

WALTER STROHMEIER und GERHARD SCHÖNAUER

Photochemische Darstellung von Pentacarbonylacetonitril-wolfram und Tetracarbonyldiacetonitril-molybdän und -wolfram

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 13. Dezember 1960)

Durch UV-Bestrahlung einer Lösung von $W(CO)_6$ und Acetonitril in Benzol erhält man unter Abspaltung von CO $W(CO)_5NCCH_3$ und $W(CO)_4(NCCH_3)_2$. Ähnlich wird aus $Mo(CO)_6$ das unbeständige $Mo(CO)_4(NCCH_3)_2$ gewonnen.

Im Zuge unserer Untersuchungen zur photochemischen Darstellung von Derivaten der Metallhexacarbonyle konnten wir auch Pentacarbonylchrom-acetonitril und -benzonitril erhalten¹⁾. Es wurde nun versucht, ob mit dieser Methode auch Acetonitrilderivate von $Mo(CO)_6$ und $W(CO)_6$ zugänglich sind. Bei der UV-Bestrahlung von $W(CO)_6$, gelöst in Benzol, dem etwas Acetonitril zugesetzt war, entstand die Mono-Verbindung $W(CO)_5NCCH_3$ nur in sehr geringer Ausbeute. Als Hauptprodukt wurde die Di-Verbindung $W(CO)_4(NCCH_3)_2$ erhalten. Die Verhältnisse liegen hier in bezug auf die Ausbeute an der Mono-Verbindung noch viel ungünstiger als bei der photochemischen Darstellung von $W(CO)_5$ -Pyridin, bei welcher das Verhältnis von Mono- zu Di-Verbindung gleich 2 zu 1 war²⁾. Bei den bisherigen Ansätzen zur photochemischen Darstellung von Derivaten der Metallhexacarbonyle wurde das photochemisch abgespaltene CO durch einen N_2 -Strom laufend aus der Reaktionskuvette entfernt³⁾. Versuche zum Reaktionsmechanismus der photochemischen Bildung von Verbindungen des Typs $M(CO)_4D_2$ ($D =$ Elektronendonator), welche demnächst in einer ausführlichen Veröffentlichung mitgeteilt werden sollen, ergaben, daß die Di-Verbindungen $Mo(CO)_4D_2$ und $W(CO)_4D_2$ in einer *Dunkelreaktion* oberhalb der Raumtemperatur in meßbarer Geschwindigkeit mit gelöstem Kohlenmonoxyd $(CO)_{solv}$ nach (1) zu der entsprechenden Mono-Verbindung zurück reagieren. Man



kann somit die Ausbeute an Mono-Verbindung wesentlich erhöhen, wenn man während der photochemischen Abspaltung von CO aus $W(CO)_6$ und $Mo(CO)_6$ einen langsamen CO-Strom durch die Reaktionskuvette leitet, damit die Reaktionslösung jederzeit an CO gesättigt ist. Durch diese zunächst paradox erscheinende Arbeitsweise gelingt es tatsächlich, bei 60° die Verbindung $W(CO)_5NCCH_3$ in 56-proz. Ausbeute zu erhalten, während beim Durchleiten eines N_2 -Stromes bei Raumtemperatur die Ausbeute bei 4% lag. Wegen der geringen Konzentration des im Benzol gelösten CO darf der Donator D nicht im Überschuß vorhanden sein. Leitet man den CO-Strom bei 40° während der Bestrahlung durch die Kuvette, so sinkt die Ausbeute

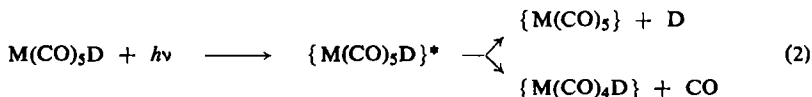
¹⁾ W. STROHMEIER und KL. GERLACH, Z. Naturforsch. **15b**, 622 [1960].

²⁾ W. STROHMEIER, KL. GERLACH und G. MATTHIAS, Z. Naturforsch. **15b**, 621 [1960].

³⁾ W. STROHMEIER und KL. GERLACH, Chem. Ber. **94**, 398 [1961].

an der Mono-Verbindung auf 29% ab. Die Rückreaktion nach (1) verläuft nun langsamer.

Genauere Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus zeigten, daß die primär gebildete Mono-Verbindung photochemisch nach (2) weiter gespalten wird.



Ist nun die Reaktionslösung an $(\text{CO})_{\text{solv}}$ gesättigt, und die Konzentration an Donator D sehr klein, so rekombiniert in einer Dunkelreaktion (3) das gebildete Intermediär-



produkt $\{\text{M}(\text{CO})_4\text{D}\}$ bevorzugt mit dem $(\text{CO})_{\text{solv}}$ zur Mono-Verbindung $\text{M}(\text{CO})_5\text{D}$. Dadurch wird die Bildung der Di-Verbindung nach (4) zurückgedrängt und die



präparative Ausbeute an der Mono-Verbindung erhöht. Man hat es somit durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen in der Hand, die photochemische Reaktion in Richtung auf die Bildung der Mono- oder Di-Verbindung zu lenken. So erhält man $\text{W}(\text{CO})_4(\text{NCCH}_3)_2$ nach der üblichen Methode durch Bestrahlung von $\text{W}(\text{CO})_6$, gelöst in Acetonitril. Durch den großen Überschuß des Donators Acetonitril und durch die Entfernung des abgespaltenen CO wird jetzt Reaktion (3) völlig zurückgedrängt, und es bildet sich praktisch nur die Di-Verbindung nach (4).

Ganz analog bildet sich $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NCCH}_3)_2$ in guter Ausbeute bei der Bestrahlung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$, gelöst in Acetonitril. Die Empfindlichkeit dieser unbeständigen Verbindung und ihre Unlöslichkeit in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln bereitet bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung jedoch Schwierigkeiten. Man macht daher von der Unlöslichkeit der Verbindung in Heptan Gebrauch und bestrahlt eine Suspension von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in Heptan, dem etwas Acetonitril beigegeben ist. Während der photochemischen Reaktion geht das noch ungelöste $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in Lösung, während die gebildete Verbindung $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NCCH}_3)_2$ analysenrein ausfällt. Da bei dieser Arbeitsweise der Donator nur in geringem Überschuß vorhanden ist, laufen Reaktion (3) und (4) nebeneinander ab. Wegen der Unlöslichkeit von $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NCCH}_3)_2$ in Heptan wird jedoch die gebildete Di-Verbindung laufend aus der Reaktionsmischung ausgefällt, so daß die Rückbildung der Mono-Verbindung nach (1) nicht mehr stattfinden kann. Das Verfahren, durch geeignete Wahl des Lösungsmittels die Bildung der Di-Verbindung durch Ausfällen während der photochemischen Reaktion zu erzwingen, hatte sich schon früher bewährt, als $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{Piperidin})_2$ in Cyclohexan bei 10° dargestellt wurde⁴⁾.

Das unbeständige $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NCCH}_3)_2$ wird bereits von Aceton oder Methanol unter Bildung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ langsam zersetzt. Wahrscheinlich tauscht der schwache Donator Acetonitril gegen den im Überschuß vorhandenen schwachen Donator Aceton bzw. Methanol aus, und das entstandene Aceton- bzw. Methanolderivat zersetzt sich unter Disproportionierung zu $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

4) W. STROHMEIER, KL. GERLACH und D. VON HOBE, Chem. Ber. 94, 164 [1961].

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

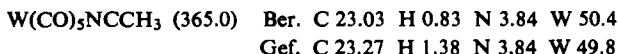
Die benützte apparative Anordnung kann einer früheren Arbeit entnommen werden³⁾.

Pentacarbonylacetonitril-wolfram: 353 mg $W(CO)_6$ (1.0 mMol) und 444 mg *Acetonitril* (10.8 mMole) in 25 ccm Benzol wurden bis zur Abspaltung von 0.74 mMolen CO (60 Min.) bestrahlt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Vakuum-Rotationsverdampfer bei 30° Badtemperatur abgezogen und der gelbe Rückstand i. Hochvak. sublimiert. Zunächst sublimierte zwischen 35 und 50° Badtemperatur nicht umgesetztes $W(CO)_6$ ab. Nach dem Entfernen des Hexacarbonyls vom Sublimationsfinger sublimierte bei 80° im Laufe von 2 Stdn. das gelbe $W(CO)_5NCCH_3$ an den Kühlfinger. Ausb. 16 mg = 4.4%. Aus dem braunen Sublimationsrückstand kann nach Lösen desselben in Aceton mit Wasser die Di-Verbindung ausgefällt werden.

Durch die folgende Variante des Verfahrens erhält man wesentlich bessere Ausbeuten an der Mono-Verbindung:

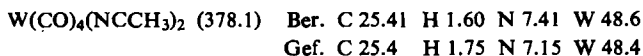
a) 184 mg $W(CO)_6$ (0.52 mMole) und 62 mg *Acetonitril* (1.5 mMole) in 25 ccm Benzol wurden bei 40° unter Durchleiten von Kohlenmonoxyd 30 Min. bestrahlt. Anschließend wurde noch 15 Min. CO durch die Reaktionslösung geleitet und die Reaktionslösung dann wie im vorhergehenden Versuch aufgearbeitet. Ausbeute an sublimiertem $W(CO)_5NCCH_3$ 56 mg = 29.5%, bezogen auf die Einwaage an $W(CO)_6$.

b) Hielt man die Temperatur der Reaktionslösung auf 60°, so wurden 106 mg (56%, bezogen auf die Einwaage an $W(CO)_6$) sublimiertes Produkt erhalten.



Die gelbe, in trockenem Zustand an der Luft beständige Verbindung schmilzt auf der Kofler-Bank bei 85° und sublimiert i. Hochvak. bei 80–83°. Sie ist leicht löslich in Acetonitril, Methanol, Äther, Toluol und Benzol, schwerlöslich in Heptan und unlöslich in Wasser. Beim Verdunsten der äther. Lösung (unter N_2) erhält man feine, lange Nadeln. Die gelben Lösungen werden an der Luft unter Zersetzung blaugrün. Salpetersäure löst unter Zersetzung.

Tetracarbonyldiacetonitril-wolfram: 353 mg $W(CO)_6$ (1.0 mMol), gelöst in 25 ccm *Acetonitril*, wurden bis zur Abspaltung von 1.97 mMolen CO bestrahlt und das Lösungsmittel anschließend am Vakuum-Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 40° abgezogen. Um evtl. noch vorhandenes Mono-Substitutionsprodukt zu entfernen, wurde der Rückstand mit 2 ccm Toluol durchgerührt, die Suspension über eine Nutsche filtriert, die ungelöste Substanz trockengesaugt und dann in 3 ccm Aceton aufgenommen. Diese Acetonlösung wurde in 15 ccm Wasser filtriert, wobei $W(CO)_4(NCCH_3)_2$ als gelber, flockiger Niederschlag ausfiel. Nach dem Abfiltrieren konnte die Verbindung i. Vak. bei Raumtemperatur getrocknet werden. Alle Operationen werden zweckmäßigerweise unter einer N_2 -Schutzgasatmosphäre durchgeführt, da die Lösungen sauerstoffempfindlich sind. Ausb. 230 mg (61% d. Th.).



Die gelbe Substanz, welche im trockenen Zustand unter N_2 beständig ist, wird an der Luft nach einigen Tagen hellgrün. Sie ist gut löslich in Acetonitril und Aceton, weniger gut löslich

in Methanol, schwerlöslich in Toluol, Benzol und Äther und unlöslich in Heptan und Wasser. Die Lösungen färben sich an der Luft grünblau. Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt und wird bei 100° auf der Kofler-Bank schwarz. Salpetersäure löst unter Zersetzung.

Tetracarbonyldiacetonitril-molybdän: 136 mg $Mo(CO)_6$ (0.51 mMole) und 368 mg *Acetonitril* (8 mMole) in 25 ccm Heptan wurden unter Durchleiten eines N_2 -Stromes bis zur Abspaltung von 0.77 mMolen CO bestrahlt. Das ausgefallene $Mo(CO)_4(NCCH_3)_2$ wurde unter reinstem Stickstoff abfiltriert, bei Raumtemperatur und 5 Torr getrocknet und unter Stickstoff in Ampullen abgefüllt. Ausb. 66 mg (59%, bezogen auf abgespaltenes CO).

$Mo(CO)_4(NCCH_3)_2$ (296.1) Ber. C 33.1 H 2.09 N 9.66 Mo 33.1
Gef. C 32.9 H 2.37 N 9.72 Mo 33.2

Die hellgelbe Verbindung ist unter N_2 tagelang haltbar, an der Luft wird sie jedoch schon nach einer halben Stunde dunkel. Sie zersetzt sich i. Hochvak. nach einiger Zeit zu einer graubraunen Substanz mit völlig anderen Eigenschaften. Das Umwandlungsprodukt konnte noch nicht charakterisiert werden. Wahrscheinlich spaltet sich dabei unter Disproportionierung Acetonitril ab.

Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt und zersetzt sich auf der Kofler-Bank bei etwa 90°. Sie ist unlöslich in aliphat. Kohlenwasserstoffen und schwerlöslich unter Braunfärbung in Benzol und Toluol. Die Farbänderung deutet auf eine Reaktion dieser Lösungsmittel mit der Substanz hin. Die Verbindung löst sich gut in Methanol und Aceton, wobei jedoch nach kurzer Zeit eine Reaktion erfolgt, denn nach einigen Stunden kann aus derartigen Lösungen $Mo(CO)_6$ isoliert werden. Relativ gut haltbar ist die Verbindung unter Wasser, in dem sie unlöslich ist.

HUBERT SCHMIDBAUR und MAX SCHMIDT

Über Germano-siloxane, II¹⁾

Spaltung der Si-O-Ge-Bindung durch Aluminiumchlorid

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 30. November 1960)

Aluminiumchlorid spaltet die Si—O—Ge-Bindung im Hexamethylgermano-siloxan ausschließlich zwischen Germanium und Sauerstoff: Trimethylchlorgerman und Trimethylsiloxaluminiumdichlorid sind die alleinigen Reaktionsprodukte. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

Wasserfreies Aluminiumchlorid ist bereits unter milden Bedingungen in der Lage, Alkylsiloxane in Alkylchlorosilane und Alkylsiloxaluminiumchloride aufzuspalten²⁻⁴⁾. Auch Alkylgermoxane werden durch $AlCl_3$ rasch angegriffen⁵⁾. Die zitierten Arbeiten

¹⁾ I. Mitteil.: H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, Chem. Ber. **94**, 1138 [1961].

²⁾ J. F. HYDE, Amer. Pat. 2645654, C. A. **48**, 7050 [1954]; Engl. Pat. 685183, C. A. **48**, 2761 [1954].

³⁾ N. F. ORLOV, Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R. **114**, 1033 [1957]; C. A. **52**, 2742 [1958].

⁴⁾ A. H. COWLEY, F. FAIRBROTHER und N. SCOTT, J. chem. Soc. [London] **1959**, 717.

⁵⁾ M. SCHMIDT und I. RUIDISCH, unveröffentlicht.