

Lösung durch ein Papierfilter trocknet man mit P_2O_5 . Die Konzentration soll für die Umsetzung zu Chromylazid zwischen 0.1 *m* und 0.5 *m* liegen.

b) Umsetzung zur Chromylazid-Lösung: Mit einer Mischung von feinst gepulvertem, trockenem CrO_3 und P_2O_5 (3:1) beschickt man ein ca. 1 m langes senkrecht Reaktionsrohr, das auf -20° gekühlt wird; ein aufgesetzter Tropftrichter mit 0.5 *m* HN_3 in CCl_4 (s. o.) und die Vorlage werden gleichfalls auf diese Temperatur gebracht, ebenso die Schlißverbindungen (Kühl-Tulpen!). Wegen der Explosionsgefahr ist die gesamte Apparatur mit einem Drahtgitter zu umgeben.

Man läßt nun die Stickstoffwasserstoffsäure langsam durch die Säule tropfen; nach Beendigung des ersten Durchgangs wird die tiefviolette Lösung, der man eine Probe zur Analyse entnommen hat, (s. u.), durch eine frischbeschickte Säule der gleichen Art geschickt. Nach mehrmaliger Wiederholung ist praktisch die gesamte HN_3 zu *Chromylazid* umgesetzt. (Chrom/Azid gef. 0.500, ber. 0.500).

c) Bestimmung des Cr/N_3 -Verhältnisses: Die zur Analyse bestimmte Probe wird unter N_2 -Druck durch eine G4-Fritte gepreßt, wobei man einen evtl. Niederschlag keinesfalls trocken werden läßt (Explosionsgefahr!). Aliquote Teile der Lösung werden mit 2 *n* NaOH hydrolysiert und das CCl_4 durch Kochen vertrieben. Azid und Chromat werden argentometrisch bzw. jodometrisch bestimmt.

d) Die Molekulargewichtsbestimmung wurde kryoskopisch in CCl_4 ausgeführt. Als Bezugsschmelzpunkt diente der Schmp. von Tetrachlorkohlenstoff, der — ohne gelöstes HN_3 — durch die gleiche CrO_3/P_2O_5 -Säule geschickt worden war. Die Messung der Schmelzpunktserniedrigung erfolgte in wie oben bereiteten Lösungen, deren Gehalt an Chrom und Gesamtazid analytisch bestimmt worden war. Die bei Annahme der Formel $CrO_2(N_3)_2$ zu erwartende Gefrierpunktserniedrigung wurde als theoret. Wert eingesetzt. Mol.-Gew. ber. 168, gef. 182, 180.

ROBERT P. M. WERNER

Über die Reaktionen einiger Metallcarbonyle mit Schwefeltrioxyd

Aus den Forschungslaboratorien der Ethyl Corporation
Ferndale 20, Detroit, Michigan, U.S.A.

(Eingegangen am 8. Oktober 1960)

*Herrn Professor Walter Hieber in aufrichtiger Verehrung
zum 65. Geburtstag gewidmet*

Bei der Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf einige Übergangsmetallcarbonyle wird Chromhexacarbonyl praktisch nicht angegriffen, während die Carbonyle des Eisens, Mangans und Molybdäns neuartige Derivate liefern. Nur die Molybdänverbindung erwies sich als hinlänglich beständig für eine Strukturbestimmung. Entsprechend der Gleichung



wird dem diamagnetischen Produkt die Struktur des Tetracarbonyl-pyrosulfatomolybdäns(II) zugeschrieben.

Gemischte Metallcarbonyle sind bisher in beträchtlicher Anzahl von den Umsetzungen sowohl reiner als auch substituierter Metallcarbonyle mit verschiedenen

Liganden erhalten und eingehend untersucht worden. Weitaus die Mehrzahl der isolierten, nicht salzartig gebauten, einkernigen echten Derivate ist dadurch gekennzeichnet, daß die Bindung des oder der Liganden an das zentrale Übergangsmetall von einem der fünften Hauptgruppe des Periodensystems zugehörigen Donator-Atom ausgeht. Die Isolierung gemischter Metallcarbonyle, die Metall-Sauerstoff-Bindungen enthalten, ist erst in jüngster Zeit gelungen. In dem von W. HIEBER und Mitarbb. dargestellten Tricarbonyl-tris-dimethylsulfoxyd-molybdän¹⁾ wird deren Vorliegen von den Autoren als sehr wahrscheinlich angenommen, und in dem nicht-flüchtigen, wasserlöslichen Diäthylenglykoldimethyläther-tricarbonyl-molybdän(0), über dessen unlängst geglückte Isolierung im hiesigen Laboratorium wir kürzlich berichten konnten²⁾, kann das Vorliegen koordinativer Mo←O-Bindungen nicht in Zweifel gezogen werden.

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden angeregt durch das Bestreben, dem Nitrat-Ion formell analoge Moleküle hinsichtlich ihrer eventuellen Neigung zur Bildung von dem flüchtigen Kupfernitrat ähnlichen Verbindungen zu untersuchen.

Über das ungewöhnliche Verhalten von wasserfreiem Kupfer(II)-nitrat und einiger anderer Metallsalze von ähnlichem Strukturtyp war unlängst von ADDISON, HATHAWAY und Mitarbb. berichtet worden³⁾. Diese Autoren vermuteten, daß diese flüchtigen Verbindungen dreizählige kovalent gebundene Nitratgruppen enthalten sollten. Obgleich die Berechtigung dieser Annahme, nämlich daß anorganische Ionen oder Moleküle dazu imstande sein sollten, delokalisierte Elektronen-Multipletts zur Bildung von „Sandwich“-Verbindungen vom Ferrocen-Typ beizutragen, nicht unangezweifelt blieb, erschien die Untersuchung ähnlicher Systeme durchaus attraktiv. Schwefeltrioxyd ist bekanntlich ein symmetrisch planar gebautes Molekül⁴⁾; es ist isoelektronisch mit dem Nitrat-Ion und konnte als ein diesem ähnlicher Ligand in Betracht gezogen werden unter der zwar unwahrscheinlichen, aber nicht gänzlich auszuschließenden Annahme, daß die Komplexbildung des monomeren SO₃-Moleküls dessen vorwiegend elektrophilen Charakter hinlänglich zu kompensieren und so dessen bekannte Tendenz, zu verschiedenen polymorphen Formen zu polymerisieren, zurückzudrängen vermag⁵⁾. In Anbetracht des bekannten Reaktionsverhaltens von Schwefeltrioxyd war natürlich die alternative Reaktionsmöglichkeit als elektrophiles Reagenz in Betracht zu ziehen. Die im folgenden beschriebenen experimentellen Ergebnisse lassen auf einen derartigen Reaktionsablauf schließen.

DIE REAKTION VON MOLYBDÄNHXACARBONYL MIT SCHWEFELTRIOXYD

Nach unbefriedigenden Vorversuchen wurde die Reaktion in flüssigem Schwefeldioxyd bei -10° durchgeführt. Ein Überschuß von Molybdänhexacarbonyl wurde angewandt oder, wenn nötig, nach Beendigung des Einleitens von über P₂O₅ gereinigtem Schwefeltrioxyd in die kräftig gerührte Schwefeldioxydsuspension zu dieser hinzugefügt. Die erhaltene, tiefgelbe Verbindung war in flüssigem SO₂ schwer löslich.

¹⁾ W. HIEBER, K. ENGLERT und K. RIEGER, Z. anorg. allg. Chem. **300**, 295 [1959].

²⁾ R. P. M. WERNER und T. H. COFFIELD, Chem. and Ind. **1960**, 936.

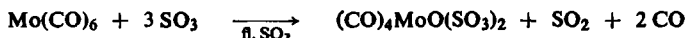
³⁾ C. C. ADDISON, B. J. HATHAWAY und N. LOGAN, J. inorg. nucl. Chem. **8**, 569 [1958]; C. C. ADDISON und B. M. GATEHOUSE, Chem. and Ind. **1958**, 464; J. chem. Soc. [London] **1960**, 613; C. C. ADDISON und B. J. HATHAWAY, ebenda **1958**, 3099.

⁴⁾ K. J. PALMER, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2360 [1938].

⁵⁾ Vgl. L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, 3. Auflage, Cornell University Press **1960**, S. 329.

Nach Filtration unter entsprechender Kühlung wurde nicht umgesetztes $\text{Mo}(\text{CO})_6$ durch Sublimation abgetrennt. Der erhaltene gelbe Festkörper erwies sich als völlig stabil an trockener Luft, jedoch so hygroskopisch, daß er an nichtgetrockneter Luft zerfloß. Die nichtflüchtige Verbindung begann beim Erhitzen i. Vak. sich bei 145° unter Dunkelfärbung zu zersetzen, wobei festes SO_3 in einer auf -78° gekühlten Falle aufgefangen werden konnte. Das Material erwies sich als unlöslich in Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff und einigen anderen inerten und trockenen Lösungsmitteln; mit Tetrahydrofuran, Dioxan, Äther, Acetonitril, Alkoholen und Wasser trat meistens stürmische, von Gasentbindung begleitete Reaktion ein. Da das Produkt weder sublimiert noch umkristallisiert werden konnte, war die Entwicklung einer verlässlichen und reproduzierbaren Methode für dessen Darstellung in völliger Reinheit, frei von nicht abtrennbaren Zersetzungsprodukten, von allergrößter Bedeutung.

Bei der Hydrolyse der Verbindung hatten sich nach 2 Stdn. etwa 20% des Gesamt-Mo als Hexacarbonyl aus der anfänglich klaren, gelbbraunen Lösung in zentimeterlangen Kristallen abgeschieden. Titration der wäßrigen Lösung mit Kalilauge erwies das Vorliegen von einem Mol Schwefelsäure pro SO_3 . Die mehrfach und stets reproduzierbar durchgeführte Gesamtanalyse ergab die Bruttoformel $(\text{CO})_4\text{MoO}(\text{SO}_3)_2$, so daß die Bildung der Verbindung entsprechend der folgenden Redox-Gleichung angenommen werden muß.



Das IR-Spektrum der Verbindung (Aufnahmen von KBr-Preßlingen) weist vier intensive Banden im CO-Frequenzgebiet bei 2100, 2050, 2020 und 1955/cm auf. Die Lage der kürzestwelligen Carbonylbande sowohl der stabilen Molybdänverbindung als auch der weniger gut charakterisierten unbeständigen Komplexe des Mangans und Eisens räumt diesen Verbindungen eine Sonderstellung ein; keine der bisher bekannt gewordenen und untersuchten gemischten Übergangsmetallcarbonylverbindungen weist bei derartig hohen Frequenzen liegende Infrarotabsorption auf⁶⁾. Dies dürfte zum überwiegenden Anteil auf die erhöhte Oxydationsstufe des Zentralmetalles in den Schwefeltrioxyd enthaltenden Derivaten zurückzuführen sein. Bekanntlich bewirkt eine Erhöhung der Oxydationszahl des Zentralmetalles oder der Übergang zu einem isoelektronischen Molekül, welches ein im Periodensystem weiter rechts stehendes Übergangsmetall enthält, einen deutlichen Anstieg in der Carbonylfrequenz. Dies wurde durch einen kürzlich angestellten Vergleich der Infrarotspektren der isoelektronischen Diäthylentriamin-tricarbonyl-Verbindungen des Chroms und Mangans demonstriert: die kürzestwellige CO-Schwingungsbande der Verbindung $(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)\text{Cr}(\text{CO})_3$ liegt bei 1881/cm, während die ionogen gebaute Verbindung $[(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)\text{Mn}(\text{CO})_3]\text{J}$ bei 2034/cm absorbiert⁷⁾.

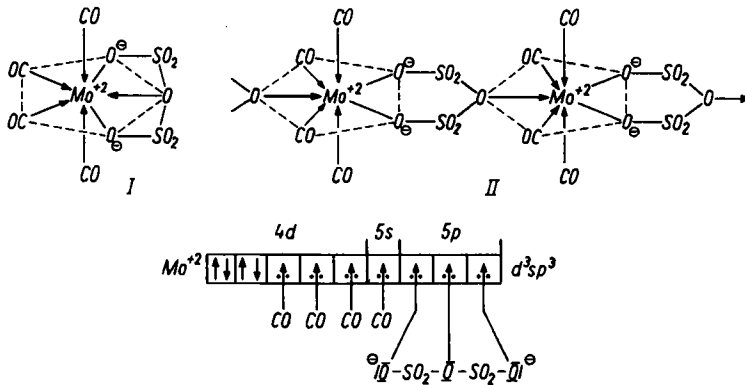
Die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität von $(\text{CO})_4\text{MoO}(\text{SO}_3)_2$ ergab Diamagnetismus⁸⁾.

⁶⁾ Für eine vergleichende Zusammenstellung siehe: R. D. FISCHER, Chem. Ber. 93, 165 [1960], sowie l.c.⁷⁾ S. 2325.

⁷⁾ E. W. ABEL, M. A. BENNETT und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1959, 2323.

⁸⁾ Für die Durchführung dieser Messung bin ich Herrn Prof. STANLEY KIRSCHNER, Wayne State University, Detroit, Michigan, zu Dank verpflichtet.

Ein sowohl mit den gegebenen analytischen und infrarotspektroskopischen Daten als auch mit dem Diamagnetismus und Reaktionsverhalten der Verbindung verträglicher Strukturvorschlag wird durch Formel I veranschaulicht. Während in den bisher beschriebenen Tetracarbonylmolybdän-Verbindungen mit *o*-Phenanthrolin^{9,7)}, *o*-Phenylen-bis-dimethylarsin¹⁰⁾ und einigen anderen stickstoffhaltigen Liganden¹¹⁾ ebenso wie in dem stabilen 1.5-Cyclooctadien-Komplex¹²⁾ und in der nur einzählige Liganden enthaltenden *trans*-[Bis-triphenylphosphin]-Verbindung¹³⁾ Edelgaskonfiguration des nullwertigen Metalles durch Hexakoordination unter Ausbildung einer octaedrischen Konfiguration (d^2sp^3) erreicht wird, muß im $(CO)_4MoO(SO_3)_2$ ein heptakoordinierter Molybdän(II)-Komplex mit d^3sp^3 -Hybridisierung vorliegen, wie dies in dem folgenden Besetzungsschema dargestellt ist.



Die Ausbildung der bisher in der Stereochemie substituierter Metallcarbonyle nicht aufgefundenen Anordnung der Liganden an den Ecken einer nicht oder nur geringfügig verzerrten pentagonalen Bipyramide, wie sie für den somit als Tetracarbonylpyrosulfato-molybdän(II) zu formulierenden Komplex angenommen werden kann, wurde erst kürzlich von R. S. NYHOLM und Mitarbb. im Verlauf ihrer glänzenden Untersuchungen gemischter Arsinkomplexe beobachtet¹⁴⁾. Die Verbindung $(CO)_4MoO(SO_3)_2$ läßt sich demnach den von diesen Autoren beschriebenen Molybdän(II)-Derivaten als strukturanalog an die Seite stellen.

In Ermangelung eines Lösungsmittels, in dem Tetracarbonylpyrosulfato-molybdän(II) unzersetzt löslich ist, konnte keine Molekulargewichtsbestimmung durchgeführt werden^{*)}. Erst die überaus wünschenswert erscheinende röntgenographische Untersuchung der Verbindung wird daher schlüssige Auskunft über deren Molekülgröße

9) W. HIEBER und F. MÜHLBAUER, Z. anorg. allg. Chem. **221**, 337 [1935].

10) H. L. NIGAM und R. S. NYHOLM, Proc. chem. Soc. [London] **1957**, 321.

11) A. LÜTRINGHAUS und W. KULLICK, Tetrahedron Letters [London] **10**, 13 [1958].

12) E. O. FISCHER und W. FRÖHLICH, Chem. Ber. **92**, 2995 [1959].

13) W. HIEBER und J. PETERHANS, Z. Naturforsch. **14b**, 462 [1959].

14) H. L. NIGAM, R. S. NYHOLM und M. H. B. STIDDARD, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1806.

*) Die Verbindung löst sich zwar scheinbar unzersetzt in konz. Schwefelsäure, konnte jedoch nicht aus diesem Lösungsmittel zurückerhalten werden. In Anbetracht der zu erwartenden Ionisierung wurde von einem Versuch, die kryoskopischen Daten einer Schwefelsäurelösung zu bestimmen, Abstand genommen.

liefern können. Angesichts der Nichtflüchtigkeit des Komplexes und unter Berücksichtigung der größeren Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung eines spannungsfreien sechsgliedrigen Chelatringes $\text{Mo}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}$ im Vergleich zu dem in I veranschaulichten Vierringsystem $\text{Mo}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}$, muß die Möglichkeit in Erwägung gezogen werden, daß dem mehrzähligen Liganden $\text{O}^{\ominus}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}^{\ominus}$ brückenbildende Funktion zukommen kann. Der demgemäß als Polymeres $[(\text{CO})_4\text{MoO}(\text{SO}_3)_2]_n$ aufzufassenden Verbindung wäre dann die Struktur II zuzuordnen.

DIE REAKTION ANDERER METALLCARBONYLE MIT SCHWEFELTRIOXYD

Weder beim Durchleiten von SO_3 durch gepulvertes Chromhexacarbonyl noch bei deren versuchter Gasphasenreaktion in einem bis zu 160° erwärmten Glasrohr konnte eine Reaktion erzielt werden. Aus Tetrachlorkohlenstoff, der wegen der in diesem System möglichen höheren Reaktionstemperaturen gewählt wurde, konnte nicht umgesetztes $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in über 90-proz. Ausbeute zurückgewonnen werden. Diese außerordentliche Resistenz einem derart kräftigen Oxydationsmittel gegenüber ist erstaunlich und stellt ein neues Beispiel für die auch sonst öfters anzutreffende Verschiedenheit analoger Verbindungen des Chroms und des Molybdäns dar.

Die Reaktion von Dimangandecacarbonyl mit überschüssigem Schwefeltrioxyd lieferte sowohl in CCl_4 als auch in flüssigem SO_2 anfänglich ölige Niederschläge, die zwar schließlich zur Kristallisation gebracht werden konnten; die Ausführung reproduzierbarer Gesamtanalysen war aber wegen ihrer Unbeständigkeit nicht möglich. Unverzüglich durchgeführte Teilanalysen der auch unter Stickstoff zerfließenden Verbindung schienen mit einer Formulierung $[(\text{CO})_3\text{MnO}(\text{SO}_3)_2]_n$ zwar gut vereinbar, erlaubten jedoch die sichere Zuordnung dieser Struktur nicht. Das Infrarotspektrum (KBr-Preßling) der Verbindung ähnelt dem der oben beschriebenen Molybdänverbindung in jeder Hinsicht, mit Ausnahme der Carbonylfrequenzen: die offenbar einer Symmetrieklasse höherer Ordnung zuzuordnende Manganverbindung zeigt nur eine einzige scharfe und kräftige Schwingungsbande bei $2090/\text{cm}$, deren ungewöhnlich hohe Frequenz auch in diesem Falle zum überwiegenden Anteil durch den bei anderen Metallcarbonylderivaten nicht anzutreffenden, relativ hohen formalen Oxydationszustand des Zentralmetalles hervorgerufen sein dürfte.

Grundsätzlich ähnliches gilt für das feste Produkt, welches bei der schon bei Raumtemperatur offenbar quantitativ verlaufenden Reaktion zwischen SO_3 und Eisenpentacarbonyl (in dampfförmigem Zustande im trockenen Stickstoffstrom gemischt) oder bei deren Reaktion in flüssigem Schwefeldioxyd erhalten wurde. Die Konstitution dieses ebenfalls hygroskopischen Festkörpers dürfte in analoger Weise die eines Tricarbonyls $(\text{CO})_3\text{FeO}(\text{SO}_3)_2$ sein, konnte jedoch auch hier nicht durch einwandfreie analytische Daten zweifelsfrei erwiesen werden, da überschüssig adsorbiertes SO_3 nur sehr schwierig zu entfernen war und die Verbindung unter CO -Verlust rasch zerfällt. Zwei ausgeprägte CO -Schwingungsbanden wurden bei 1980 und $2115/\text{cm}$ beobachtet.

Ein Vergleich der jeweils intensivsten Carbonylfrequenzen der beschriebenen schwefeltrioxydhaltigen Komplexe des Molybdäns ($2050/\text{cm}$), des Mangans ($2090/\text{cm}$) und des Eisens ($2115/\text{cm}$) mit der Schwingungsfrequenz gasförmigen Kohlenmonoxyds ($2143/\text{cm}$) zeigt deren Zunahme in derselben Richtung, in der eine deutliche Stabilitätsabnahme dieser neuartigen Komplexe in Erscheinung tritt.

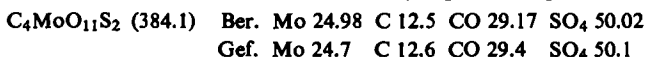
Herrn Dr. REX D. CLOSSON sowie Herrn Professor Dr. RONALD S. NYHOLM, University College London, möchte ich für vielfache Anregungen und wertvolle Diskussionen meinen herzlichen Dank aussprechen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Reaktion von *Molybdänhexacarbonyl* mit *Schwefeltrioxyd* wurde in einem mit Rückflußkühler, Thermometer und Gaseinleitungsrohr versehenen 500-ccm-Dreihalskolben ausgeführt. Der Rückflußkühler war mit Trockeneis beschickt, an seinem Ende war ein mit P_2O_5 gefülltes Trockenrohr angebracht. Zu der magnetisch gerührten Suspension von 8.0 g *Molybdänhexacarbonyl* in etwa 150 ccm flüssigem Schwefeldioxyd, welches über P_2O_5 getrocknet worden war, wurde nun *Schwefeltrioxyd*, das durch Erhitzen von frischem 30-proz. Oleum erhalten und über P_2O_5 gereinigt worden war, in einem Strom von getrocknetem Stickstoff eingeleitet. Ein gelber Niederschlag schied sich in reichlicher Menge innerhalb weniger Minuten ab. Nach Beendigung des Einleitens von SO_3 wurde die gerührte Mischung 3 Stdn. unter Rückfluß (-10°) erwärmt. Nun wurde im Stickstoffstrom eine weitere Einwaage von 5.2 g $Mo(CO)_6$ hinzugefügt (insgesamt wurden so 13.2 g *Molybdänhexacarbonyl* (0.05 Mol) eingesetzt). Nach abermaligem, 6stdg. Kochen dieser Mischung wurde der reichlich angefallene, gelbe Niederschlag durch Filtration durch eine mittelfeine Glasfritte von dem nur schwach gelblichen Filtrat, welches kein überschüssiges SO_3 enthielt, abgetrennt und erschöpfend mit frischem SO_2 gewaschen. Etwa 1 g $Mo(CO)_6$ wurde von dem festen Reaktionsprodukt, nach Entfernung des Schwefeldioxydes und Waschen mit niedrig siedendem Petroläther, durch Sublimation bei $40-50^\circ/0.1$ Torr und aus der Waschflüssigkeit wiedergewonnen. Ausb. 16.0 g (90% d. Th.).

Die gelbe Verbindung war überaus hygroskopisch, jedoch völlig beständig an trockener Luft, unlöslich in trockenem Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff und sehr wenig löslich in flüssigem Schwefeldioxyd. Mit Wasser und Alkoholen reagierte die diamagnetische Substanz stürmisch, während in Tetrahydrofuran, Dioxan, Diäthylenglykol-dimethyläther, Diäthyläther und insbesondere Acetonitril in der Kälte vorwiegend Lösung einzutreten schien; erst beim Erwärmen der Lösungen auf Raumtemperatur trat mehr oder weniger lebhaftere Reaktion ein. In konz. Schwefelsäure war die Verbindung scheinbar unzersetzt löslich, konnte jedoch nicht zurückgewonnen werden.

Die Analyse der Verbindung erforderte besondere Sorgfalt. Die oxydative Zersetzung wurde im geschlossenen Rohr oder in einem mit Rückflußkühler und gekühlter Falle versehenen Kolben mit Brom durchgeführt, um den Verlust flüchtiger Molybdänverbindungen beim Erwärmen zu vermeiden. Die potentiometrische Titration frischer wäßriger Lösungen mit Kalilauge zeigte das Auftreten zweier Maxima; erst nach mehrstündigem Erwärmen der verdünnten, sauren Lösungen war das vermutlich einer sauren Carbonylwasserstoffverbindung zuzuordnende zweite Maximum verschwunden und einwandfreie Bestimmung der Schwefelsäure möglich. Kohlenmonoxyd wurde volumetrisch nach i. Hochvak. erfolgter Zersetzung der Verbindung mit Jod-Pyridin bestimmt (Toepler-Prinzip).



Die Bestimmung der Acidität der wäßrigen Lösung ergab einen Verbrauch von 103.7 ccm 0.1 n KOH/g, entspr. 49.8% SO_4 .

Die Hydrolyse von $(CO)_4MoO(SO_3)_2$: Unter Kühlung (mit Trockeneis) wurden 2.268 g der Verbindung in 50 ccm Wasser gelöst. Nach 2stdg. Aufbewahren der anfänglich klaren Lösung bei Raumtemperatur unter Stickstoff wurde das in langen Prismen abgeschiedene *Molybdänhexacarbonyl* von der sauren Lösung abfiltriert. Das Filtrat wurde mit dem Waschwasser vereinigt und zeigte nach einigen Stunden keinen weiteren Niederschlag. Nun wurden Filtrat und gewaschenes $Mo(CO)_6$ getrennt durch Bromieren zersetzt und das Metall bestimmt:

im Filtrat:	450.7 mg Mo, entspr. 82% vom Ges.-Mo
im Niederschlag:	98.7 mg Mo, entspr. 18% vom Ges.-Mo
total:	549.4 mg Mo = 24.2%

Die Umsetzung von $Mn_2(CO)_{10}$ mit Schwefeltrioxyd wurde sowohl in CCl_4 bei $40-70^\circ$ als auch in siedendem, flüssigem SO_2 durchgeführt. Die erhaltenen Produkte waren in jedem Falle zunächst schmierig, wurden jedoch durch Kühlung und Verrühren mit Petroläther fest. In Wasser waren die etwas klebrigen, gelblichen offensichtlich identischen Produkte beider Reaktionen mit gelber Farbe löslich; erst bei Zusatz einer Base zu den sauren Lösungen trat zunächst der intensive Geruch von $HMn(CO)_5$ auf, gefolgt von der Bildung von $Mn_2(CO)_{10}$ und nichtflüchtigen Zersetzungsprodukten. Die Analyse der überaus hygroskopischen und zersetzlichen Verbindung, welche auch unter Stickstoff Neigung zum Zerfließen zeigte, lieferte streuende Werte.

$(CO)_3MnO(SO_3)_2$ (315.1) Ber. C 11.4 SO_4 61.0 Gef. C 11.5 SO_4 55.6—61.5

Die Reaktion von Eisenpentacarbonyl mit Schwefeltrioxyd erfolgte bei Raumtemperatur; man vermischte $Fe(CO)_5$ und SO_3 unter Verwendung von Stickstoff als Trägergas in dampfförmigem Zustande. Der entstehende gelbliche, flockige Festkörper war ebenfalls außerordentlich hygroskopisch und zersetzte sich sehr schnell bei Raumtemperatur unter Abgabe von CO. Ein Produkt von höherer Dichte, jedoch ebensolcher Empfindlichkeit wurde erhalten, wenn die Umsetzung in flüssigem Schwefeldioxyd durchgeführt wurde.

$(CO)_3FeO(SO_3)_2$ (316.0) Ber. Fe 17.65 SO_4 60.8 CO 26.6

Gef. Fe 18.2—26.4 SO_4 62.0—65.1 CO > 9.2

Infrarotabsorptionen der beschriebenen schwefeltrioxyd-haltigen Metallcarbonylderivate (cm^{-1})

Mo	Mn	Fe
696 m	696 m	700 w
758 w		
848 sh		
853 m	853 m	853 m
860 sh	860 sh	
865 sh		
877 sh		
882 s	882 s	
886 s	886 s	886 m
890 sh	890 sh	
1028 m	1028 m	1028 m
1053 s	1053 s	1053 s
1078 m	1078 m	1078 s
1174 sh	1174 sh	1165 ss, breit
1207 sh	1207 sh	
1232 s	1232 s	1235 sh
1450 w	1450 w	1450 w
1490 w	1490 w	1490 w
1605 w	1620 w	1610 w
		1630 w
1955 ss *)		
1975 sh		1980 m
1995 sh		2000 sh
2020 s		
2050 ss		
2100 m	2090 ss	2115 ss
		2160 sh
2880 m	2900 m	2900 sh
3330 m	3370 m	3360 ss

w = schwach; m = mittel; s = stark; ss = sehr stark; sh = Schulter.

*) Die CO-Frequenzen gemischter, heptakoordinierter Mo(II)-Derivate seien zum Vergleich angeführt¹⁴⁾ (D = *o*-Phenylen-bis-dimethylarsin).

$MoD(CO)_3J_2$ 2053, 1982, 1925/cm
 $[MoD_2(CO)_2]_2JJ$ 1960, 1888/cm