

HELMUT BEHRENS UND NORBERT HARDER

Zur Kenntnis der Chemie der Metallcarbonyle in flüssigem Ammoniak, XII¹⁾

Die Reaktionen der Hexacarbonyle der Chromgruppe und ihrer Bipyridyl-(2.2')- und 1.10-Phenanthrolin-Substitutionsprodukte im Ammonosystem

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der
Technischen Hochschule München²⁾

(Eingegangen am 24. September 1963)

Die Hexacarbonyle $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) setzen sich bei 120° mit flüssigem NH_3 zu den Tricarbonyltriamminverbindungen $M(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ um; nur beim $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ist bei 80° auch $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ zugänglich. Bei den Reaktionen von $M(\text{CO})_4\text{bipy}$ und $M(\text{CO})_4\text{phen}$ ($\text{bipy} = \text{Bipyridyl-(2.2')}$, $\text{phen} = 1.10\text{-Phenanthrolin}$) mit flüssigem NH_3 erfolgt bei 120° Substitution *einer* CO-Molekel unter Bildung der Verbindungstypen $M(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$ bzw. $M(\text{CO})_3\text{phenNH}_3$. Bei den Umsetzungen von $M(\text{CO})_4\text{bipy}$ mit Kaliumcyanid in flüssigem NH_3 wird bei 60° bipy vollständig durch CN^\ominus ersetzt. Hierbei werden mit $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}$ $\text{K}_2[\text{Cr}^0(\text{CO})_4(\text{CN})_2]$, mit $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{bipy}$ und $\text{W}(\text{CO})_4\text{bipy}$ unter gleichzeitiger CO-Substitution $\text{K}_3[\text{M}^0(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$ gebildet.

A. Reaktionen der Hexacarbonyle der Chromgruppe mit flüssigem NH_3

In früheren Arbeiten konnten H. BEHRENS und Mitarbeiter^{1,3,4)} zeigen, daß sich Substitutionsprodukte der Hexacarbonyle der Chromgruppe mit NH_3 vom Typ $M(\text{CO})_5\text{NH}_3$ und $M(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ durch Oxydation von $\text{Na}_2[\text{M}(\text{CO})_5]$ oder $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit wäßrigem NH_3 leicht darstellen lassen. Speziell die Tricarbonyltriamminverbindungen $M(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ bilden sich auch in guten Ausbeuten, wenn man die bei der „Basenreaktion“ der Hexacarbonyle mit alkoholischer Lauge entstehenden Verbindungen mit wäßrigem NH_3 umsetzt⁵⁻⁷⁾.

Neue Untersuchungen haben ergeben, daß NH_3 -substituierte Hexacarbonyle insbesondere aber auch durch *unmittelbare* Umsetzung der drei Carbonyle mit flüssigem NH_3 zugänglich sind, wenn man die Versuche im Einschlußrohr oberhalb des Siedepunktes von NH_3 vornimmt. Während nämlich bei -33° keinerlei Einwirkung festzustellen ist, setzen die Reaktionen beim $\text{Mo}(\text{CO})_6$ oberhalb 25° , beim $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und

1) XI. Mitteil.: H. BEHRENS und J. VOGL, Chem. Ber. 96, 2220 [1963].

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

3) H. BEHRENS und W. KLEK, Z. anorg. allg. Chem. 292, 151 [1957].

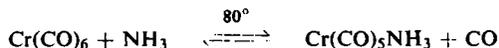
4) H. BEHRENS und W. HAAG, Chem. Ber. 94, 312 [1961].

5) W. HIEBER, W. ABBECK und K. PLATZER, Z. anorg. allg. Chem. 280, 252 [1955].

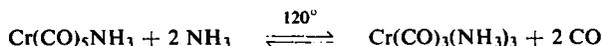
6) W. HIEBER, K. ENGLERT und K. RIEGER, Z. anorg. allg. Chem. 300, 295 [1959].

7) W. HIEBER, K. ENGLERT und K. RIEGER, Z. anorg. allg. Chem. 300, 304 [1959].

$W(CO)_6$ dagegen erst ab 60° ein. Im Falle von $Cr(CO)_6$ erhält man unter Entbindung von 1 Mol CO /Mol $Cr(CO)_6$ hauptsächlich $Cr(CO)_5NH_3$:



Bei Temperaturerhöhung über 80° hinaus erfolgt weitere CO -Substitution durch NH_3 , so daß bei 120° im wesentlichen $Cr(CO)_3(NH_3)_3$ neben geringen Anteilen $Cr(CO)_5NH_3$ vorliegt:



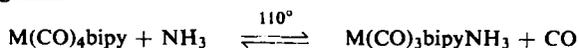
Da es sich hierbei um Gleichgewichtsreaktionen handelt, ist es wichtig, daß die freiwerdenden CO -Volumina von Zeit zu Zeit abgepumpt und damit aus dem System entfernt werden.

Im Gegensatz hierzu erhält man beim $Mo(CO)_6$ und $W(CO)_6$ auch bei niedrigen Temperaturen nicht die Pentacarbonylverbindungen $Mo(CO)_5NH_3$ bzw. $W(CO)_5NH_3$; vielmehr gehen die Substitutionen gleich bis zu den Tricarbonylverbindungen weiter. So liegen z. B. bei der Umsetzung von 2 mMol $Mo(CO)_6$ nach achttägiger Reaktionszeit bei 40° je zur Hälfte unverändertes Carbonyl und $Mo(CO)_3(NH_3)_3$ vor. Bei 120° ist die Reaktion quantitativ, auch wenn man das eliminierte CO nicht entfernt. Beim $W(CO)_6$ erfolgt vollständige Umsetzung bei 120° nur dann, wenn das CO laufend abgeführt wird.

Somit erfolgt bei den drei Hexacarbonylen die CO -Substitution am leichtesten beim $Mo(CO)_6$, was in guter Übereinstimmung mit entsprechenden Versuchen mit Pyridin⁸⁾ steht.

B. Reaktionen von $M(CO)_4bipy$ und $M(CO)_4phen$ ($M = Cr, Mo, W$) mit flüssigem NH_3

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit hat M. H. B. STIDDARD⁹⁾ Verbindungen der Zusammensetzung $M(CO)_3bipyL$ ($bipy = \text{Bipyridyl-(2.2')}$, $L = (C_6H_5)_2S, (C_6H_5)_3P, C_5H_5N$) beschrieben, die sich aus $Mo(CO)_4bipy$ durch Substitution einer CO -Gruppe durch die Liganden L darstellen lassen. Im folgenden soll untersucht werden, ob die entsprechenden NH_3 -Derivate $M(CO)_3bipyNH_3$ bzw. $M(CO)_3phenNH_3$ ($M = Cr, Mo, W$; $phen = 1.10$ -Phenanthrolin) im Ammonosystem erhalten werden können. Wie diesbezügliche Versuche gezeigt haben, läßt sich in sämtlichen Fällen im $M(CO)_4bipy$ bzw. $M(CO)_4phen$ eine CO -Gruppe durch NH_3 ersetzen. Während aber bei den 1.10-Phenanthrolinderivaten der Aminligand im Molekül unter Bildung der Verbindungen $M(CO)_3phenNH_3$ erhalten bleibt, wird bei den Bipyridyl-(2.2')-Verbindungen sowohl eine CO -Molekel als auch das Bipyridyl-(2.2')-Verbindungen durch NH_3 ersetzt, wobei die gelben Tricarbonyltriamminverbindungen $M(CO)_3(NH_3)_3$ entstehen. Bringt man nämlich $M(CO)_4bipy$ mit flüssigem NH_3 bei 110° zur Reaktion, so bilden sich gemäß



⁸⁾ W. HIEBER und Mitarbb., Z. anorg. allg. Chem. **221**, 344, ebenda 349 [1935].

⁹⁾ J. chem. Soc. [London] **1963**, 756.

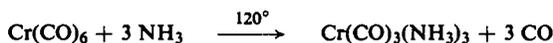
die Tricarbonyl-bipyridyl-(2.2')-aminverbindungen $M(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$ nur in sehr geringen Mengen, da dieselben mit NH_3 unter Eliminierung von bipy gleich weiterreagieren:



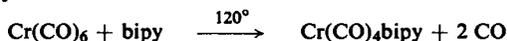
Lediglich beim Wolfram erhält man $\text{W}(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$ zu etwa 30%, während ca. 70% als $\text{W}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ vorliegen.

Die Trennung der Verbindungen $M(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$ und $M(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ gelingt wegen ihrer unterschiedlichen Löslichkeiten in flüssigem NH_3 recht gut, da die Triaminverbindungen hierin sehr leicht löslich sind. Die bevorzugte Bildung der Tricarbonyltriaminverbindungen ist im wesentlichen bedingt durch den hohen Druck des Ammoniaks bei 120° (89.8 atü). Daher sind die Verbindungen $M(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$, wie anschließend gezeigt wird, auch nur bei einer entsprechend hohen Konzentration an freiem bipy zu erwarten.

Einen Einblick in die vorliegenden Gleichgewichtsreaktionen geben Versuche, bei denen man die Hexacarbonyle in Gegenwart eines Überschusses von bipy mit flüssigem NH_3 bei 120° zur Umsetzung bringt. Während, wie beschrieben, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit flüssigem NH_3 gemäß



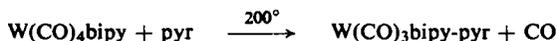
reagiert, erhält man bei gleichzeitiger Anwesenheit von überschüssigem bipy daneben auch $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}$:



Die quantitative Überführung des Hexacarbonyls in $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ wird also einerseits durch den Partialdruck des eliminierten CO, andererseits durch die Anwesenheit von überschüssigem bipy verhindert.

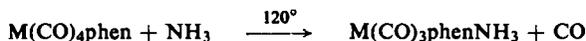
Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte gelingt es ohne weiteres, $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$, $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$ und $\text{W}(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$ in präparativen Ansätzen zu gewinnen, wenn man die Tetracarbonylverbindungen mit flüssigem NH_3 bei gleichzeitiger Anwesenheit von bipy zur Reaktion bringt.

Im Anschluß an die von M.H.B.STIDDARD⁹⁾ beschriebene Darstellung von $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy-pyr}$ war weiterhin auch die analoge, tiefschwarze luftbeständige Wolframverbindung $\text{W}(\text{CO})_3\text{bipy-pyr}$ durch Umsetzung von $\text{W}(\text{CO})_4\text{bipy}$ mit überschüssigem Pyridin in siedendem Tetralin erhältlich:



Die IR-Spektren von $\text{W}(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$ und $\text{W}(\text{CO})_3\text{bipy-pyr}$ sind, wie erwartet, bezüglich ihrer CO- und bipy-Banden identisch.

Grundsätzlich andersartig verlaufen dagegen die entsprechenden Umsetzungen der Tetracarbonyl-1.10-phenanthrolinverbindungen $M(\text{CO})_4\text{phen}$ mit flüssigem NH_3 . Infolge der erheblich festeren Bindung des phen-Liganden wird hierbei nämlich *nur* eine CO-Molekel, nicht aber das Amin durch NH_3 ersetzt:



Die Reaktionen setzen beim $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{phen}$ und $\text{W}(\text{CO})_4\text{phen}$ oberhalb 60° , beim $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{phen}$ bereits bei 25° ein und verlaufen bei $110\text{--}120^\circ$ quantitativ im Sinne

der obigen Gleichung. Nur in unbedeutenden Nebenreaktionen werden hierbei unter Freisetzung von wenig phen auch die gelben Verbindungen $M(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ gebildet. Die nach obiger Gleichung entbundenen CO-Volumina von 1 Mol/Mol $M(\text{CO})_4\text{phen}$ werden praktisch bei allen Versuchen gefunden.

Die Darstellung von $M(\text{CO})_3\text{phenNH}_3$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) in flüssigem NH_3 ist deswegen interessant, weil es nicht möglich war, dieselben durch Erwärmen von $M(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ mit phen in Methanol zu erhalten⁵⁾. Hierbei wurde zwar im Falle von $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ zunächst die Bildung eines tiefgefärbten Reaktionsproduktes beobachtet; wegen der auftretenden Solvolyse mit dem Lösungsmittel konnte die chemische Natur der neben $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{phen}$ entstandenen Verbindung jedoch nicht eindeutig geklärt werden.

Die folgende Übersicht gibt zusammenfassend die prozentualen Anteile von $M(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$ bzw. $M(\text{CO})_3\text{phenNH}_3$ wieder, die sich bei den Reaktionen der Tetracarbonylverbindungen $M(\text{CO})_4\text{bipy}$ bzw. $M(\text{CO})_4\text{phen}$ im Ammonosystem bei den angegebenen Temperaturen bilden:

$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$	ca. 5%	(110°)
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$	ca. 5%	(60°)
$\text{W}(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$	ca. 30%	(110°)
$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{phenNH}_3$	ca. 80%	(120°)
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phenNH}_3$	ca. 90%	(60°)
$\text{W}(\text{CO})_3\text{phenNH}_3$	ca. 90%	(120°)

Die tieffarbigen Verbindungen $M(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$ und $M(\text{CO})_3\text{phenNH}_3$ sind thermisch und gegenüber Feuchtigkeit äußerst empfindlich. Unter den Zersetzungsprodukten findet man stets erhebliche Anteile der roten Tetracarbonylverbindungen $M(\text{CO})_4\text{bipy}$ bzw. $M(\text{CO})_4\text{phen}$. Die Löslichkeit in flüssigem NH_3 ist gering und sinkt in der Reihe $\text{Cr} - \text{Mo} - \text{W}$; sie ist allgemein bei den phen-Verbindungen größer als bei den entsprechenden bipy-Derivaten. Dabei treten charakteristische, intensive Farben auf:

	Farbe der festen Verbindung	Lösungsfarbe in flüssigem NH_3
$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$	schwarz	schwarz
$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{phenNH}_3$	blauschwarz	tintenblau
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$	dunkelrot	weinrot
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phenNH}_3$	schwarzbraun	permanganatrot
$\text{W}(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$	blauviolett	blauviolett
$\text{W}(\text{CO})_3\text{phenNH}_3$	blauviolett	rotviolett

Weiter sind die Verbindungen in Pyridin, Methanol, THF — allgemein in polaren Mitteln — etwas löslich, während sie in Benzol, Petroläther etc. unlöslich sind. Als echte, hexakoordinierte Substitutionsprodukte der Hexacarbonyle erweisen sie sich als diamagnetisch sowie als Nichtelektrolyte in Pyridin.

Die so dargestellten Komplexe schließen sich in ihrem Bautyp den bereits bekannten Tricarbonylverbindungen $M(\text{CO})_3\text{phen-pyr}$ ⁸⁾ an. Sie sind ein weiterer Beweis für die Stabilität der Tricarbonylstufe der substituierten Carbonyle der Chromgruppe. Nach E. W. ABEL, M. A. BENNET und G. WILKINSON¹⁰⁾ kann die Substitution der dritten

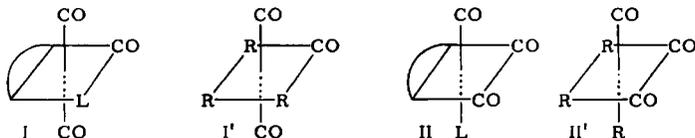
¹⁰⁾ J. chem. Soc. [London] 1959, 2323.

CO-Gruppe im $M(\text{CO})_4\text{bipy}$ bzw. $M(\text{CO})_4\text{phen}$ nur in *cis*-Stellung zu beiden Stickstoffatomen des Liganden erfolgen.

Im Gegensatz zu den Tetracarbonylverbindungen $M(\text{CO})_4\text{bipy}$ und $M(\text{CO})_4\text{phen}$ gehen die kürzlich von H. BEHRENS und N. HARDER¹¹⁾ durch Umsetzung der Hexacarbonyle mit *bipy* bzw. *phen* dargestellten Dicarbonylverbindungen $M(\text{CO})_2\text{bipy}_2$ und $M(\text{CO})_2\text{phen}_2$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) sowie $\text{Cr}(\text{bipy})_3$ und $\text{Cr}(\text{phen})_3$ keine Reaktion mit flüssigem NH_3 ein. Auch nach monatelangem Erwärmen auf 120° liegen die Ausgangssubstanzen unverändert vor, ohne daß Substitution von CO oder des Aminliganden durch NH_3 erfolgt. Damit werden die Erwartungen bestätigt, daß die beiden letzten CO-Gruppen in Verbindungen der Zusammensetzung $M(\text{CO})_2\text{Di}_2$ ($\text{Di} = \text{Disubstituent}$) infolge Ausbildung von Doppelbindungsstrukturen $\text{M}=\text{C}=\text{O}$ nur noch schwer substituiert werden können¹²⁾.

*IR-Spektren der Verbindungen $M(\text{CO})_3\text{bipyL}$ bzw. $M(\text{CO})_3\text{phenL}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)*¹³⁾

Bei den Tricarbonylverbindungen $M(\text{CO})_3\text{bipyL}$ bzw. $M(\text{CO})_3\text{phenL}$ ($L = \text{NH}_3, \text{Pyridin}$) sind grundsätzlich zwei Strukturen möglich (Abbild. I und II):



Läßt man dabei die Ungleichheit der Substituenten *bipy*(*phen*) und L zunächst unberücksichtigt und führt stattdessen drei gleichwertige einzählige Liganden R ein, so lassen sich die beiden Modelle I und II nach der Zahl der IR-aktiven Normalschwingungen unterscheiden. Nach der Schwingungsanalyse sind für Modell I' (Punktgruppe C_{2v}) drei, für Struktur II' (Punktgruppe C_{3v}) hingegen nur zwei CO-Valenzschwingungen der Rassen A_1 und E zu erwarten. Die CO-Frequenzen lassen sich nun zwanglos zuordnen, wenn man Struktur II mit jeweils *cis*-Stellung der drei CO-Gruppen annimmt. Infolge Symmetriestörung durch die ungleichartigen Liganden spaltet dabei die langwellige CO-Schwingung der Rasse E in zwei Banden auf.

Auch aufgrund des im Vergleich zum CO schwächeren *trans*-Effektes der Liganden *bipy* bzw. *phen* erscheint Struktur II wahrscheinlich, da eine der beiden zueinander in *trans*-Stellung stehenden CO-Gruppen im $M(\text{CO})_4\text{bipy}$ bzw. $M(\text{CO})_4\text{phen}$ bevorzugt substituiert werden sollte.

C. Reaktionen von $M(\text{CO})_4\text{bipy}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit KCN in flüssigem NH_3

Für die Umsetzungen von $M(\text{CO})_4\text{bipy}$ mit Alkalicyanid ist flüssiges NH_3 wegen der ausgezeichneten Löslichkeit von KCN und dem Ausschluß von Solvolysenerscheinungen besonders geeignet. Das mit CO isoelektronische CN^- vermag wie dieses starke Metall-Kohlenstoff-Bindungen auszubilden, so daß schwächere Liganden (wie *bipy*) erwartungsgemäß durch CN^- -Gruppen substituiert werden müßten.

11) Chem. Ber. 97, 426 [1964], vorstehend.

12) J. CHATT und H. R. WATSON, J. chem. Soc. [London] 1961, 4980.

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

Wie entsprechende Versuche zeigen, gelingt es tatsächlich, bipy quantitativ durch CN^\ominus zu ersetzen, wenn man $\text{M}(\text{CO})_4\text{bipy}$ mit überschüssigem KCN in flüssigem NH_3 bei 60° zur Umsetzung bringt. Im Falle von $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}$ erhält man hierbei farbloses Kalium-dicyanotetracarbonylchromat(0)



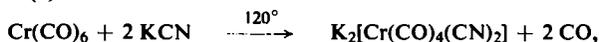
das allerdings wegen ähnlicher Löslichkeitsverhältnisse von überschüssigem KCN nur schwer abtrennbar ist. Die Bildung des Anions $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]^{2\ominus}$ läßt sich jedoch durch Fällung mit komplexen Kationen, wie $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2\oplus}$, einwandfrei nachweisen, während das nach obiger Gleichung freigesetzte bipy durch Extraktion mit Benzol quantitativ bestimmbar ist. Auch bei Temperatursteigerung auf 120° geht die Substitution über die Dicyanotetracarbonylstufe nicht hinaus, d. h. auch bei erhöhter Temperatur wird kein CO durch CN^\ominus ersetzt.

Im Gegensatz hierzu gelangt man beim $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{bipy}$ und $\text{W}(\text{CO})_4\text{bipy}$ unter gleichen Versuchsbedingungen direkt zu den Tricyanotricarbonylverbindungen, wobei außer bipy auch *eine* CO-Molekel substituiert wird:



$\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$ und $\text{K}_3[\text{W}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$ sind in flüssigem NH_3 wesentlich schwerer löslich als KCN und lassen sich daher leicht rein erhalten. Das nach obiger Gleichung gebildete bipy läßt sich mit Benzol abtrennen und, wie das freigesetzte CO, quantitativ bestimmen.

Cyanocarbonylmetallate der 6. Nebengruppe konnten bereits früher auf anderen Wegen, z. B. durch Oxydation der ein- und zweikernigen Carbonylmetallate $\text{Na}_2[\text{M}(\text{CO})_5]$ und $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ mit wäßrigen Alkalicyanidlösungen hergestellt werden^{14, 15}. Insbesondere bilden sich solche Cyanocarbonylmetallate aber auch bei der unmittelbaren Umsetzung der Hexacarbonyle mit gesättigten Lösungen von KCN in flüssigem NH_3 . So entsteht im Falle von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bei 120° in quantitativer Reaktion Dicyanotetracarbonylchromat(0)¹⁶



während bei den Hexacarbonylen des Molybdäns und Wolframs in ebenfalls quantitativen Umsetzungen die entsprechenden Tricyanotricarbonylmetallate(0) gebildet werden¹⁾:



Es zeigt sich somit, daß beim Chrom die *Dicyanotetracarbonyl*-Stufe $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]^{2\ominus}$ bevorzugt ist, während beim Molybdän und Wolfram unter gleichen Bedingungen die Bildung der *Tricyanotricarbonyl*-Verbindungen $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^{3\ominus}$ im Vordergrund steht.

Ein Ersatz von CO durch CN^\ominus über die Tricyanotricarbonylstufe hinaus ist weder bei den unmittelbaren Umsetzungen der Hexacarbonyle noch bei den Reaktionen

¹⁴⁾ H. BEHRENS und J. KÖHLER, Z. Naturforsch. **14b**, 463 [1959].

¹⁵⁾ H. BEHRENS und J. KÖHLER, Z. anorg. allg. Chem. **306**, 94 [1960].

¹⁶⁾ Dissertat. J. VOGL, Techn. Hochschule München 1963.

der Tetracarbonylverbindungen $M(\text{CO})_4\text{bipy}$ mit KCN in flüssigem NH_3 möglich. Hierin unterscheiden sich die Hexacarbonyle grundsätzlich vom $\text{Ni}(\text{CO})_4$, bei dem sich bis zu drei CO-Molekeln durch CN^\ominus -Gruppen substituieren lassen^{17, 18}. Hexacyanochromat(0) $\text{K}_6[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ ist daher nicht durch Totalsubstitution von CO aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$, sondern, wie vor kurzem gezeigt werden konnte, nur durch Reduktion von $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ mit Kalium in flüssigem NH_3 zugänglich¹⁹.

Völlig andersartig als die Umsetzungen von $M(\text{CO})_4\text{bipy}$ verlaufen dagegen die Reaktionen von $M(\text{CO})_4\text{phen}$ mit KCN in flüssigem NH_3 . Im Falle von $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{phen}$ erhält man bei 60° unter Freierwerden von CO eine tiefblaue, kaliumfreie Verbindung, über deren Konstitution in Kürze berichtet wird.

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

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Umsetzungen von $M(\text{CO})_6$ sowie von $M(\text{CO})_4\text{bipy}$ bzw. $M(\text{CO})_4\text{phen}$ mit flüss. NH_3 bzw. mit gesätt. Lösungen von KCN in flüss. NH_3 werden in starkwandigen Einschlußrohren von ca. 150 ccm Inhalt durchgeführt. Bis 60° werden diese in stählernen Schutzhülsen, oberhalb 60° in Handautoklaven mit flüss. NH_3 als Gegendruck erwärmt. Die Umsetzungen verlaufen nahezu quantitativ; beim Umkristallisieren der Rohprodukte treten Verluste auf, die Angaben über optimale Reinausbeuten noch nicht zulassen. Die benötigten Verbindungen $M(\text{CO})_4\text{bipy}$ und $M(\text{CO})_4\text{phen}$ werden nach W. HIEBER und Mitarbb.⁸⁾ durch Erhitzen von $M(\text{CO})_6$ mit bipy bzw. phen in *p*-Xylol (Sdp. 138°) hergestellt. Da die bipy-Derivate meist durch nicht umgesetztes Carbonyl verunreinigt sind, entfernt man dieses durch Sublimation bei 50° i. Hochvak. Die dargestellten Verbindungen werden durch ihr IR-Spektrum identifiziert und analysiert.

A. Reaktionen von $M(\text{CO})_6$ mit flüssigem NH_3

a) *Versuche mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$* : 440 mg (2 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden mit flüss. NH_3 8 Tage lang bei 80° zur Reaktion gebracht. Das nicht umgesetzte Carbonyl wird mit rauchender HNO_3 aufgeschlossen, in $\text{CrO}_4^{2\ominus}$ übergeführt und jodometrisch bestimmt.

nicht umgesetztes $\text{Cr}(\text{CO})_6$: 103.9 mg (0.48 mMol)

d. h. umgesetztes $\text{Cr}(\text{CO})_6$: 336.1 mg (1.52 mMol)

Gasanalyse: 33.2 ccm CO (1.48 mMol), entspr. 0.97 Mol/Mol $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (ber. für $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ 1.00 Mol).

Das entstandene $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ wird in Aceton/Äther gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt. Das IR-Spektrum ist identisch mit demjenigen eines $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ -Präparates, das nach H. BEHRENS und W. KLEK³⁾ dargestellt wurde.

In analoger Weise werden 220 mg (1 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit flüss. NH_3 bei 120° zur Umsetzung gebracht. Nach 8 Tagen ergibt die Gasanalyse 33.6 ccm CO (1.5 mMol), entspr. 1.5 Mol/Mol $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (ber. für $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ 1.00 Mol, für $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ 3.00 Mol).

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

18) A. B. BURG und J. CH. DAYTON, J. Amer. chem. Soc. 71, 3233 [1949].

19) E. A. HEINTZ, J. inorg. nuclear Chem. 21, 262 [1961].

Das Gemisch aus $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ und $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ wird durch Extraktion mit Benzol getrennt, in welchem letzteres schwerlöslich ist. Die Identifizierung der beiden Verbindungen erfolgt durch das IR-Spektrum.

$\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ (187.1) Ber. Cr 27.79 C 19.25 N 22.46 Gef. Cr 28.1 C 19.0 N 21.46

b) *Versuche mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$* : 538 mg (2 mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ werden mit flüss. NH_3 zur Reaktion gebracht, die bereits bei 25° einsetzt. Nach 14 tåg. Erwärmen auf 40° haben sich 1.14 mMol $\text{Mo}(\text{CO})_6$ umgesetzt (nicht umgesetztes $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 230 mg, entsprech. 0.86 mMol).

Gasanalyse: 76.5 ccm CO (3.41 mMol), entsprech. 2.98 Mol/Mol $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (ber. für $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ 3.00 Mol).

Das IR-Spektrum stimmt mit demjenigen eines nach W. HIEBER und Mitarbb.⁶⁾ dargestellten $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ überein.

In einem weiteren Versuch werden 264 mg (1 mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit flüss. NH_3 bei 120° vollständig umgesetzt. Nach 8 Tagen ergibt die Gasanalyse 66.5 ccm CO (2.97 mMol), entsprech. 2.97 Mol/Mol $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (ber. 3.00 Mol). Ausb. an $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ 225 mg.

$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ (231.1) Ber. Mo 41.52 C 15.59 H 3.93 N 18.17
Gef. Mo 41.71 C 14.71 H 3.71 N 17.61

c) *Versuche mit $\text{W}(\text{CO})_6$* : Beim Erwärmen von $\text{W}(\text{CO})_6$ mit flüss. NH_3 auf $60-80^\circ$ wird in unvollständiger Umsetzung kein $\text{W}(\text{CO})_5\text{NH}_3$, sondern ausschließlich $\text{W}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ gebildet, dessen IR-Spektrum mit dem eines nach W. HIEBER und Mitarbb.⁷⁾ dargestellten $\text{W}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ identisch ist. Bei 120° gelingt die quantitative Umsetzung zu $\text{W}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ nur dann, wenn das entstandene CO von Zeit zu Zeit abgepumpt wird.

B. Reaktionen von $\text{M}(\text{CO})_4\text{bipy}$ und $\text{M}(\text{CO})_4\text{phen}$ mit flüssigem NH_3

a) $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$: 960 mg (3 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}$ und 570 mg (4 mMol) bipy werden 24 Stdn. bei 120° mit flüss. NH_3 umgesetzt. Die Abtrennung von gleichzeitig gebildetem $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ und nicht umgesetztem $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}$ erfolgt durch fraktionierte Extraktion mit flüss. NH_3 , in dem $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ sehr gut, $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$ etwas und $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}$ nicht löslich ist. Das erhaltene, tiefschwarze Reaktionsprodukt wird zum Entfernen von überschüss. bipy mit Äther von -80° gewaschen; es erweist sich als reines $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$.

$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$ (309.3) Ber. Cr 16.82 C 50.49 H 3.58 N 13.59
Gef. Cr 16.65 C 50.89 H 4.48 N 13.76

Die Verbindung zerfällt bereits bei Raumtemperatur unter NH_3 -Abgabe; sie wird daher zweckmäßig unter flüss. NH_3 aufbewahrt.

Leitfähigkeit (in Pyridin): $\kappa_{90^\circ} = 0.23 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\nu = 466.3 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$; $\mu = 0.01 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$.

b) *Die Darstellung von $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$* erfolgt in der gleichen Weise, wie unter a) beschrieben. Einwaagen: 364 mg (1 mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{bipy}$ und 900 mg (5.76 mMol) bipy in 30 ccm NH_3 . Temperatur: 60° . Versuchsdauer: 18 Stdn. Das dunkelrote $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$ ist erheblich temperaturbeständiger als die analoge Chromverbindung.

$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$ (353.2) Ber. Mo 27.16 C 44.21 H 3.14 N 11.90
Gef. Mo 27.37 C 44.17 H 3.62 N 11.69

c) *Zur Darstellung von $\text{W}(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$* werden 1.8 g (4.0 mMol) $\text{W}(\text{CO})_4\text{bipy}$ mit flüss. NH_3 auf 110° ohne Zugabe von bipy erwärmt. Nach 8 Tagen wird das gebildete $\text{W}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ durch Extraktion mit flüss. NH_3 von -75° entfernt. Die zurückbleibenden, blauviolett

Kristalle werden zur Abtrennung von freiem bipy mit Benzol, Aceton und Äther in der angegebenen Reihenfolge gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Sie erweisen sich als reines $W(CO)_3bipyNH_3$.

$W(CO)_3bipyNH_3$ (441.2) Ber. W 41.69 C 35.39 H 2.52 N 9.53
Gef. W 41.45 C 34.69 H 2.22 N 9.25

Aus der bei der Reaktion von $W(CO)_4bipy$ mit flüss. NH_3 freigesetzten Menge bipy lassen sich die Anteile an $W(CO)_3bipyNH_3$ und $W(CO)_3(NH_3)_3$ leicht ermitteln. Hierzu setzt man 226 mg (0.5 mMol) $W(CO)_4bipy$ mit flüss. NH_3 24 Stdn. bei 120° um. Nach Abdampfen des Ammoniaks wird bipy durch Extraktion mit Benzol bestimmt. Man findet 54.1 mg bipy (0.35 mMol), entspr. 0.7 Mol/Mol $W(CO)_4bipy$; somit bildet sich $W(CO)_3bipyNH_3$ zu 0.15 mMol, entspr. 0.3 Mol/Mol $W(CO)_4bipy$.

d) $W(CO)_3bipy-pyr$: Beim Erwärmen von 452 mg (1 mMol) $W(CO)_4bipy$ und 2 ccm Pyridin in 15 ccm Tetralin scheidet sich rasch $W(CO)_3bipy-pyr$ in schwarzen, luftbeständigen Kristallen ab, die mit Benzol und Methanol gewaschen werden.

$W(CO)_3bipy-pyr$ (515.2) Ber. W 36.12 C 43.11 H 2.60 N 8.35
Gef. W 36.5 C 44.01 H 2.76 N 8.21

e) $Cr(CO)_3phenNH_3$: Beim Erwärmen von 344 mg (1 mMol) $Cr(CO)_4phen$ mit flüss. NH_3 auf 120° erfolgt im Laufe von 7 Tagen quantitative Umsetzung zu blauschwarzem, kristallinem $Cr(CO)_3phenNH_3$, das in flüss. NH_3 mit tintenblauer Farbe etwas löslich ist. Nach Abtrennung geringer Mengen $Cr(CO)_3(NH_3)_3$, das durch sein IR-Spektrum identifiziert wird, trocknet man das aus flüss. NH_3 umkristallisierte $Cr(CO)_3phenNH_3$ mehrere Stdn. i. Hochvak. Ausb. 265 mg (80% d. Th.).

$Cr(CO)_3phenNH_3$ (333.3) Ber. Cr 15.60 C 54.05 H 3.33 N 12.61
Gef. Cr 15.94 C 53.92 H 2.86 N 12.63

Leitfähigkeit (in Pyridin): $\kappa_{21^\circ} = 4.17 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\nu = 516.6 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$; $\mu = 0.02 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$.

f) Die Darstellung von $Mo(CO)_3phenNH_3$ erfolgt, wie unter e) beschrieben, durch Erwärmen von 388 mg (1 mMol) $Mo(CO)_4phen$ mit flüss. NH_3 auf 40° . Nach 24 Stdn. erhält man lange, dunkle Nadeln, die sich mit intensiv permanganatroter Farbe lösen. Bei der Bestimmung des freigesetzten Gasvolumens werden 18.6 ccm CO (0.83 mMol), entspr. 0.83 Mol/Mol $Mo(CO)_4phen$ (ber. 1.00 Mol) gemessen. Nach Abtrennen von wenig $Mo(CO)_3(NH_3)_3$ wird das gebildete $Mo(CO)_3phenNH_3$ aus flüss. NH_3 umkristallisiert; es ist wesentlich schwerer löslich als die entspr. Chromverbindung. Ausb. 340 mg (90% d. Th.).

$Mo(CO)_3phenNH_3$ (377.3) Ber. Mo 25.43 C 47.76 H 2.94 N 11.14
Gef. Mo 25.21 C 48.35 H 3.18 N 10.86

Die Verbindung ist diamagnetisch. Molsuszeptibilitäten²⁰⁾:

$$\chi_{\text{Mol}}^{298^\circ \text{K}} = -139 \cdot 10^{-6} [\text{cm}^{-3} \cdot \text{Mol}^{-1}] \quad \chi_{\text{Mol}}^{195^\circ \text{K}} = -163 \cdot 10^{-6} [\text{cm}^{-3} \cdot \text{Mol}^{-1}]$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{77^\circ \text{K}} = -218 \cdot 10^{-6} [\text{cm}^{-3} \cdot \text{Mol}^{-1}]$$

g) $W(CO)_3phenNH_3$: Die Darstellung erfolgt durch 7 täg. Erwärmen von 476 mg (1 mMol) $W(CO)_4phen$ in flüss. NH_3 auf 120° , wobei 19.3 ccm CO (0.86 mMol), entspr. 0.86 Mol/Mol $W(CO)_4phen$ (ber. 1.00 Mol) freigesetzt werden. Das gebildete $W(CO)_3phenNH_3$ wird aus flüss. NH_3 umkristallisiert, in welchem es mit rotvioletter Farbe mäßig löslich ist. Durch mehr-

²⁰⁾ Für die Durchführung der magnetischen Messungen danken wir Herrn Dipl.-Chem. M. HÖFLER am hiesigen Institut.

täg. Erwärmen auf 40° i. Hochvak. wird die Verbindung von anhaftendem Kristallammoniak befreit. Ausb. 417 mg (90% d. Th.).

$W(CO)_3phenNH_3$ (465.2) Ber. W 39.54 C 38.73 H 2.38 N 9.03
Gef. W 40.02 C 38.48 H 2.52 N 8.92

Die Aufnahme der *IR-Spektren* der oben beschriebenen Verbindungen erfolgte fest (in KBr) mit einem Perkin-Elmer-Infracordgerät; die aufgenommenen Frequenzen sind daher nur auf $\pm 15/cm$ genau. Bei den mit *) bezeichneten Verbindungen wurden die Spektren mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen Mod. 21 vermessen.

CO-Valenzfrequenzen (cm^{-1}) von $M(CO)_3bipyL$ und $M(CO)_3phenL$ ($M = Cr, Mo, W$;
 $L = NH_3, Pyridin$)

$Cr(CO)_3bipyNH_3$	1873 s (A_1)	1765 (sh) (E) 1727 ss
$Mo(CO)_3bipyNH_3$ *)	1885 s (A_1)	1772 (sh) (E) 1738 ss
$W(CO)_3bipyNH_3$ *)	1900 s (A_1)	1780 (ss) (E)
$W(CO)_3bipy-pyr$	1874 s (A_1)	1770 (sh) (E) 1751 ss
$Cr(CO)_3phenNH_3$	1895 s (A_1)	1775 (sh) (E) 1750 ss
$Mo(CO)_3phenNH_3$	1890 s (A_1)	1775 (sh) (E) 1748 ss
$W(CO)_3phenNH_3$ *)	1890 s (A_1)	1783 (sh) (E) 1745 ss

C. Reaktionen von $M(CO)_4bipy$ mit KCN in flüssigem NH_3

a) *Umsetzung von $Cr(CO)_4bipy$* : 320 mg (1 mMol) $Cr(CO)_4bipy$ werden mit 2.0 g (30 mMol) KCN in flüss. NH_3 3 Tage bei 60° zur Reaktion gebracht, wobei kein CO entbunden wird. Wegen der erheblichen Löslichkeit von $K_2[Cr(CO)_4(CN)_2]$ wird die Verbindung nur teilweise abgeschieden, so daß eine quantitative Trennung vom KCN nicht möglich ist. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks wird der Rückstand zum Entfernen der Hauptmenge KCN mit flüss. NH_3 vorsichtig extrahiert und anschließend mit Äthanol aufgenommen. Der mit $[Ni(phen)_3]Cl_2$ erhaltene rostbraune Niederschlag erweist sich als $[Ni(phen)_3][Cr(CO)_4(CN)_2]$.

$[Ni(phen)_3][Cr(CO)_4(CN)_2]$ (815.2) Ber. Ni 7.20 Cr 6.34 C 61.87 H 2.97 N 13.74
Gef. Ni 7.47 Cr 6.51 C 58.54 H 3.82 N 13.30

b) *Umsetzung von $Mo(CO)_4bipy$* : Bei der Reaktion von 346 mg (1 mMol) $Mo(CO)_4bipy$ mit 1.5 g (23 mMol) KCN bei 60° in flüss. NH_3 werden im Laufe von 3 Tagen 15.3 ccm CO (0.68 mMol), entspr. 0.68 Mol/Mol $Mo(CO)_4bipy$ (ber. 1.00 Mol) freigesetzt. Das in flüss. NH_3 schwerlösliche, farblose $K_3[Mo(CO)_3(CN)_3]$ wird durch mehrmaliges Waschen mit flüss. NH_3 von überschüssigem KCN befreit.

$K_3[Mo(CO)_3(CN)_3]$ (375.3) Ber. K 31.25 Mo 25.56 C 19.20 N 11.20
Gef. K 32.02 Mo 25.91 C 18.85 N 11.13

c) *Umsetzung von $W(CO)_4bipy$* : Einwaagen: 452 mg (1 mMol) $W(CO)_4bipy$ und 1.0 g (15 mMol) KCN. Temperatur: 60°. Versuchsdauer: 3 Tage.

Gasanalyse: 17.5 ccm CO (0.78 mMol), entspr. 0.78 Mol/Mol $W(CO)_4bipy$ (ber. 1.00 Mol).

$K_3[W(CO)_3(CN)_3]$ (463.3) Ber. W 39.72 C 15.55 N 9.07 Gef. W 39.3 C 15.39 N 9.56