolätherlösung i. Vak. auf 2 ccm eingeeengt und in ein Sublimationsgefäß mit Kühlfinger gegeben. Nachdem das restliche Lösungsmittel i. Vak. abgezogen war, wurde 1 Stde. Hochvak. angelegt, um das noch in Spuren anwesende  $Mo(CO)_6$  bei Raumtemperatur zu verdunsten. Anschließend konnte dann die Substanz bei 50° Badtemperatur auf den Kühlfinger sublimiert werden. Ausb. 26 mg (8.8% d. Th.). Gelbe kristalline Substanz, welche sich an der Luft langsam zersetzt. Unter Stickstoff ist die Verbindung jedoch beständig. Sie schmilzt bei 75–76° (Kofler-Bank) und sublimiert i. Hochvak. zwischen 40 und 50°. Die Substanz ist gut löslich in Petroläther und Tetrahydrofuran. Die Petrolätherlösung ist an der Luft einige Zeit beständig.

$Mo(CO)_5NC_5H_{11}$  (321.1) Ber. C 37.38 H 3.43 N 4.36 Gef. C 37.26 H 3.58 N 4.35

*Tetracarbonyldipiperidinmolybdän*: 334 mg  $Mo(CO)_6$  (1.26 mMol), gelöst in 15 ccm Tetrahydrofuran und 10 ccm Piperidin, wurden bis zur Abspaltung von 1.28 mMol CO bestrahlt. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer bei 40° Badtemperatur wurde der feste Rückstand 4 mal mit 5 ccm Petroläther ausgewaschen, trockengesaugt, in möglichst wenig Aceton gelöst und diese Acetonlösung in die doppelte Menge Wasser filtriert. Die dabei ausfallenden blaßgelben Flocken wurden auf einem Filter gesammelt und mit Petroläther gewaschen. Ausb. 180 mg (74.5% d. Th.). Blaßgelbe, kristalline Substanz, welche sich an der Luft zersetzt, unter Stickstoff jedoch haltbar ist. Die Verbindung hat keinen Schmelzpunkt und kann nicht sublimiert werden. Der Zersetzungspunkt liegt etwas oberhalb 120°. Sie ist praktisch unlöslich in Petroläther und Benzol, gut löslich in Äthanol, Aceton und Tetrahydrofuran. Die Lösungen sind an der Luft einige Zeit haltbar.

$Mo(CO)_4(NC_5H_{11})_2$  (378.3) Ber. C 44.44 H 5.82 N 7.41 Gef. C 44.67 H 5.85 N 7.23

*Versuche mit Triphenylamin als Donator*: 88 mg  $Cr(CO)_6$  (0.4 mMol) und 97 mg  $N(C_6H_5)_3$ , gelöst in 30 ccm Cyclohexan, wurden unter Durchleiten von Stickstoff bestrahlt. Es trat eine geringe CO-Abspaltung ein, und die Lösung färbte sich hellgelb. Bei der Aufarbeitung wurde das freie Amin zurückgewonnen. Ein Blindversuch ohne Triphenylamin ergab die gleiche geringe CO-Abspaltung.