

HELMUT BEHRENS und NORBERT HARDER

Über die Reaktionen der Hexacarbonyle der Chromgruppe mit Bipyridyl-(2.2') und 1.10-Phenanthrolin

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München¹⁾

(Eingegangen am 24. September 1963)

Bei der Umsetzung der Hexacarbonyle der Chromgruppe mit Bipyridyl-(2.2') bzw. 1.10-Phenanthrolin geht die Substitution über die Tetracarbonylstufen $M(\text{CO})_4\text{bipy}$ bzw. $M(\text{CO})_4\text{phen}$ hinaus, wenn man in hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, wie Decalin, Tetralin oder 1-Methyl-naphthalin arbeitet. Während mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ die Dicarbonylverbindungen $M(\text{CO})_2\text{bipy}_2$ bzw. $M(\text{CO})_2\text{phen}_2$ gebildet werden, entstehen mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ die totalsubstituierten Typen $\text{Cr}(\text{bipy})_3$ und $\text{Cr}(\text{phen})_3$.

Zahlreiche Untersuchungen²⁾ haben sich mit der Substitution von CO in den Hexacarbonylen der Chromgruppe durch koordinativ ein-, zwei- sowie dreizählige Liganden befaßt, wobei hauptsächlich Amine, Phosphine, Phosphite, Arsine, Stibine, aber auch Cyanide oder Isonitrile als Substituenten herangezogen wurden. In den meisten Fällen gelang es nur, ein, zwei oder drei Molekeln CO durch die betreffenden Liganden zu ersetzen, so daß man bei solchen Umsetzungen Penta-, Tetra- oder Tricarbonylverbindungen der allgemeinen Zusammensetzungen $M(\text{CO})_5\text{L}$; $M(\text{CO})_4\text{L}_2$ bzw. $M(\text{CO})_4\text{Di}$; $M(\text{CO})_3\text{L}_3$ bzw. $M(\text{CO})_3\text{DiL}$ bzw. $M(\text{CO})_3\text{Tri}$ erhält ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = \text{Mono-}, \text{Di} = \text{Di-}, \text{Tri} = \text{Trisubstituent}$). Welche Verbindungstypen entstehen, ist einerseits von der Art und der Menge des Komplexbildners, andererseits von den Reaktionsbedingungen abhängig.

So bilden sich *Pentacarbonylverbindungen* bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen von Hexacarbonyl und einzähligen Liganden, direkt oder in geeigneten Lösungsmitteln zwischen 120 und 165°.

Tetracarbonylverbindungen entstehen bei der Reaktion von 2 Mol einzähliger oder 1 Mol zweizähliger Liganden mit 1 Mol Hexacarbonyl, ebenfalls in direkter Umsetzung oder in Lösungsmitteln bei gleichen Temperaturbedingungen³⁾. Ferner lassen sich Penta- und Tetracarbonylverbindungen auch auf photochemischem Wege aus den Hexacarbonylen mit Nitrilen und Aminen gewinnen⁴⁾.

Tricarbonylverbindungen sind die Endstufe der Substitution der Hexacarbonyle durch einzählige Liganden. Man erhält sie im allgemeinen nur mit einem entsprechenden Überschuß des Liganden bei erhöhten Temperaturen, insbesondere auch im Ammonosystem⁵⁾. Ebenso gelangt man durch Substitution einer dritten Molekel CO

¹⁾ Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, Fahrstr. 17.

²⁾ Ausführliche Literaturangaben: Dissertat. N. HARDER, Techn. Hochschule München 1963.

³⁾ W. HIEBER und Mitarbb., Z. anorg. allg. Chem. **221**, 344, 349 [1935].

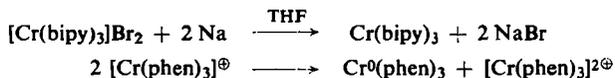
⁴⁾ W. STROHMEIER und Mitarbb., Chem. Ber. **94**, 164, 398 [1961].

⁵⁾ H. BEHRENS und J. VOGL, Chem. Ber. **96**, 2220 [1963].

in Tetracarbonylverbindungen^{3,6,7)} sowie durch Umsetzung von $M(\text{CO})_6$ mit dreizähligen Liganden⁸⁾ zu Tricarbonylverbindungen.

Die Darstellung von Dicarbonylverbindungen $M(\text{CO})_2\text{Di}_2$, d. h. Substitution über die Tricarbonylstufe hinaus, gelang erstmalig J. CHATT und H. R. WATSON⁹⁾ sowie H. L. NIGAM, R. NYHOLM und M. H. B. STIDDARD¹⁰⁾ durch Verwendung di-tertiärer Phosphine bzw. di-tertiärer Arsine ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Di} = \text{Diphosphin}$ bzw. -arsin). In beiden Fällen erfolgt die Umsetzung unter verschärften Reaktionsbedingungen, d. h. bei Temperaturen über 200° und längeren Versuchszeiten, um die vollständige Substitution von 4 Mol $\text{CO}/\text{Mol } M(\text{CO})_6$ zu erreichen. Es ist charakteristisch, daß die Dicarbonylverbindungen der Metalle der 6. Gruppe bisher zwar mit phosphor- und arsenhaltigen Liganden, nicht aber mit N-Substituenten realisiert werden konnten. Weiterhin ist es bemerkenswert, daß es bisher nicht möglich war, sämtliche CO-Molekeln in den Hexacarbonylen durch Substituenten zu ersetzen, während es beim $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gelingt, alle 4 CO-Gruppen zu verdrängen und die totalsubstituierten Verbindungen NiL_4 darzustellen (z. B. $\text{L} = \text{PCl}_3$ ¹¹⁾, PBr_3 , PF_3 ¹²⁾, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$ ¹³⁾, $o\text{-C}_6\text{H}_4[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ ¹⁴⁾). Im Gegensatz hierzu konnten die entsprechenden CO-freien Metall(0)-Verbindungen in der 6. Nebengruppe nur auf anderen Wegen, d. h. nicht über Kohlenoxidverbindungen, hergestellt werden.

In den letzten Jahren erhielten S. HERZOG und Mitarbb.¹⁵⁾ eine Reihe von „Elementkomplexen“ mit den Liganden Bipyridyl-(2.2') und 1.10-Phenanthrolin. So wurden von den Metallen der 6. Nebengruppe die Verbindungen Tris[bipyridyl-(2.2')]-chrom(0) $\text{Cr}(\text{bipy})_3$, Tris[bipyridyl-(2.2')]-molybdän(0) $\text{Mo}(\text{bipy})_3$ und Tris[bipyridyl-(2.2')]-wolfram(0) $\text{W}(\text{bipy})_3$ sowie Tris(1.10-phenanthrolin)-chrom(0) $\text{Cr}(\text{phen})_3$ isoliert. Ihre präparative Darstellung erfolgt durch Reduktions- bzw. Disproportionierungsreaktionen im Sinne der folgenden Beispiele:



Von den genannten Autoren werden diese ungeladenen, diamagnetischen Komplexe, in denen die betreffenden Metalle die Oxydationszahl 0 aufweisen und bei denen nur reine Metall-Stickstoff-Bindungen vorliegen, als äußerst luftempfindliche, aber thermisch stabile Verbindungen beschrieben.

In diesem Zusammenhang ist es von Interesse festzustellen, ob sich in den Hexacarbonylen der Chromgruppe unter schärferen Reaktionsbedingungen CO über die Tetracarbonylstufe hinaus durch bipy bzw. phen substituieren läßt. Die Untersuchung dieser Frage erscheint auch deshalb wichtig, weil M. H. B. STIDDARD⁶⁾ erst kürzlich

6) M. H. B. STIDDARD, J. chem. Soc. [London] 1963, 576.

7) H. BEHRENS und N. HARDER, Chem. Ber. 97, 433 [1964], nachstehend.

8) A. LÜTTRINGHAUS und W. KULLIK, Tetrahedron Letters [London] 10, 13 [1959].

9) J. chem. Soc. [London] 1961, 4980.

10) J. chem. Soc. [London] 1960, 1803.

11) G. WILKINSON und J. W. IRVINE, Science [Washington] 113, 742 [1951].

12) G. WILKINSON, J. Amer. chem. Soc. 73, 5501 [1951].

13) F. KLAGES und K. MÖNKEMEYER, Chem. Ber. 83, 501 [1950].

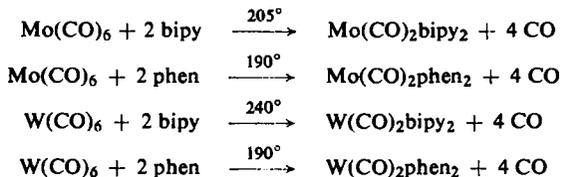
14) J. CHATT und F. A. HART, Chem. and Ind. 1958, 1474.

15) S. HERZOG und R. TAUBE, Z. Chem. 6/7, 208 [1962], sowie die dort zitierte Literatur.

die Existenz von Verbindungen des Typs $M(\text{CO})_2\text{bipy}_2$ auf Grund theoretischer Überlegungen bezweifelt hat. Die Resistenz von $M(\text{CO})_4\text{bipy}$ gegen die Substitution zweier weiterer CO-Gruppen durch bipy wird auf die schwächeren π -Acceptor-eigenschaften dieses Liganden zurückgeführt, wodurch eine Verfestigung der Metall-Kohlenstoff-Bindung der beiden in *trans*-Stellung zum Stickstoff stehenden CO-Molekeln bewirkt werden soll.

Bekanntlich sind die Liganden bipy und phen zur Ausbildung von Doppelbindungsstrukturen befähigt, die neben einer σ -Bindung vom Liganden zum Metall auch eine $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung vom Metall zum Liganden einschließen, wodurch sie sich grundsätzlich von anderen Lewis-Basen mit schwächerer π -Acceptorwirkung, wie NH_3 oder aliphatischen Aminen, unterscheiden. Unter diesen Gesichtspunkten erscheint es daher erfolversprechend, CO-Substitution über die Tetracarbonylstufe hinaus speziell durch bipy bzw. phen zu erreichen.

Wie diesbezügliche Versuche gezeigt haben, ist es tatsächlich möglich, von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ ausgehend, die bisher unbekanntenen Dicarbonylverbindungen $M(\text{CO})_2\text{bipy}_2$ bzw. $M(\text{CO})_2\text{phen}_2$ zu erhalten. Voraussetzung hierfür ist jedoch, daß mit einem Überschuß der beiden Liganden bei Temperaturen oberhalb 190° gearbeitet wird:



Die Synthese dieser Verbindungen gelingt bereits, wenn man die Hexacarbonyle mit den Schmelzen der beiden Amine im Einschlußrohr zur Reaktion bringt, wobei 4 Mol CO/Mol $M(\text{CO})_6$ freigesetzt werden. Für ihre Reindarstellung empfiehlt es sich, in Lösungsmitteln wie Decalin, Tetralin oder 1-Methyl-naphthalin zu arbeiten. Auffallenderweise sind auf diesem Wege die entsprechenden Chromverbindungen $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{bipy}_2$ und $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{phen}_2$ nicht zugänglich (s. u.).

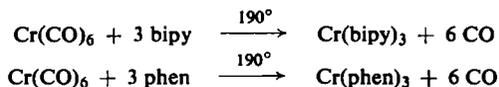
Bei den Systemen $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{W}(\text{CO})_6$ und bipy handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen, so daß es für die Darstellung der Verbindungen entscheidend ist, daß das eliminierte CO jeweils entfernt wird. Bei den entsprechenden Reaktionen mit phen spielt dagegen der CO-Partialdruck keine wesentliche Rolle.

Die mikrokristallinen, schwarz bis schwarzvioletten Dicarbonylverbindungen sind in polaren Lösungsmitteln (H_2O , Äther, Alkoholen oder Nitrobenzol) praktisch unlöslich; sie lösen sich dagegen in geringem Umfang mit charakteristischen Farben in cyclischen Verbindungen wie Benzol, THF, Cyclohexan oder Pyridin. Die Löslichkeit ist temperaturabhängig und steigt in dem Maße, in dem die verwendeten Lösungsmittel den Ringsystemen von bipy und phen ähnlicher werden.

Die Verbindungen sind extrem sauerstoffempfindlich; aus den braunen Oxydationsprodukten lassen sich mit Benzol die roten Tetracarbonylverbindungen $M(\text{CO})_4\text{bipy}$ bzw. $M(\text{CO})_4\text{phen}$ extrahieren. Als Substitutionsprodukte der Hexacarbonyle, in denen 4 CO-Gruppen durch 2 Moleküle bipy bzw. phen ersetzt sind, sind die Verbindungen

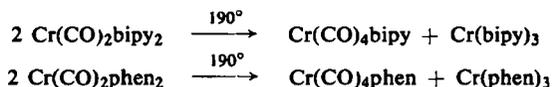
diamagnetisch. Ihre Existenz läßt sich weiterhin auch durch IR-spektroskopische Untersuchungen¹⁶⁾ erhärten. Charakteristisch für die Dicarbonylverbindungen der Metalle der 6. Gruppe vom Typ $M(\text{CO})_2\text{bipy}_2$ bzw. $M(\text{CO})_2\text{phen}_2$ ist nämlich die für endständige CO-Gruppen ungewöhnlich langwellige Lage der CO-Valenzschwingungsbanden. Diese Verschiebung nach längeren Wellen kann mit der im Vergleich zum CO geringeren π -Elektronenacceptorwirkung der bipy- bzw. phen-Liganden erklärt werden und entspricht einem vermehrten Anteil von $M \rightarrow \text{C} - \text{O}$ -Rückgabebindungen. Die Verfestigung der $M - \text{C} - \text{O}$ -Bindung kommt auch in dem großen Widerstand dieser Verbindungen gegenüber weiterer CO-Substitution zum Ausdruck. Aus dem Auftreten von jeweils zwei intensiven CO-Banden kann, wie bei den Dicarbonylkomplexen mit di-tertiären Phosphinen⁹⁾ $M(\text{CO})_2[\text{C}_2\text{H}_4(\text{PR}_2)_2]_2$ bzw. di-tertiären Arsinen¹⁰⁾ $M(\text{CO})_2[o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{AsR}_2)_2]_2$, auf *cis*-Stellung der beiden CO-Gruppen geschlossen werden. Bei *trans*-Konfiguration sollte nämlich nur eine CO-Valenzschwingung der Rasse B_{1u} im IR-Spektrum erscheinen.

Wie bereits erwähnt, lassen sich $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{bipy}_2$ und $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{phen}_2$ durch CO-Substitution aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ nicht gewinnen. Vielmehr geht die Substitution bei Überschuß des Amins weiter und man erhält die von HERZOG beschriebenen, totalsubstituierten Verbindungen $\text{Cr}(\text{bipy})_3$ und $\text{Cr}(\text{phen})_3$:



Damit dürfte es zum ersten Mal gelungen sein, sämtliche CO-Moleküle im $\text{Cr}(\text{CO})_6$ durch Amine, unter Erhaltung der Oxydationszahl 0 des Chroms, zu ersetzen. Bei der Darstellung von $\text{Cr}(\text{bipy})_3$ ist wiederum sorgfältig darauf zu achten, daß das freigesetzte CO laufend abgeführt wird.

Da bei der Umsetzung von 1 Mol $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit 2 Mol bipy bzw. phen Gemische aus $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}$ und $\text{Cr}(\text{bipy})_3$ bzw. aus $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{phen}$ und $\text{Cr}(\text{phen})_3$ entstehen, gibt es keinen Zweifel, daß die intermediär gebildeten Dicarbonylverbindungen bereits bei 190° einer CO-Disproportionierung gemäß



unterliegen.

Beim Molybdän und Wolfram ist es dagegen nicht möglich, auf dem gleichen Wege die Verbindungen $M(\text{bipy})_3$ bzw. $M(\text{phen})_3$ zu erhalten. Erhitzt man nämlich die Dicarbonylverbindungen dieser Metalle mit überschüssigem Amin auf 265° und höher, so wird zwar noch weiteres CO bis zu insgesamt 5.6 Mol CO/Mol $M(\text{CO})_6$ freigesetzt; definierte Verbindungen werden jedoch nicht erhalten.

Somit steht beim Molybdän und Wolfram die Bildung der Dicarbonylstufe im Vordergrund, während beim Chrom unter gleichen Bedingungen bevorzugt die totalsubstituierten Verbindungen entstehen.

¹⁶⁾ Für die Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren danken wir Herrn Dr. W. BECK am hiesigen Institut.

Die durch vollständige Substitution aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ gewonnenen Verbindungen $\text{Cr}(\text{bipy})_3$ und $\text{Cr}(\text{phen})_3$ zeigen die gleichen Eigenschaften, wie sie von S. HERZOG und Mitarbb.¹⁵⁾ für die auf grundsätzlich anderen Wegen dargestellten Verbindungen beschrieben wurden. Sie sind in polaren Mitteln wie H_2O oder Alkoholen nahezu unlöslich, in geringem Umfang dagegen in Benzol löslich, aus dem sie auch umkristallisiert werden können.

Die IR-Spektren zeigen nur die charakteristischen Banden der entsprechenden Liganden¹⁷⁾, sowie im Gebiet von 1700–2000/cm die völlige Abwesenheit von CO-Absorptionsfrequenzen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, sind wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Darstellung der Dicarbonylverbindungen $\text{M}(\text{CO})_2\text{bipy}_2$ und $\text{M}(\text{CO})_2\text{phen}_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) sowie der totalsubstituierten Verbindungen $\text{Cr}(\text{bipy})_3$ und $\text{Cr}(\text{phen})_3$ erfolgt je nach den anzuwendenden Reaktionstemperaturen in Decalin (Sdp. 185–192°), Tetralin (Sdp. 202 bis 206°) oder 1-Methyl-naphthalin (Sdp. 243°), die vor ihrer Verwendung über Natrium getrocknet und im N_2 -Strom destilliert werden müssen. Die Umsetzungen verlaufen nahezu quantitativ; beim Umkristallisieren der Rohprodukte treten Verluste auf, die Angaben über optimale Reinausbeuten noch nicht zulassen. Das bei den jeweiligen Reaktionen entbundene Kohlenoxid wird durch einen schwachen Stickstoffstrom aus dem Gleichgewicht entfernt. Die quantitative Bestimmung der entbundenen CO-Volumina erfolgt durch direkte Umsetzung der Hexacarbonyle mit Schmelzen von überschüss. bipy bzw. phen in evakuierten Glasgefäßen.

A. $\text{M}(\text{CO})_2\text{bipy}_2$ und $\text{M}(\text{CO})_2\text{phen}_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)

a) Zur Darstellung von $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}_2$ werden 1.322 g (5 mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit 2.00 g (13 mMol) bipy in 20 ccm Tetralin zur Reaktion gebracht. Wegen der Flüchtigkeit von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ darf die Temperatur erst dann über 100° gesteigert werden, wenn primär vollständige Umsetzung zu $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{bipy}$ erfolgt ist, das auch beim Sdp. des Tetralins nicht sublimiert. Erhöht man die Temperatur allmählich auf 200°, so geht das orangerote $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{bipy}$ schließlich in das rotviolette $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}_2$ über. Nach 10 min. Sieden läßt man in N_2 -Atmosphäre erkalten, filtriert die dunklen Kristalle ab, wäscht mit Benzol und Methanol und trocknet i. Hochvak. Nicht umgesetztes $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{bipy}$ wird mit Benzol extrahiert. Der umkristallisierte, sorgfältig getrocknete Rückstand erweist sich als reines $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}_2$.

$\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}_2$ (464.3) Ber. Mo 21.09 C 56.91 H 3.47 N 12.07
Gef. Mo 20.8 C 56.1 H 4.23 N 12.25

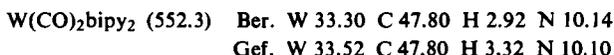
Zur Bestimmung des freigesetzten Kohlenoxids setzt man 264 mg (1 mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit 500 mg (3.2 mMol) bipy bei 225° im Einschlußrohr um. Nach 8 Tagen ergibt die Gasanalyse: 87.0 ccm CO (3.88 mMol), entspr. 3.88 Mol/Mol $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (ber. 4.00 Mol).

Der gemessene Diamagnetismus der Substanz ist von geringen paramagnetischen Anteilen (von Verunreinigungen herrührend) überlagert.

b) Zur Darstellung von $\text{W}(\text{CO})_2\text{bipy}_2$ setzt man am zweckmäßigsten 904 mg (2 mMol) $\text{W}(\text{CO})_4\text{bipy}$, das man nach W. HIEBER und Mitarbb.³⁾ erhalten hat, mit 624 mg (4 mMol)

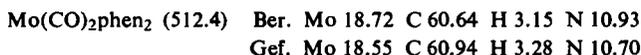
¹⁷⁾ A. SCHILT und R. TAYLOR, J. inorg. nuclear Chem. 9, 211 [1959].

bipy in 20 ccm siedendem 1-Methyl-naphthalin um. Die Aufarbeitung der gebildeten, schwarz-violetten Verbindung erfolgt in der unter a) beschriebenen Weise.



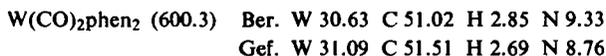
Zur Gasanalyse werden 352 mg (1 mMol) $\text{W}(\text{CO})_6$ direkt mit 500 mg (3.2 mMol) *bipy* bei 250° im evakuierten Glasgefäß erwärmt, wobei man nach 3 Tagen insgesamt 86.1 ccm *CO* (3.84 mMol), entspr. 3.84 Mol/Mol $\text{W}(\text{CO})_6$ (ber. 4.00 Mol) erhält.

c) Zur Darstellung von $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen}_2$ bringt man 538 mg (2 mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit 720 mg (4 mMol) wasserfreiem *phen* (Schmp. 118°) in 20 ccm Decalin zur Reaktion. Die rasch gebildeten, blauschwarzen Kristalle werden mit Benzol und Äthanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.



Zur Gasanalyse setzt man 264 mg (1 mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit 390 mg (2.2 mMol) *phen* bei 200° um. Nach 3 Tagen findet man 87.7 ccm *CO* (3.91 mMol), entspr. 3.91 Mol/Mol $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (ber. 4.00 Mol).

d) Die Darstellung von $\text{W}(\text{CO})_2\text{phen}_2$ erfolgt, wie bei der entspr. Molybdänverbindung beschrieben, durch Erhitzen von 1.76 g (5 mMol) $\text{W}(\text{CO})_6$ und 1.80 g (10 mMol) *phen* in 20 ccm Tetralin. Die bläulichschwarze Verbindung wird aus Benzol unter N_2 umkristallisiert.



Zur Gasanalyse setzt man 352 mg (1 mMol) $\text{W}(\text{CO})_6$ mit 360 mg (2 mMol) *phen* in der Schmelze bei 200° um. Nach 8 Tagen erhält man 89.9 ccm *CO* (4.02 mMol), entspr. 4.02 Mol/Mol $\text{W}(\text{CO})_6$ (ber. 4.00 Mol).

Die Molsuszeptibilität von $\text{W}(\text{CO})_2\text{phen}_2$ zeigt Diamagnetismus¹⁸⁾:

$$\begin{array}{l} \chi_{\text{Mol}}^{297^\circ\text{K}} = -84 \cdot 10^{-6} [\text{cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}] \quad \chi_{\text{Mol}}^{195^\circ\text{K}} = -63 \cdot 10^{-6} [\text{cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}] \\ \chi_{\text{Mol}}^{77^\circ\text{K}} = -113 \cdot 10^{-6} [\text{cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}] \end{array}$$

Die Aufnahme der IR-Spektren von $\text{M}(\text{CO})_2\text{bipy}_2$ und $\text{M}(\text{CO})_2\text{phen}_2$ erfolgte wegen der geringen Löslichkeit der Dicarbonylverbindungen fest in KBr (Perkin-Elmer-Spektrograph, Mod. 21). $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}_2$ wurde mit einem Perkin-Elmer-Infracordgerät vermessen, die hier angegebenen Frequenzen sind daher nur auf $\pm 15/\text{cm}$ genau.

CO-Valenzschwingungen von $\text{M}(\text{CO})_2\text{bipy}_2$ und $\text{M}(\text{CO})_2\text{phen}_2$

$\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}_2$	1769 ss (A ₁)	1709 ss (E)
$\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen}_2$	1782 ss (A ₁)	1720 ss (E)
$\text{W}(\text{CO})_2\text{bipy}_2$	1769 ss (A ₁)	1730 ss (E)
$\text{W}(\text{CO})_2\text{phen}_2$	1766 ss (A ₁)	1736 ss (E)

B. Darstellung von $\text{Cr}(\text{bipy})_3$ und $\text{Cr}(\text{phen})_3$

a) Zur Synthese von $\text{Cr}(\text{bipy})_3$ verwendet man anstelle des flüchtigen $\text{Cr}(\text{CO})_6$ besser 320 mg (1 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}$, das man mit 624 mg (3 mMol) *bipy* in 20 ccm Decalin umsetzt. Nach Initiierung mit einem Tropfen Pyridin wird die Mischung erwärmt und schließlich

¹⁸⁾ Für die Durchführung der magnetischen Messungen danken wir Herrn Dipl.-Chem. M. HÖFLER am hiesigen Institut.

10 Min. zum Sieden gebracht. Dabei ist eine Farbänderung der siedenden Lösung von Rot nach Violett zu beobachten, das später in das Rotbraun von $\text{Cr}(\text{bipy})_3$ übergeht. Die schwarze, schwerlösliche Verbindung wird abfiltriert, aus Benzol umgelöst und abschließend i. Hochvak. getrocknet.

$\text{Cr}(\text{bipy})_3$ (520.5) Ber. Cr 9.99 C 69.22 H 4.65 N 16.14
Gef. Cr 10.12 C 68.33 H 4.68 N 15.80

Zur Gasanalyse setzt man 220 mg (1 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit 500 mg (3.2 mMol) *bipy* bei 180° im Einschlußrohr um. In 7 Tagen werden insgesamt 130.2 ccm *CO* (5.82 mMol), entsprech. 5.82 Mol/Mol $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (ber. 6.00 Mol) freigesetzt.

b) $\text{Cr}(\text{phen})_3$: 220 mg (1 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden mit 540 mg (3 mMol) *phen* in 15 ccm Decalin zur Reaktion gebracht. Sobald die Lösung nach 10 min. Sieden rotbraun erscheint, läßt man erkalten und behandelt die abfiltrierten, schwarzen Kristalle wie im Falle von $\text{Cr}(\text{bipy})_3$.

$\text{Cr}(\text{phen})_3$ (592.6) Ber. Cr 8.78 C 72.96 H 4.08 N 14.18
Gef. Cr 9.03 C 72.24 H 4.47 N 13.92

Zur Gasanalyse werden 220 mg (1 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit 540 mg (3 mMol) *phen* auf 200° erhitzt. Nach öfterem Abpumpen findet man schließlich insgesamt 128.8 ccm *CO* (5.74 mMol), entsprech. 5.74 Mol/Mol $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (ber. 6.00 Mol).
