

WALTER STROHMEIER und GERHARD SCHÖNAUER

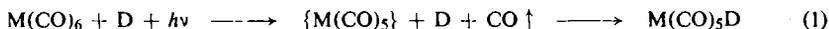
Zur photochemischen Reaktion von Molybdänhexacarbonyl mit bifunktionellen Donatoren

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

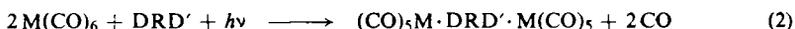
(Eingegangen am 23. Januar 1962)

Bei der photochemischen Reaktion von Molybdänhexacarbonyl mit bifunktionellen Elektronendonatoren (DRD') reagierte der Donator nur mit *einer* funktionellen Gruppe, so daß keine höhermolekularen Verbindungen erhalten werden konnten. Neu dargestellt wurden Molybdäntetracarbonyl-bis-*p*-phenylendiamin, Molybdäntetracarbonyl-bis-[4-amino-pyridin] und Molybdäntriacarbonyl-tris-[4-amino-pyridin].

Bestrahlt man die Lösung eines Metallcarbonyls $M(\text{CO})_6$ in Gegenwart eines „n“-Donators (D) mit UV-Licht, so wird CO abgespalten und es bildet sich zunächst nach (1) das Monosubstitutionsprodukt $M(\text{CO})_5\text{D}$,



welches dann photochemisch zum Disubstitutionsprodukt $M(\text{CO})_4\text{D}_2$ weiterreagiert¹⁾. Im Zuge dieser Untersuchungen interessierte uns nun die Frage, ob ein bifunktioneller Elektronendonator (DRD') sich mit seinen *beiden* funktionellen Gruppen D und D', wobei D und D' verschiedene oder gleiche Gruppen sein können, als Donator gegenüber dem photochemisch gebildeten Primärprodukt $\{M(\text{CO})_5\}$ betätigen kann. Wenn dies der Fall wäre, müßten sich zunächst nach (2) Verbindungen des Typs $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{DRD}' \cdot M(\text{CO})_5$ bilden, und im weiteren Verlauf der photoche-



mischen Reaktion sollte man dann nach (3) höhermolekulare Verbindungen im Sinne einer Kettenbildung erhalten.



Nun konnten schon H. BEHRENS und J. KÖHLER²⁾ zeigen, daß z. B. $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2\ominus}$ mit dem bifunktionellen Donator Äthylendiamin (en) unter Ringschluß zur Tetracarbonylverbindung $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{en})$ reagiert. Der Donator betätigt sich also mit seinen beiden funktionellen Gruppen an der Bindung, allerdings am gleichen Zentralatom. Analog reagieren in einer thermischen Reaktion die Metallcarbonyle $M(\text{CO})_6$ mit trifunktionellen Donatoren (DRDRD), wie z. B. Diäthylentriamin³⁾ oder Diäthylendiglykol-dimethyläther (Diglym)⁴⁾, zu den Verbindungen (DRDRD) $M(\text{CO})_3$, wobei

1) W. STROHMEIER, H. LAPORTE und D. VON HOBE, Chem. Ber. **95**, 455 [1962], dort weitere Literaturangaben.

2) Z. anorg. allg. Chem. **300**, 51 [1959].

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

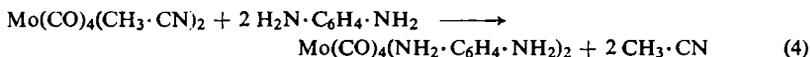
4) R. P. M. WERNER und T. H. COFFIELD, Chem. and Ind. **1960**, 936.

wieder ein Ringschluß mit dem Zentralatom eintritt. Ist eine Ringschlußbildung des Donators aus sterischen Gründen ausgeschlossen, wie z. B. bei *p*-Phenylendiamin, so bindet unter Bildung des Pentacarbonylderivates $(\text{CO})_5\text{CrNH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$ jede Donatorgruppe die Pentacarbonylgruppe²⁾. Es gelang jedoch nicht, unter Kettenbildung die Tetracarbonylverbindung:



zu erhalten²⁾.

Da unsere bisherigen Versuche zur photochemischen Darstellung von Derivaten der Metalcarbonyle gezeigt haben, daß von den Hexacarbonylen $\text{Mo}(\text{CO})_6$ die größte Tendenz hat, photochemisch bis zum Tetracarbonylderivat durchzureagieren, versuchten wir photochemisch *p*-Phenylendiamin mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ umzusetzen. Da dieser Donator photochemisch nicht beständig ist, wählten wir den indirekten Weg des Donatorenaustausches durch Umsetzung von photochemisch dargestelltem $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_2$ mit *p*-Phenylendiamin. Unter den im Versuchsteil angegebenen Bedingungen bildete sich jedoch nach (4) nur das Molybdäntetracarbonyl-bis-*p*-phenylendiamin. Der bifunktionelle Donator geht nur mit einer seiner beiden NH_2 -Gruppen eine Donator-Acceptor-Bindung ein, trotzdem das Molverhältnis der Reaktanten 1:1 und nicht 1:2 gewählt wurde (Versuch 1a). Wählt man das Molverhältnis 1:2, so erhält man nach (4) analysenreines $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2$ (Versuch 1b).



Weiterhin wurde als bifunktioneller Donator das photochemisch beständige 4-Amino-pyridin untersucht. Bei der Bestrahlung einer Lösung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 4-Amino-pyridin in Benzol wurde jedoch nach (5) in glatter Reaktion das Molybdäntricarbonyl-tris-[4-amino-pyridin] gebildet, welches wegen seiner Unlöslichkeit in Benzol analysenrein ausfiel. Photochemisch reagiert dieser Donator mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bis zum Trisubstitutionsprodukt durch (Versuch 2a), was wiederum zeigt, daß mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bevorzugt die höher substituierten Derivate gebildet werden. Es konnte jedoch keine Kettenbildung nach (3) nachgewiesen werden.



Bestrahlt man $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 4-Amino-pyridin in Cyclohexan als Lösungsmittel, so fällt Molybdäntetracarbonyl-bis-[4-amino-pyridin] aus. Wegen der Unlöslichkeit dieser Verbindung in Cyclohexan bleibt die photochemische Reaktion beim Disubstitutionsprodukt stehen (Versuch 3).

Um auszuschließen, daß eine eventuell mögliche Kettenbildung durch UV-Licht verhindert wird, weil das zunächst gebildete $(\text{CO})_5\text{Mo} \cdot \text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{Mo}(\text{CO})_5$ photochemisch bevorzugt wieder an der N-Mo-Bindung gespalten wird, wurde auch hier der Donatorenaustausch versucht. Beim Umsetzen von $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_2$ mit 4-Amino-pyridin im Molverhältnis 1:1 erhielten wir jedoch nur unreines $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NC}_5\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2$ (Versuch 2b). Analog zu *p*-Phenylendiamin geht 4-Amino-

pyridin unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nur mit einer seiner funktionellen Gruppen eine Donator-Acceptor-Bindung ein. Das gebildete $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NC}_5\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2$ ist nicht in der Lage, aus dem noch vorhandenen $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_2$ den relativ schwachen Donator Acetonitril zu verdrängen, obwohl Amine sowie Pyridine aus $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_2$ sofort das Acetonitril unter Bildung der entsprechenden Derivate eliminieren. Da die beiden funktionellen Gruppen in *p*-Phenylendiamin und 4-Amino-pyridin über π -Elektronen miteinander verbunden sind, wird möglicherweise die Donatorstärke der zweiten funktionellen Gruppe stark erniedrigt, wenn die andere funktionelle Gruppe bereits eine koordinative Bindung mit dem Zentralatom Mo eingegangen ist.

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

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Apparatur und Methode können einer früheren Arbeit entnommen werden⁵⁾. Alle Operationen wurden unter peinlichstem Ausschluß von Luft in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Versuch 1: Umsetzung mit p-Phenylendiamin: a) 66.4 mg (0.229 mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_2$ ⁶⁾ wurden unter N_2 -Schutzgas in den rechten Schenkel eines Zweischenkelgefäßes⁷⁾ gegeben. Im linken Schenkel befand sich eine entgaste, gesättigte Lösung von 29.4 mg (0.229 mMol) *p*-Phenylendiamin in Benzol. Diese Benzollösung wurde auf das feste $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_2$ gegossen und die Mischung durchgerührt. Die Molybdänverbindung wurde rasch aufgelöst, gleichzeitig erschien aber ein voluminöser, blaßgelber Niederschlag. Nach 15 Min. wurde die Lösung vom Niederschlag dekantiert, dieser mit zurückkondensiertem Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute an blaßgelber Substanz: 32.2 mg. Analyse: C 40.17; H 3.39; N 11.68. Für eine Mischung von $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_2$ und $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2$ im Verhältnis 1:1 ergibt sich: C 40.35; H 3.10; N 11.77. Mehrfache Wiederholung dieses Ansatzes mit größeren Mengen, aber den gleichen Molverhältnissen ergab innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Analysen.

b) *Isolierung von Molybdäntetracarbonyl-bis-p-phenylendiamin:* 120 mg (0.4 mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_2$ wurden wie unter a) mit 94.7 mg (0.88 mMol) *p*-Phenylendiamin, welches in 20 ccm Benzol suspendiert war, bei 60° umgesetzt. Nach 4stdg. Rühren wurde die Lösung vom Niederschlag dekantiert, dieser 3mal mit 2 ccm aufkondensiertem Benzol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 56.6 mg (34%, bezogen auf 0.4 mMol $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_2$).

$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2$ (424.3) Ber. C 45.29 H 3.80 N 13.21 Mo 22.6
Gef. C 45.42 H 3.99 N 13.65 Mo 23.0

Eigenschaften: Blaßgelbe Substanz, welche sich an der Luft zu einem hellbraunen Pulver zersetzt. Die Verbindung ist unlöslich in Heptan und Wasser, schwerlöslich in Benzol und gutlöslich in Tetrahydrofuran und Aceton.

Versuch 2: Umsetzung mit 4-Amino-pyridin. a) *Isolierung von Molybdäntricarbonyl-tris-[4-amino-pyridin]:* 132.8 mg (0.503 mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 147.8 mg (1.57 mMol) 4-Amino-pyridin, gelöst in 25 ccm Benzol, wurden bis zur Abspaltung von 1.28 mMol CO

5) W. STROHMEIER und K.L. GERLACH, Chem. Ber. 94, 398 [1961].

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

7) W. STROHMEIER, Chem. Ber. 88, 1218 [1955].

(254%) bestrahlt. Kurz nach Beginn der Bestrahlung schieden sich gelbe Flocken ab. Durch Schütteln der Lösung wurde ein Zusetzen des Küvettenfensters vermieden. Die Reaktionslösung wurde vom gelben Niederschlag dekantiert und dieser 2mal mit 3 ccm aufkondensiertem Benzol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 135.5 mg (69%, bezogen auf die CO-Abspaltung).

$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NC}_5\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_3$ (462.3) Ber. C 46.76 H 3.92 N 18.18 Mo 20.72

Gef. C 46.66 H 4.18 N 18.04 Mo 20.75

Eigenschaften: Blaßgelbes, wochenlang luftbeständiges Pulver. Die Substanz zersetzt sich auf der Kofler-Bank bei 160–170° unter Braunfärbung und über 200° unter Blaufärbung. Die Substanz ist nicht sublimierbar und spaltet i. Hochvak. bei 190° unter Braunfärbung 4-Amino-pyridin ab. Die Verbindung ist unlöslich in Heptan, Benzol, Äther, Dioxan und Wasser, sehr schwer löslich in Tetrahydrofuran, mäßig löslich in Methanol und gut löslich in Aceton.

b) 273.7 mg (0.94 mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_2$ und 88.8 mg (0.94 mMol) 4-Amino-pyridin, suspendiert in 4 ccm Aceton, wurden 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt. Auf die dunkelgrünbraune Lösung wurden isotherm 8 ccm Isopentan aufkondensiert, wobei ein schwarzer, flockiger Niederschlag (4 mg) ausfiel, welcher abfiltriert wurde. Die schmutzgrüne Lösung wurde zur Trockene verdampft und der Rest der Lösungsmittel i. Hochvak. abgezogen. Dabei blähte sich der Rückstand zu einer glasigen, porösen Masse auf. Ausb. 97.5 mg. Die Substanz wurde mit 2 ccm Aceton geschüttelt, wobei sich ein Teil löste, und die entstandene Lösung in Wasser filtriert. Dabei fiel eine gelbe Substanz aus, welche getrocknet 9 mg wog.

Gef. C 41.01 H 3.01 N 13.19

$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NC}_5\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2$ erfordert C 42.43 H 3.05 N 14.14

Der Rückstand auf dem Filter war in organischen Lösungsmitteln unlöslich und hatte einen C-Gehalt von 14.72%. Es konnte also nur ein Zersetzungsprodukt sein.

Versuch 3: Isolierung von Molybdäntetracarbonyl-bis-[4-amino-pyridin]: 129 mg (0.5 mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 105 mg (1.1 mMol) 4-Amino-pyridin wurden in 25 ccm Cyclohexan suspendiert und unter kräftigem Rühren bis zur Abspaltung von 0.36 mMol CO (72%) bestrahlt. Die gleich mit dem Beginn der Bestrahlung ausfallende, gelbe Verbindung wurde am Ende der Bestrahlung abfiltriert, mit 50 ccm Cyclohexan und anschließend mit 200 ccm Wasser ausgewaschen. Darauf wurde die Substanz 4 Stdn. i. Hochvak. bei 50° getrocknet. Ausb. 24 mg.

$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NC}_5\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2$ (395.9) Ber. C 42.43 H 3.05 N 14.1 Mo 24.24

Gef. C 42.32 H 3.14 N 13.8 Mo 24.2

Eigenschaften: Die gelbe Substanz ist unlöslich in Heptan, Cyclohexan und Wasser, sehr schwer löslich in Benzol, mäßig löslich in Aceton und gut löslich in Methanol. Die feste Substanz ist an der Luft beständig, aus der Methanollösung setzt sich ein brauner Niederschlag ab. Die feste Verbindung wird bei 65° braun und bei 85° schwarz. Sie kann nicht sublimiert werden.