

trans-3-tert.-Butyl-cyclohexanol: Schmp. 62.5–63° (WINSTEIN und HOLNESS²⁾ 48°), feine, rasch kristallisierende Nadelchen (aus Petroläther Sdp. 50–70°).

Phenylurethan: *cis*- Schmp. 72.0–72.5° (aus Petroläther Sdp. 30–50°); *trans*- Schmp. 98.5–99.0° (aus Petroläther Sdp. 50–70°).

$C_{17}H_{25}NO_2$ (274.4) Ber. N 5.11 Gef. N *cis*- 5.26; *trans*- 5.42

3.5-Dinitrobenzooat: *cis*- Schmp. 144.5–145.0°, *trans*- Schmp. 98.0–98.5° (beide aus Äthanol).

$C_{17}H_{22}N_2O_6$ (350.4) Ber. N 7.99 Gef. N *cis*- 7.92; *trans*- 8.10

Saures Phthalat: *trans*- Schmp. 154.0–154.5° (in Übereinstimmung mit WINSTEIN und HOLNESS²⁾).

p-Toluolsulfonat: *cis*- Schmp. 58.5–59.5° (in Übereinstimmung mit WINSTEIN und HOLNESS²⁾) (aus Petroläther Sdp. 30–50°); *trans*- Schmp. 45.0–46.0° (aus Petroläther Sdp. 30–50°) (WINSTEIN und HOLNESS²⁾ Schmp. 33.0–35.0°).

WALTER STROHMEIER und DIETER VON HOBE

Reaktionsmechanismus und Quantenausbeute bei der photochemischen Darstellung von Di-Substitutionsprodukten der Metallhexacarbonyle

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 20. Januar 1961)

Untersucht wurde der Reaktionsmechanismus bei der photochemischen Darstellung von Di-Substitutionsprodukten der Metallhexacarbonyle aus $M(CO)_6$ bzw. $M(CO)_5D$. Der primäre photochemische Akt besteht in der Dissoziation der angeregten Molekel $\{M(CO)_6\}^*$ bzw. $\{M(CO)_5D\}^*$ in CO und $\{M(CO)_5\}$ bzw. $\{M(CO)_4D\}$. In die Elektronenlücke des intermediär entstehenden Dissoziationsproduktes $\{M(CO)_5\}$ bzw. $\{M(CO)_4D\}$ lagert sich in einer Dunkelreaktion je nach den Reaktionsbedingungen entweder der im Überschuß vorhandene Elektronendonator D ein, oder das intermediäre Produkt rekombiniert wieder mit CO zur Ausgangssubstanz zurück. — Die Kenntnis der Reaktionsmechanismen, welche diskutiert werden, ermöglichen es, die photochemische Reaktion gezielt auf die Bildung der Mono- oder Di-Substitutionsprodukte zu lenken. — Die Quantenausbeuten der photochemischen Reaktion wurden untersucht und der Einfluß des Zentralatoms in $M(CO)_6$ auf den Reaktionsablauf festgestellt.

Bestrahlt man die Lösung eines Metallhexacarbonyls $M(CO)_6$ in Gegenwart eines Elektronendonators D mit dem UV-Licht eines Quecksilberhochdruckbrenners, so entsteht nach (1) zunächst das Mono-Substitutionsprodukt $M(CO)_5D$. Mit dieser präparativen Methode können Derivate der Hexacarbonyle dargestellt werden, bei welchen D eine aliphatische oder aromatische Stickstoffbase, ein Nitril oder ein Äther ist¹⁾.



1) a) W. STROHMEIER und KL. GERLACH, Z. Naturforsch. **15b**, 413 [1960]; b) Chem. Ber. **93**, 2087 [1960]; c) W. STROHMEIER, KL. GERLACH und G. MATTHIAS, Z. Naturforsch. **15b**, 621 [1960]; d) W. STROHMEIER, KL. GERLACH und D. VON HOBE, Chem. Ber. **94**, 164 [1961]; e) W. STROHMEIER, G. MATTHIAS und D. VON HOBE, Z. Naturforsch. **15b**, 813 [1960].

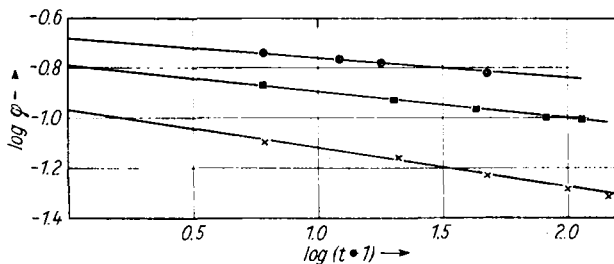
Die bisherigen Versuche zeigten zwar, daß die photochemische Methode generell anwendbar ist, daß jedoch für die Darstellung analysenreiner Produkte von Fall zu Fall verschiedene Faktoren wie z. B. Wahl des Lösungsmittels, Konzentration des Donators und Reaktionstemperatur von Bedeutung sein können. Daraus ergibt sich, daß mehrere Reaktionen gleichzeitig ablaufen oder unter bestimmten Bedingungen ablaufen können. Wir haben deshalb den Reaktionsmechanismus bei der photochemischen Darstellung von Derivaten der Metallhexacarbonyle näher untersucht.

Diese Versuche ergaben zunächst für den photochemischen Primärakt bei der Bestrahlung von $M(CO)_6$ eine CO-Abspaltung. Das dabei entstehende intermediäre Produkt $\{M(CO)_5\}$ lagert dann in sein leeres Elektronenorbital das Elektronenpaar des im Überschuß vorhandenen Donators D ein²⁾. Für monochromatisches Licht der Wellenlänge $\lambda = 3660 \text{ \AA}$ ist die Quantenausbeute φ dieses photochemischen Primäraktes eins³⁾. Weiterhin wurde die Beobachtung gemacht, daß die photochemische Reaktion über die Stufe der Pentacarbonylmetallverbindungen hinausgeht, wobei die Tetracarbonylmetallverbindungen $M(CO)_4D_2$ gebildet werden. Diese Tendenz ist besonders beim $Mo(CO)_6$ ausgeprägt. Man erhält in diesen Fällen bei normalen Versuchsbedingungen immer die Tetracarbonylmetallverbindung in großem Überschuß^{1d)} Um dieses Verhalten erklären zu können, wurden von uns zunächst die Quantenausbeuten bei der photochemischen Darstellung von $M(CO)_4D_2$ aus den entsprechenden Verbindungen $M(CO)_5D$ festgestellt.

Bei der Bestimmung der Quantenausbeute φ für die photochemische Reaktion (2) mußte, wie in einer früheren Arbeit, die Quantenausbeute auf die Zeit $t = 0$ extrapoliert werden³⁾, da das gebildete Produkt $M(CO)_4D_2$ ebenfalls photochemisch weiterreagiert. Als Maß für die Bildung der Di-Verbindung $M(CO)_4D_2$ konnte wieder



das zur Zeit t abgespaltene Kohlenmonoxyd genommen werden. Dabei zeigte sich, wie der Abbild. zu entnehmen ist, daß für die Reaktion (2) die Quantenausbeute wesent-



Extrapolation der Quantenausbeute φ auf die Zeit $t = 0$ für die Systeme: 0.25 mMol $M(CO)_5Py$ + 3 ccm Pyridin + 22 ccm Benzol bei der Wellenlänge 3660 \AA . ● $Cr(CO)_5Py$; ■ $Mo(CO)_5Py$; × $W(CO)_5Py$

²⁾ W. STROHMEIER und KL. GERLACH, Chem. Ber. 94, 398 [1961].

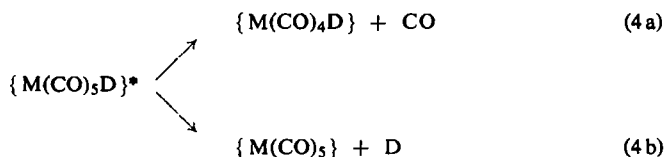
³⁾ W. STROHMEIER und D. v. HOBE, Chem. Ber. 94, 761 [1961].

lich unter eins liegt. Im System: $M(\text{CO})_5\text{Py}$ (0.25 mMol) plus 3 ccm Pyridin (Py) plus 22 ccm Benzol ist $\varphi = 0.21 \pm 0.03$ für $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Py}$, 0.16 ± 0.03 für $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Py}$ und 0.11 ± 0.03 für $\text{W}(\text{CO})_5\text{Py}$.

Dem photochemischen Primärakt bei der Bildung von $M(\text{CO})_4\text{D}_2$ aus $M(\text{CO})_5\text{D}$ und dem Donator D geht die Absorption eines Lichtquants voraus, wodurch die angeregte Molekel $\{M(\text{CO})_5\text{D}\}^*$ entsteht (Schema 3). Diese, durch Licht geeigneter



Wellenlänge, angeregte Molekel kann nun nach den Reaktionen (4a) und (4b) zer-



fallen. Dabei ist sofort ersichtlich, daß zunächst nur das intermediäre Produkt $\{M(\text{CO})_4\text{D}\}$ nach (5) die Di-Substitutionsverbindung geben kann, während das nach (4b) gebildete Produkt $\{M(\text{CO})_5\}$ mit dem im Überschuß anwesenden Donator D in einer Dunkelreaktion nach (6) zur Mono-Verbindung zurückreagiert. Findet nun



Reaktion (4a) und (4b) gleichzeitig statt, so kann die Quantenausbeute auch zur Zeit



$t = 0$ nicht eins sein, da Reaktion (4b) zwar Lichtquanten verbraucht, aber in der Folgereaktion (6) keine Di-Verbindung bildet.

Die Reaktionen (5) und (6) sind natürlich nicht die einzigen Folgereaktionen, welche die nach (4a) und (4b) gebildeten photochemischen Primärprodukte eingehen können.

DISKUSSION DER REAKTIONSMEECHANISMEN

Der Mechanismus der photochemischen Bildung von $M(\text{CO})_5\text{D}$ nach Schema (1) wurde bereits mitgeteilt²⁾. Daß die Bildung von $M(\text{CO})_4\text{D}_2$ nach Schema (2) bei *Raumtemperatur* eine photochemische Reaktion ist, ergibt sich aus Versuch 2 (s. Versuchsteil), da die Reaktion im Dunkeln bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen nicht stattfindet. Da andererseits die Di-Verbindungen $M(\text{CO})_4\text{D}_2$ photochemisch aus den Mono-Verbindungen, wie Versuch 1 zeigt, erhalten werden, muß die photochemisch angeregte Molekel $\{M(\text{CO})_5\text{D}\}^*$ nach (4a) in das intermediäre Produkt $\{M(\text{CO})_4\text{D}\}$ dissoziieren, welches dann nach (5) den Donator in sein leeres Orbital unter Bildung von $M(\text{CO})_4\text{D}_2$ einlagert.

Die photochemisch angeregte Molekel $\{M(\text{CO})_5\text{D}\}^*$ kann aber auch nach (4b) unter Bildung des intermediären Produktes $\{M(\text{CO})_5\}$ dissoziieren. Dies wird nicht nur durch die Quantenausbeute, welche kleiner als eins ist, wahrscheinlich gemacht, sondern konnte in Versuch 3a auch direkt bewiesen werden. Bestrahlt man eine Lösung der Monoverbindung $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Py}$ in Cyclohexan bei Abwesenheit eines Donators mit monochromatischem Licht der Wellenlänge $\lambda = 4360 \text{ \AA}$ und leitet gleichzeitig

durch die Küvette einen CO-Strom, so rekombiniert das nach (4b) gebildete Produkt $\{M(CO)_5\}$ nach (7) mit dem CO unter Bildung des Hexacarbonyls $M(CO)_6$. Unter den

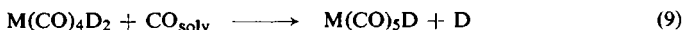


in Versuch 3a gegebenen Versuchsbedingungen wurden 56% $M(CO)_6$ gebildet. In dem entsprechenden Versuch 3b im diffusen Tageslicht wurden nur 7% der Einwaage umgesetzt. Die Bestrahlung erfolgte mit der Wellenlänge $\lambda = 4360 \text{ \AA}$, da die Verbindungen $M(CO)_5D$ in diesem Gebiete stark absorbieren⁴⁾, während die Absorption der Hexacarbonyle $M(CO)_6$ erst unterhalb von $\lambda = 3800 \text{ \AA}$ merklich wird. Bestrahlt man die Mono-Verbindung $M(CO)_5D$ in Anwesenheit eines Donators, so zerfällt die angeregte Molekel $\{M(CO)_5D\}^*$ ebenfalls zu einem gewissen Prozentsatz nach (4b), nur rekombiniert jetzt das intermediäre Produkt $\{M(CO)_5\}$ wegen des Überschusses an Donator bevorzugt nach (6) unter Rückbildung der Mono-Verbindung. Der Beweis für die Existenz von $\{M(CO)_5\}$ und für Reaktion (6) wurde schon früher erbracht²⁾.

Normalerweise wird bei der präparativen, photochemischen Darstellung der Di-Verbindungen mit einem großen Überschuß an Donator gearbeitet. Wegen der geringen Löslichkeit des CO in organischen Lösungsmitteln sollten somit die Reaktionen (7) und (8) nicht ins Gewicht fallen. Es müßte sich also bei der Bestrahlung einer Lösung von $M(CO)_6$, welcher ein Donator zugesetzt ist, laufend die Di-Verbindung bilden, da die zunächst gebildete Mono-Verbindung sofort nach (4a) und (4b) photochemisch weiterreagiert. Experimentell wurde aber gefunden, daß bei der photochemischen Darstellung der Derivate des Chromhexacarbonyls bis zu einer CO-Abspaltung von 1 mMol CO pro mMol $Cr(CO)_6$ in der Reaktionslösung fast nur die Mono-Verbindung vorhanden ist. Es müssen in diesen Fällen also mit meßbarer Geschwindigkeit Folgereaktionen ablaufen, welche entweder das intermediäre Produkt $\{M(CO)_4D\}$ in dem Maße, in welchem es gebildet wird, wieder in die Mono-Verbindung zurück-



verwandeln (Reaktion 8), oder die gebildete Di-Verbindung wird nach Reaktion (9) wieder in die Mono-Verbindung zurückverwandelt. Ist für die Rückbildung der Mono-



Verbindung Reaktion (9) die bestimmende Reaktion, so müßte man die Di-Verbindung auch zu Anfang der Reaktion erhalten, wenn man sie in dem Maße, in dem sie gebildet wird, aus der Reaktionslösung entfernt. Da die Di-Verbindungen $M(CO)_4D_2$ in Cyclohexan oder Heptan praktisch unlöslich sind, gelingt dies durch den Kunstgriff, indem man eine Lösung von $Cr(CO)_6$ in Cyclohexan, dem etwas Donator zugegeben ist, bestrahlt. Die sich mit Beginn der Bestrahlung bildende Di-Verbindung fällt sofort aus und die primär gebildete Mono-Verbindung wird laufend photochemisch in die Di-Verbindung umgewandelt, da die Rückreaktion (9) nur mit der gelösten Di-Verbindung stattfindet. Auf diese Weise wurde z. B. $Cr(CO)_4(\text{Piperidin})_2$ dargestellt^{1d)}. Diese Methode der Ausfällung der Di-Verbindung ist gleichzeitig der Beweis, daß Reaktion (9) für die Rückbildung der Mono-Verbindung verantwortlich ist, da bei einer eventuellen Rückbildung der Mono-Verbindung aus dem intermedi-

⁴⁾ W. STROHMEIER und K.L. GERLACH, Z. physik. Chem. [N. F.] 27, 439 [1961].

ären Produkt $\{M(CO)_4D\}$ nach (8) die Di-Verbindung gar nicht gebildet wird. Dies schließt natürlich nicht aus, daß Reaktion (8) in einem untergeordneten Maße trotzdem stattfindet. Der direkte Beweis für Reaktion (9) wurde in Versuch 4a und 4b erbracht, indem bei Raumtemperatur durch eine Lösung von $Cr(CO)_4Py_2$ ein CO-Strom hindurchgeleitet wurde. Bei Anwesenheit eines Donators war die Ausbeute 29% und stieg bei Abwesenheit des Donators Pyridin auf 89% an.

Die Rückreaktion findet bei den Verbindungen $Cr(CO)_4D_2$ somit auch bei Anwesenheit des Donators D statt. Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei $Mo(CO)_4D_2$. Präparativ wurde schon die Erfahrung gesammelt, daß beim Bestrahlen einer Lösung von $Mo(CO)_6$ in Benzol oder Tetrahydrofuran, welcher ein Überschuß des Donators zugegeben war, in der Lösung photochemisch sofort neben der Mono-Verbindung auch die Di-Verbindung gebildet wurde. War pro mMol $Mo(CO)_6$ ein mMol CO abgespalten, so konnte aus der Reaktionslösung die Di-Verbindung stets in großem Überschuß isoliert werden^{1b, 1d}. Daraus ging hervor, daß die gelösten Verbindungen $Mo(CO)_4D_2$ mit CO_{solv} bei Anwesenheit des Donators nicht oder nur äußerst langsam nach (9) zur Mono-Verbindung zurückreagierten. Zum Beweis dieser Annahme wurde Versuch 5a und 5b ausgeführt. Bei Abwesenheit des Donators reagiert auch $Mo(CO)_4Py_2$ analog wie $Cr(CO)_4Py_2$ in einer Dunkelreaktion nach (9) zur Mono-Verbindung $Mo(CO)_5Py$ zurück. Allerdings ist bei vergleichbaren Bedingungen die Ausbeute von 60% geringer als bei $Cr(CO)_4Py_2$ (89%). Der wesentliche Unterschied zur Chromverbindung tritt jedoch bei Anwesenheit des Donators auf, da die Molybdänverbindung nun keine Mono-Verbindung nach (9) mehr zurückbildet.

Die photochemische Umwandlung von $Cr(CO)_6$ und $Mo(CO)_6$ bzw. deren Mono-Verbindungen erfolgt somit nach den allgemeinen Reaktionsgleichungen (1) bis (8). Erst bei der Reaktion (9) tritt eine spezifische, dirigierende Wirkung des Zentralatoms M auf, indem Chrom als Zentralatom die Reaktion (9) begünstigt, während Molybdän diese Reaktion inhibiert. Wolfram als Zentralatom schließt sich in seiner dirigierenden Wirkung in Bezug auf Reaktion (9), wie Versuch 6 zeigt, dem Chrom an, da $W(CO)_4Py_2$ mit CO in Gegenwart von Pyridin zur Mono-Verbindung zurückreagiert. Die bisherigen, präparativen Ansätze zur Darstellung von $W(CO)_5D$, welche von $W(CO)_6$ ausgingen, zeigten jedoch, daß Wolfram als dirigierendes Zentralatom eine Mittelstellung zwischen Chrom und Molybdän einnimmt. So ist nach der Abspaltung von einem Äquivalent CO das Verhältnis von Mono- zu Di-Verbindung bei Wolfram größer als eins und bei Molybdän kleiner als eins^{1c, 1d}.

Die Kenntnis der verschiedenen Reaktionsmechanismen bei der photochemischen Darstellung von Derivaten der Metallhexacarbonyle gestattet es nun, die photochemische Reaktion gezielt auf die Bildung der Mono- oder Di-Verbindung zu lenken. Bei $Cr(CO)_6$, gelöst in Benzol oder Tetrahydrofuran, dem der Donator im Überschuß beigegeben ist, erhält man die Mono-Verbindung in guter Ausbeute, wenn die Bestrahlung bis zur Abspaltung von 100% CO durchgeführt wird (Mengenverhältnisse etwa: 1 mMol $Cr(CO)_6$ zu 10 mMol Donator in 20 ccm Lösungsmittel). Will man die Di-Verbindung erhalten, so bestrahlt man eine Suspension von $Cr(CO)_6$ in Heptan oder Cyclohexan unter Zugabe eines Überschusses an Donator bis zur Abspaltung von 200% CO (Mengenverhältnis etwa: 1 mMol $Cr(CO)_6$ zu 20 mMol Donator in

20 ccm Lösungsmittel). In dem Maße, in welchem die gebildete Di-Verbindung ausfällt, geht dabei das in Heptan oder Cyclohexan mäßig lösliche $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Lösung.

Bei der photochemischen Darstellung der Di-Verbindungen $\text{M}(\text{CO})_4\text{D}_2$ des Wolframs und Molybdäns bestrahlt man die Lösung der entsprechenden Hexacarbonyl in Benzol oder Tetrahydrofuran bei Anwesenheit des Donators bis zur Abspaltung von 200% CO. Die Mengenverhältnisse können analog wie bei der Darstellung von $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{D}_2$ genommen werden. Es hat sich jedoch in manchen Fällen als vorteilhaft erwiesen, auch die Di-Verbindungen des Molybdäns und Wolframs in Cyclohexan als Lösungsmittel bei einem nur geringen Überschuß des Donators photochemisch darzustellen, da in diesen Fällen die Di-Verbindungen schon während der Umsetzung in meist analysenreiner Form ausfallen⁵⁾.

Will man photochemisch die Mono-Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{D}$ und $\text{W}(\text{CO})_5\text{D}$ in guten Ausbeuten erhalten, so muß man die Rückbildung der Mono-Verbindung aus der Di-Verbindung nach Reaktion (9) begünstigen. Zu diesem Zwecke wählt man zunächst die mMol-Menge des zugesetzten Donators nur etwa doppelt so groß wie die des Hexacarbonyls. Dadurch wird die Bildung der Di-Verbindung nach Reaktion (5) zurückgedrängt, weil das intermediär gebildete Produkt $\{\text{M}(\text{CO})_4\text{D}\}$ dann im statistischen Mittel weniger Donatormoleküle in seiner nächsten Umgebung vorfindet, mit denen es nach (5) zur Di-Verbindung weiterreagieren kann. Weiterhin muß man Sorge tragen, daß die stationäre Konzentration an CO_{solv} möglichst groß ist. Dadurch kann das intermediäre Produkt $\{\text{M}(\text{CO})_4\text{D}\}$ nach (8) zu $\text{M}(\text{CO})_5\text{D}$ zurückreagieren und vor allem bildet das trotzdem entstandene $\text{M}(\text{CO})_4\text{D}_2$ nach (9) mit CO_{solv} die Mono-Verbindung zurück. Diese Überlegungen führten zu der zunächst paradox erscheinenden Arbeitsweise, daß man bei der Bestrahlung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ oder $\text{W}(\text{CO})_6$, gelöst in Benzol oder Tetrahydrofuran, dem pro mMol Hexacarbonyl nur 1.5 bis 2 mMol Donator zugegeben ist, einen langsamen CO-Strom während der Bestrahlung durch die Reaktionslösung leitet, um so das Optimum der Ausbeute an Mono-Verbindung zu erhalten. De facto spaltet man also photochemisch CO ab und leitet gleichzeitig CO durch die Reaktionslösung, um eine an CO gesättigte Lösung zu haben. Daß sich diese Arbeitsweise ausgezeichnet bewährt, zeigt ein Vergleich der Versuche 7a und 7b. Eine weitere Variante der CO-Einleitungs-Methode liegt darin, die Reaktionslösung auf erhöhter Temperatur zu halten. Ein Vergleich von Versuch 7b und 7c zeigt, daß die Geschwindigkeit der Reaktion (9) mit steigender Temperatur zunimmt, und somit die Ausbeute an der Mono-Verbindung verbessert wird. Analog wurde auch $\text{W}(\text{CO})_5\text{NCCH}_3$ in nur 4-proz. Ausbeute erhalten, wenn während der Bestrahlung ein N_2 -Strom durch die Lösung geleitet wurde. Beim Durchleiten eines CO-Stromes durch die auf 40° gehaltene Reaktionslösung stieg die Ausbeute an der Mono-Verbindung auf 29% und erreichte 56%, wenn die Reaktionslösung auf 60° gehalten war⁵⁾.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, der RESEARCH CORPORATION, New York, und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

⁵⁾ W. STROHMEIER und G. SCHÖNAUER, Chem. Ber. 94, 1346 [1961].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die optische Versuchsanordnung wurde bereits beschrieben²⁾. Die Bestrahlung geschah mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 3660 Å. Wenn nichts anderes angegeben ist, wurde während der Bestrahlung ein N₂-Strom von 35 ccm pro Minute durch die Reaktionskuvette geleitet. Φ = Quantenfluß in mMol $h\nu$ /Stde.; t = Zeit in Min.; Py = Pyridin; Pip = Piperidin; THF = Tetrahydrofuran. Quantenausbeute φ = mMol CO abgespalten/mMol $h\nu$ eingestrahlt.

Versuch 1: Gemessen wurde die photochemische CO-Abspaltung als Funktion der Zeit im System: 0.25 mMol M(CO)₅Py + 3 ccm Py + 22 ccm Benzol.

Cr(CO) ₅ Py ($\Phi = 1.24$)			Mo(CO) ₅ Py ($\Phi = 1.22$)			W(CO) ₅ Py ($\Phi = 1.31$)		
t	mMol CO abgesp.	φ	t	mMol CO abgesp.	φ	t	mMol CO abgesp.	φ
5	0.019	0.184	5	0.014	0.137	5	0.009	0.080
11	0.039	0.171	19	0.045	0.116	20	0.030	0.069
17	0.059	0.168	42	0.094	0.110	47	0.059	0.057
47	0.147	0.151	80	0.161	0.099	100	0.112	0.051
			111	0.215	0.095	145	0.150	0.047

Aus den jeweiligen Reaktionslösungen konnten die entsprechenden Di-Verbindungen Cr(CO)₄Py₂, Mo(CO)₄Py₂ und W(CO)₄Py₂ nach den schon früher mitgeteilten Verfahren isoliert werden.

Versuch 2: Durch eine Lösung von 0.25 mMol Cr(CO)₅Py in 22 ccm Benzol, dem 3 ccm Pyridin zugesetzt waren, wurde 3.5 Stdn. ein N₂-Strom bei Raumtemperatur geleitet. Es wurde kein CO abgespalten und aus der Lösung konnte keine Di-Verbindung isoliert werden.

Versuch 3a und b: a) Eine Lösung von 0.249 mMol Cr(CO)₅Py in 25 ccm Cyclohexan wurde bei 20° 2 Stdn. mit dem monochromatischen Licht der Wellenlänge 4360 Å bestrahlt ($\Phi = 1.20$), während ein schwacher CO-Strom durch die Kuvette perlte. Nach der Bestrahlung waren nur noch 0.111 mMol Cr(CO)₅Py in der Lösung. Das gebildete Chromhexacarbonyl konnte nach dem Abziehen des Lösungsmittels aus dem Rückstand heraussublimiert werden. Es hatten sich 56% der Mono-Verbindung in Hexacarbonyl umgesetzt.

b) Der Versuch wurde im diffusen Tageslicht ohne Bestrahlung wiederholt. Es hatten sich nur 7% der Mono-Verbindung in Hexacarbonyl verwandelt.

Versuch 4a und b: a) Durch eine Lösung von 81 mg Cr(CO)₄Py₂ in 25 ccm Benzol wurde bei Raumtemperatur 3.5 Stdn. CO hindurchgeleitet. Nach dieser Zeit konnten aus der Lösung 60 mg Cr(CO)₅Py isoliert werden (89-proz. Umsatz).

b) Wie 4a, der Lösung waren aber 3 ccm Pyridin zugesetzt. Isoliert wurden 20 mg Cr(CO)₅Py (29-proz. Umsatz).

Versuch 5a und b: Durch eine Lösung von 94.7 mg Mo(CO)₄Py₂ in 22 ccm Benzol wurde bei Raumtemperatur 3.5 Stdn. ein langsamer CO-Strom geleitet. a) ohne Anwesenheit von Pyridin, b) der Lösung waren 3 ccm Pyridin zugesetzt. a) isoliert wurden 49 mg Mo(CO)₅Py (60-proz. Umsatz), b) es konnte keine Mono-Verbindung isoliert werden.

Versuch 6: Durch eine Lösung von 114 mg W(CO)₄Py₂ in 22 ccm Benzol, dem 3 ccm Pyridin zugegeben waren, wurde 3.5 Stdn. CO hindurchgeleitet. Es wurden 31 mg W(CO)₅Py (29-proz. Umsatz) isoliert.

Versuch 7a, b und c: 0.5 mMol Mo(CO)₆ und 1.0 mMol Piperidin, gelöst in 25 ccm Benzol, wurden 1 Stde. bestrahlt. a) unter Durchleiten von N₂ bei $t = 20^\circ$, b) unter Durchleiten von CO bei $t = 20^\circ$ und c) unter Durchleiten von CO bei $t = 60^\circ$. Die Ausbeuten an Mo(CO)₅Pip waren: a) 9%; b) 28% und c) 52%.