

Helmut Behrens, Ekkehard Lindner und Josef Rosenfelder

Zur Kenntnis der Chemie der Metallcarbonyle und der Cyanokomplexe in flüssigem Ammoniak, XV¹⁾

Darstellung und Eigenschaften neuer Dicarbonylverbindungen des Chroms, Molybdäns und Wolframs

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 4. März 1966)

■

Während die Umsetzung von *cis*-Dicarbonyl-bis[bis(diphenylphosphino)-methan]-chrom(0), $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)_2$, mit Bipyridyl-(2.2') (bipy) und 1.10-Phenanthrolin (phen) in flüss. NH_3 bei 60° zu den bisher noch nicht bekannten Dicarbonylverbindungen $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{bipy})_2$ (**2a**) und $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{phen})_2$ (**2b**) führt, erhält man mit Lösungen von KCN Tetracyanodicyanochromat(0), $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]$ (**3a**). Im Gegensatz hierzu sind die Tetracyanodicyanometallate(0) des Molybdäns (**3b**) und Wolframs (**3c**) gemäß (6) nur über die Bipyridylverbindungen $\text{Me}(\text{CO})_2(\text{bipy})_2$ zugänglich. Die Strukturen dieser neuen Dicarbonylkomplexe werden an Hand der IR-Spektren diskutiert.

■

A) Darstellung und Eigenschaften von $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{bipy})_2$ und $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{phen})_2$

Behrens und Mitarbb.^{2,3)} konnten zeigen, daß sich in den Hexacarbonylen der Chromgruppe mehr als zwei CO-Gruppen durch die N-Heterocyclus Bipyridyl-(2.2') (bipy) und 1.10-Phenanthrolin (phen) substituieren lassen, wenn man in hochsiedenden Lösungsmitteln wie Tetralin, Decalin oder 1-Methyl-naphthalin arbeitet. Während im Falle von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ die Dicarbonylverbindungen $\text{Me}(\text{CO})_2(\text{bipy})_2$ bzw. $\text{Me}(\text{CO})_2(\text{phen})_2$ ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) gebildet werden, erfolgt bei $\text{Cr}(\text{CO})_6$ Totalsubstitution zu $\text{Cr}(\text{bipy})_3$ bzw. $\text{Cr}(\text{phen})_3$, die früher bereits von Herzog und Mitarbb.⁴⁻⁶⁾ auf anderen Wegen dargestellt wurden. Von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ausgehend war es somit nur möglich, die Tetracarbonylverbindungen $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}$ bzw. $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{phen}$ und die totalsubstituierten Typen $\text{Cr}(\text{bipy})_3$ bzw. $\text{Cr}(\text{phen})_3$ zu isolieren. Versuche zur Darstellung der Dicarbonylverbindungen schlugen jedoch fehl, da bei der Umsetzung von 1 Mol $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit 2 Mol bipy bzw. phen stets Gemische von $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}$ bzw. $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{phen}$ und $\text{Cr}(\text{bipy})_3$ bzw. $\text{Cr}(\text{phen})_3$ auftreten²⁾. Mit Terpyridyl-(2.2'.2'') dagegen reagieren sämtliche Hexacarbonyle der 6. Nebengruppe zu $\text{Me}(\text{tripy})_2$ ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)³⁾.

Nachdem Chatt und Watson⁷⁾ *cis*-Dicarbonyl-bis[bis(diphenylphosphino)-methan]-chrom(0) (**1**) zugänglich machen konnten, setzten wir **1** zur Darstellung von $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{bipy})_2$ bzw. $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{phen})_2$ (**2a** bzw. **2b**) ein. Bei 60° in flüss. NH_3 wird das ditertiäre Phosphin durch die N-Liganden im Sinne der Gleichung (1)

1) XIV. Mitteil.: H. Behrens, E. Lindner und H. Schindler, Chem. Ber. **99**, 2399 (1966).

2) H. Behrens und N. Harder, Chem. Ber. **97**, 426 (1964).

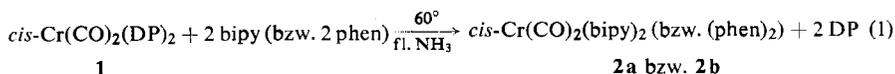
3) H. Behrens und U. Anders, Z. Naturforsch. **19b**, 767 (1964).

4) S. Herzog und W. Schön, Z. anorg. allg. Chem. **297**, 323 (1958).

5) S. Herzog und K.-Ch. Renner, Chem. Ber. **92**, 872 (1959).

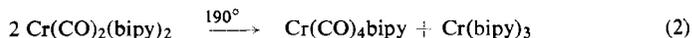
6) S. Herzog und H. Aul, Z. Naturforsch. **15b**, 617 (1960).

7) J. Chatt und H. R. Watson, J. chem. Soc. [London] **1961**, 4980.



(DP = Ph₂P-CH₂-PPh₂)

ausgetauscht. Allerdings betragen die Ausbeuten an **2a** bzw. **2b** nur etwa 10%. Hauptsächlich bilden sich offenbar die gemischten Verbindungen Cr(CO)₂(DP)bipy bzw. Cr(CO)₂(DP)phen, die wegen ihrer Löslichkeit in Benzol leicht abgetrennt werden können. Die kristallinen Dicarbonylverbindungen **2a** bzw. **2b** sind hierin dagegen mit roter bzw. grüner Farbe nur sehr mäßig, in allen anderen gebräuchlichen polaren und unpolaren Mitteln schwerlöslich und sind bis 190° thermisch stabil. Die frühere²⁾ Annahme einer thermischen Umlagerung im Sinne:

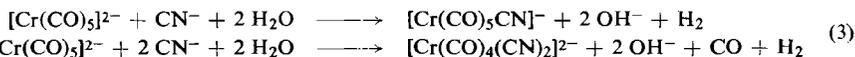


konnte nicht bestätigt werden.

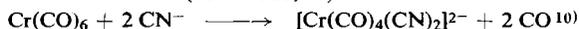
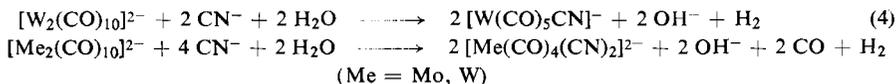
Entscheidend für die Reindarstellung von **2a** bzw. **2b** ist die exakte Einhaltung der Temperatur, da bereits bei 120° auch die restlichen beiden CO-Gruppen unter Bildung von Cr(bipy)₃ bzw. Cr(phen)₃ ersetzt werden.

B) Darstellung und Eigenschaften der Tetracyano-dicarbonylmetallate(0) K₄[Me(CO)₂(CN)₄] (Me = Cr, Mo, W)

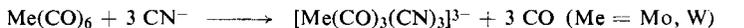
Zur Darstellung von Cyanocarbonylmetallaten, speziell der 6. Nebengruppe, erwiesen sich insbesondere zwei Wege als erfolgreich, nämlich die Oxydation des Dinatrium-pentacarbonylchromats(-II), Na₂[Cr(CO)₅]⁸⁾, bzw. der Natrium-decacarbonyldimetallate(-I), Na₂[Me₂(CO)₁₀] (Me = Mo, W)⁹⁾, mit wäßrigen Lösungen von Alkalicyanid und die direkte Substitution von CO in Me(CO)₆ durch CN⁻ in flüss. NH₃^{9, 10)}. Ausgehend von den ein- und zweikernigen Carbonylmetallaten [Cr(CO)₅]²⁻ bzw. [Me₂(CO)₁₀]²⁻ sind je nach Reaktionsbedingungen Cyano-pentacarbonylmetallate(0) und Dicyano-tetracarbonylmetallate(0) zugänglich^{8, 9)} (3), (4), während bei der Substitution der Hexacarbonyle Dicyano-tetracarbonyl- und Tricyano-tricarbonylmetallate gemäß (5) entstehen⁹⁾.



bzw.



und



Die Darstellung solcher Cyanocarbonylmetallate(0) ist schließlich auch möglich, wenn man statt der Hexacarbonyle deren Substitutionsprodukte, z. B. Me(CO)₅PPh₃¹¹⁾, Me(CO)₄DP¹¹⁾ und Me(CO)₄bipy¹²⁾, mit Lösungen von KCN in flüss. NH₃ bei 60 bzw. 120° umsetzt. Im

⁸⁾ H. Behrens und J. Köhler, Z. anorg. allg. Chem. **306**, 94 (1960).

⁹⁾ H. Behrens und J. Vogl, Chem. Ber. **96**, 2220 (1963).

¹⁰⁾ J. Vogl, Dissertat., Techn. Hochschule München 1963.

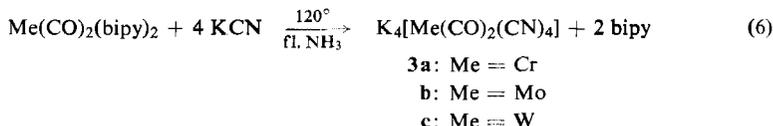
¹¹⁾ Nach eigenen, unveröffentlichten Ergebnissen, über die an anderer Stelle noch berichtet wird.

¹²⁾ H. Behrens und N. Harder, Chem. Ber. **97**, 433 (1964).

Falle des Chroms wird jeweils $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]^{2-}$ gebildet, während die Substitutionen beim Molybdän und Wolfram stets zu den Tricyano-tricarbonylmetallaten $[\text{Me}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^{3-}$ führen. $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^{3-}$ erhält man schließlich auch durch Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ ¹³⁾ oder $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Mes}$ ¹¹⁾ (Mes = Mesitylen) mit Alkalicyanid im Ammonosystem.

Bemerkenswerterweise sind Substitutionen über die Tricyano-Stufe hinaus zu $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{4-}$ und $[\text{Cr}(\text{CO})(\text{CN})_5]^{5-}$ bisher nicht beobachtet worden.

Wir setzten nun die tetrasubstituierten Hexacarbonyle des Typs $\text{Me}(\text{CO})_2(\text{bipy})_2$ von Chrom, Molybdän und Wolfram bei 120° mit Lösungen von KCN in flüss. NH_3 um und erhielten bei sämtlichen Metallen einen Austausch des N-Liganden durch CN^- :

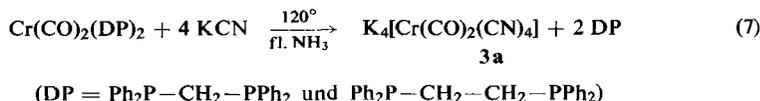


Während diese Reaktionen unter den genannten Bedingungen quantitativ verlaufen, werden von $\text{Me}(\text{CO})_2(\text{phen})_2$ (Me = Cr, Mo, W) nur etwa 10 bis 20% zu den Tetracyano-dicarbonylmetallaten(0) (3a – c) umgesetzt.

Die Abtrennung des im Überschuß verwendeten und in flüss. NH_3 gut löslichen KCN von den hellgrünen Tetracyano-dicarbonylmetallaten 3b und 3c gelingt leicht, da diese in allen Temperaturbereichen in flüss. NH_3 schwerlöslich sind. Die gelbgrüne Chromverbindung 3a ist erst unterhalb -65° genügend schwerlöslich und wird bei dieser Temperatur isoliert.

Alle drei Tetracyanokomplexe sind diamagnetisch, an der Luft mäßig beständig und in Wasser unter Luftausschluß gut löslich. Aus solchen Lösungen erhält man mit großvolumigen Kationen, wie z. B. $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$, tieffarbige Fällungen.

Da die Darstellung von $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{bipy})_2$ (2a) über $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{DP})_2$ (1) verläuft, wurde weiterhin versucht, 3a auch durch direkte Umsetzung der Dicarbonyl-diphosphinverbindungen mit KCN in flüss. NH_3 zu erhalten, wobei gemäß (7)



2 Mol Diphosphin freigesetzt werden.

Chatt und Watson⁷⁾ konnten auf Grund IR-spektroskopischer Untersuchungen nachweisen, daß 1 nur in der *cis*-Form auftritt, während von der entsprechenden Diphosphinoäthanverbindung $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)_2$ *cis-trans*-Isomere existieren.

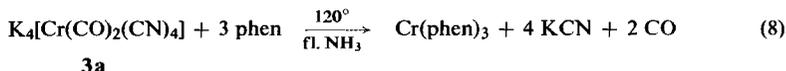
Bemerkenswerterweise erhält man bei den oben beschriebenen Umsetzungen, ausgehend von den *cis*- oder *trans*-Formen, stets die *cis*-konfigurierten Tetracyano-dicarbonylkomplexe.

Wir fanden, daß sich *trans*- $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)_2$ in flüss. NH_3 bei 60° zur *cis*-Verbindung umlagert.

3c läßt sich durch Umsetzung von $\text{W}(\text{CO})_2(\text{DP})_2$ mit KCN nicht darstellen.

¹³⁾ W. Hieber, W. Abeck und H. K. Platzer, Z. anorg. allg. Chem. **280**, 252 (1955).

Die oben beschriebenen Reaktionen (6) und (7) sind auch bei Anwendung eines großen Überschusses an bipy bzw. Diphosphin nicht umkehrbar. Dagegen ist es möglich, in **3a** sowohl die CO- als auch die CN⁻-Gruppen durch phen unter Bildung von Cr(phen)₃ (Ausb. 50%) zu substituieren:



In Tab. 1 sind die bis jetzt bekannten Cyanocarbonylmetallate(0) der 6. Nebengruppe zusammengestellt. Das mitaufgeführte K₆[Cr(CN)₆] läßt sich von Carbonylverbindungen ausgehend nicht darstellen; es ist durch Reduktion von K₃[Cr(CN)₆] mit Kalium in flüss. NH₃ zugänglich¹⁴⁾.

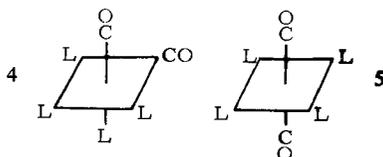
Tab. 1. Farben und Löslichkeiten in flüss. Ammoniak der bis jetzt bekannten Cyanocarbonylmetallate(0) der 6. Nebengruppe

	Cr	Mo	W
Me(CO) ₆	farblos unlöslich	farblos unlöslich	farblos unlöslich
[Me(CO) ₅ CN] ⁻	farblos löslich	noch nicht rein isoliert	farblos löslich
[Me(CO) ₄ (CN) ₂] ²⁻	farblos löslich	farblos löslich	farblos löslich
[Me(CO) ₃ (CN) ₃] ³⁻	farblos mäßig löslich	farblos schwerlöslich	farblos schwerlöslich
[Me(CO) ₂ (CN) ₄] ⁴⁻	gelbgrün schwerlöslich	hellgrün schwerlöslich	hellgrün schwerlöslich
[Me(CO)(CN) ₅] ⁵⁻	unbekannt	unbekannt	unbekannt
[Me(CN) ₆] ⁶⁻	dunkelgrün unlöslich	unbekannt	unbekannt

Mit zunehmender Zahl der CN⁻-Gruppen nimmt die Farbintensität der Verbindungen zu, die Löslichkeit in flüss. NH₃ ab. Pentacyano-monocarbonylmetallate konnten bisher nicht isoliert werden.

Diskussion der IR-Spektren

Bei oktaedrisch konfigurierten Dicarbonylverbindungen können die beiden CO-Gruppen in *cis*- (Punktgruppe C_{2v}) oder *trans*-Stellung (Punktgruppe D_{4h}) stehen.



Für den ersten Fall (4) läßt das IR-Spektrum zwei C—O-Valenzfrequenzen der Rassen A₁ + B₂, für den zweiten nur eine C—O-Absorption (A_{2u}) erwarten. Sämtliche in dieser Arbeit neu beschriebenen Dicarbonylverbindungen zeigen zwei inten-

¹⁴⁾ E. A. Heintz, J. inorg. nuclear Chem. **21**, 262 (1961).

sive ν_{CO} -Banden, so daß eindeutig Struktur **4** vorliegt. Charakteristisch hierfür sind die annähernd gleichen Intensitäten der C—O-Valenzschwingungen. Im Einklang mit den gegenüber CO verminderten π -Elektronenacceptoreigenschaften der heterocyclischen N-Liganden bipy und phen sowie des CN^- -Ions sind die C—O-Absorptionen beträchtlich nach langen Wellen verschoben. Dies gilt in besonderem Maße für die Verbindungen des Typs $\text{K}_4[\text{Me}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]$ (Me = Cr, Mo, W), in denen das Metallatom durch die vier CN^- -Reste vierfach negativ aufgeladen ist. Da sich die negative Ladung weitestgehend auf die *beiden* CO-Moleküle verteilt, erscheinen die ν_{CO} -Banden der Tetracyano-dicarbonylmetallat-Komplexe in einem Bereich, in dem bereits die C—O-Valenzschwingungen ($\nu_{\text{C=O}}$) gewöhnlicher organischer Ketone, z. B. des Benzophenons, liegen (siehe Tab. 2).

Tab. 2. Vergleichende Übersicht der C—O-Valenzschwingungen von Dicarbonylkomplexen der 6. Nebengruppe (alle Banden sind sehr stark)

Verbindung	ν_{CO} [cm^{-1}]	
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	2000 T_{1u}	
<i>cis</i> - $\text{Cr}(\text{CO})_2[\text{CH}_2(\text{PPh}_2)_2]_2^{7)}$	1839 (A_1)	1781 (B_2)
<i>cis</i> - $\text{Cr}(\text{CO})_2[\text{C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2]_2^{7)}$	1846 (A_1)	1784 (B_2)
<i>trans</i> - $\text{Cr}(\text{CO})_2[\text{C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2]_2^{7)}$	1781 (A_{2u})	
$\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{bipy})_2$ (2a)	1809 (A_1)	1722 (B_2)
$\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{phen})_2$ (2b)	1810 (A_1)	1739 (B_2)
$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{bipy})_2^{2)}$	1782 (A_1)	1710 (B_2)
$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{phen})_2^{2)}$	1770 (A_1)	1738 (B_2)
$\text{W}(\text{CO})_2(\text{bipy})_2^{2)}$	1769 (A_1)	1730 (B_2)
$\text{W}(\text{CO})_2(\text{phen})_2^{2)}$	1766 (A_1)	1736 (B_2)
$[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{4-}$ (3a)	1738 (A_1)	1648 (B_2)
$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{4-}$ (3b)	1743 (A_1)	1648 (B_2)
$[\text{W}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{4-}$ (3c)	1733 (A_1)	1640 (B_2)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$	1655	

Nachdem wir Tetracyano-dicarbonylmetallate (**3a–c**) erstmalig zugänglich machen konnten, erschien es von Interesse, außer den leicht erkennbaren C—O-Valenzschwingungen auch sämtliche C—N-Absorptionen zuzuordnen. Nach der Schwingungsanalyse für die Punktgruppe C_{2v} sollte man zwei symmetrische ν_{CN} -Banden der Rasse A_1 sowie zwei antisymmetrische ν_{CN} -Absorptionen der Rassen $B_1 + B_2$ erwarten. Demnach liegt je ein Paar *cis*- und *trans*-ständiger CN^- -Gruppen vor. Die beiden Species sind besonders leicht zu unterscheiden, wenn man die Valenzkraftkonstanten der C—N-Schwingungen näherungsweise berechnet. Da sich die *cis*-ständigen CN^- -Gruppen ein d_{π} -Metall-Orbital der Symmetrie T_{2g} und die *trans*-ständigen CN^- -Gruppen zwei d_{π} -Metall-Orbitale der gleichen Symmetrie teilen, gilt, wie speziell Cotton und Kraihanzel¹⁵⁾ bei Metallcarbonylderivaten der 6. Nebengruppe gezeigt haben, für die beiden Wechselwirkungskraftkonstanten die Näherung $f_{\text{CN}}^t \approx 2f_{\text{CN}}^c$. Da die gleichzeitige Streckung der CN^- -Gruppen bei linearer Anordnung durch die π -Elektronenwechselwirkung erschwert wird, sind die Kraftkonstanten der *trans*- CN^- -Paare immer größer als die der *cis*-ständigen, wie aus Tab. 3 zu ersehen ist.

¹⁵⁾ F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4432 (1962).

Tab. 3. C—N-Absorptionen und Valenzkraftkonstanten der Tetracyano-dicarbonylmetallate $[\text{Me}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{4-}$ (3a—c)

Verbindung	ν_{CN} [cm ⁻¹]	ν_{CN} [cm ⁻¹]	f_{CN}^{c} [mdyn/Å]	f_{CN}^{t} [mdyn/Å]	f_{CO} [mdyn/Å]	$f_{\text{CN—CN}}$ [mdyn/Å]	$f_{\text{CO—CO}}$ [mdyn/Å]
$[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{4-}$ (3a)	2076 sch (A ₁)	2170 s (A ₁)	15.40	16.63	11.57	0.32	0.61
	1991 sst (B ₂)	2050 st (B ₁)					
$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{4-}$ (3b)	2077 sch (A ₁)	2172 m-s (A ₁)	15.59	16.73	11.62	0.26	0.66
	2007 sst (B ₂)	2064 st (B ₁)					
$[\text{W}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{4-}$ (3c)	2075 sch (A ₁)	2170 m (A ₁)	15.47	16.85	11.49	0.28	0.64
	1998 sst (B ₂)	2069 st (B ₁)					

Somit weist die symmetrische A₁-Schwingung der *trans*-ständigen CN⁻-Gruppen die höhere Frequenz auf. Außerdem sinkt ihre Intensität durch die gegenseitige Auslöschung der *trans*-ständigen lokalen Dipole stark ab. Die antisymmetrischen B₁- und B₂-Schwingungen sind im allgemeinen intensitätsstärker und liegen längerwellig¹⁶⁾.

Schließlich ist die Frequenzdifferenz der linear angeordneten CN⁻-Gruppen größer als die der *cis*-ständigen. Alle diese Forderungen sind bei den Verbindungen K₄[Me(CO)₂(CN)₄] (3a—c) auch tatsächlich erfüllt, so daß die in Tab. 3 getroffenen Zuordnungen als gesichert angesehen werden können.

Im langwelligen IR-Bereich lassen sich lediglich die Me—C—O-Deformations-schwingungen der Verbindungen 3 eindeutig zuordnen. Man erhält entsprechend der C_{2v}-Symmetrie drei $\nu_{\text{Me—C—O}}$ -Banden der Rassen A₁ + B₁ + B₂, die erwartungsgemäß infolge der π -Elektronenwechselwirkung der Me—C—O-Bindung stark nach kurzen Wellen verschoben sind (Tab. 4).

Tab. 4. Me—C—O-Deformationsschwingungen der Tetracyano-dicarbonylmetallate K₄[Me(CO)₂(CN)₄] (3a—c)

Verbindung	$\delta_{\text{Me—C—O}}$ [cm ⁻¹]
$[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{4-}$ (3a)	680 s; 660 ss; 630 m
$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{4-}$ (3b)	675 ss; 645 sch; 626 m
$[\text{W}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{4-}$ (3c)	685 ss; 662 s; 626 m

ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, sch = Schulter.

Über die Me—C-Valenz- und Me—C—N-Deformationsschwingungen kann man dagegen keine sicheren Angaben machen, da die sehr zahlreich auftretenden Absorptionen zum Teil intensitätsschwach und in einem sehr engen Bereich erscheinen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, danken wir verbindlichst für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

¹⁶⁾ L. E. Orgel, Inorg. Chem. 1, 25 (1962).

Beschreibung der Versuche

Die Umsetzungen in flüss. Ammoniak werden in dickwandigen Einschlußrohren von ca. 50 ccm Inhalt durchgeführt. Bis 60° werden diese in stählernen Schutzhüllen, oberhalb 60° in Handautoklaven mit flüss. NH₃ als Gegendruck erwärmt. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte muß unter peinlichem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit erfolgen. Die organischen Lösungsmittel müssen sorgfältig getrocknet und mit Stickstoff gesättigt werden. Die Ausgangsverbindungen mit P-Liganden werden nach *Chart* und *Watson*¹⁷⁾, die mit N-Liganden nach *Behrens* und *Harder*²⁾ dargestellt.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Beckman-Spektralphotometer, Modell IR 7; für den langwelligen Bereich wurde eine CsJ-Austauschoptik verwendet. Da die Tetracyano-dicarbonylmetall-Komplexe in organischen Solventien unlöslich sind, mußten sämtliche Verbindungen aus Vergleichsgründen fest in KBr aufgenommen werden. Die Berechnung der Kraftkonstanten erfolgte nach dem früher¹⁷⁾ beschriebenen Prinzip.

a) *cis-Dicarbonyl-bis(bipyridyl-(2.2'))-chrom(0)* (**2a**): In einem Einschlußrohr werden 2.850 g (3.25 mMol) *Cr(CO)₂(Ph₂P-CH₂-PPh₂)₂* (**1**) mit 35 mMol *Bipyridyl-(2.2')* bei 60° 5 Tage in flüss. NH₃ umgesetzt, wobei keine Gasentwicklung festgestellt werden kann. Dann wird das Lösungsmittel abgedampft, und die erhaltenen Reaktionsprodukte werden mit viel N₂-gesättigtem Benzol gewaschen, bis die tiefgrüne Farbe (vermutl. *Cr(CO)₂(DP)bipy* nach Rot umschlägt (Lösungsfarbe von *Cr(CO)₂(bipy)₂*). Die zurückbleibenden schwarzen Kristalle erweisen sich analytisch und IR-spektroskopisch als **2a**. Ausb. 10%.

Cr(CO)₂(C₁₀H₈N₂)₂ (420.4) Ber. Cr 12.37 C 62.86 H 3.84 N 13.33
Gef. Cr 12.59 C 63.10 H 4.05 N 13.02

b) *cis-Dicarbonyl-bis(1.10-phenanthrolin)-chrom(0)* (**2b**): 1.560 mg (1.8 mMol) *Cr(CO)₂(DP)₂* werden wie unter a) mit ca. 17 mMol wasserfreiem *1.10-Phenanthrolin* umgesetzt und aufgearbeitet. Zur Entfernung der Nebenprodukte, die sich teils mit tiefblauer Farbe lösen, wird mit etwa 300–400 ccm Benzol extrahiert. Als schwerlösliche Verbindung bleibt das dunkelgrünblaue **2b** zurück. Ausb. 8%.

Cr(CO)₂(C₁₂H₈N₂)₂ (468.4) Ber. Cr 11.10 C 66.66 H 3.44 N 11.96
Gef. Cr 11.40 C 66.47 H 3.69 N 11.98

c) Führt man die unter a) und b) beschriebenen Reaktionen bei 120° durch, so entstehen *Cr(bipy)₃* und *Cr(phen)₃*. Von den zu erwartenden 2 Mol CO/Mol *Cr(CO)₂(DP)₂* wird nur etwa die Hälfte gefunden, da der andere Teil mit flüss. NH₃ Sekundärreaktionen eingeht. Nach Waschen mit Benzol werden die Verbindungen i. Hochvak. getrocknet. Ausb. ca. 50%.

Cr(bipy)₃ = *Cr(C₁₀H₈N₂)₃* (520.6) Ber. Cr 9.99 C 69.22 H 4.65 N 16.14
Gef. Cr 10.31 C 69.52 H 4.58 N 16.27

Cr(phen)₃ = *Cr(C₁₂H₈N₂)₃* (592.6) Ber. Cr 8.78 C 72.96 H 4.08 N 14.18
Gef. Cr 8.98 C 73.49 H 4.22 N 14.00

d) *Tetrakalium-tetracyano-cis-dicarbonylchromat(0)* (**3a**): 243 mg (0.28 mMol) *cis-Cr(CO)₂(Ph₂P-CH₂-PPh₂)₂* (**1**) werden mit 1.4 g KCN (ca. 21 mMol) in 20 ccm flüss. NH₃ bei 120° 5 Tage umgesetzt. Dann werden die erhaltenen Reaktionsprodukte mit 100 ccm flüss. NH₃ bei –65° gewaschen, wobei überschüss. KCN in Lösung geht. Der Rückstand wird mit Benzol extrahiert, wobei 206 mg *Ph₂P-CH₂-PPh₂* (1.94 Mol/Mol **1**) in Lösung gehen (ber. 2.00 Mol). Ausb. ca. 40% gelbgrünes **3a**.

K₄[Cr(CO)₂(CN)₄] (368.5) Ber. K 42.44 Cr 14.11 C 19.56 N 15.20
Gef. K 42.88 Cr 14.39 C 19.32 N 15.43

¹⁷⁾ Vgl. I. c. 1) und die dort zitierte Literatur.

In der gleichen Weise erhält man **3a** aus *trans*-Cr(CO)₂(Ph₂P—CH₂—CH₂—PPh₂)₂ bzw. *cis*-Cr(CO)₂(bipy)₂.

e) *Tetrakalium-tetracyano-cis-dicarbonylmolybdat(0) und -wolframat(0) (3b und 3c)*: 487 mg (1.05 mMol) Mo(CO)₂(bipy)₂ bzw. 289 mg (0.52 mMol) W(CO)₂(bipy)₂ werden bei 120° 8 Tage mit 1.8 g (ca. 27 mMol) bzw. 1.4 g (ca. 21 mMol) KCN in flüss. NH₃ umgesetzt. In beiden Fällen kann das überschüss. KCN infolge der geringen Löslichkeit der beiden Cyanocarbonylmetallate mit siedendem NH₃ bei -33° extrahiert werden. Ausb. ca. 60%. Das bei den Reaktionen freigesetzte bipy wird mit Benzol abgetrennt.

K₄[Mo(CO)₂(CN)₄] (412.4) Ber. K 37.92 Mo 23.27 C 17.47 N 13.58
Gef. K 38.10 Mo 22.98 C 17.10 N 13.27

K₄[W(CO)₂(CN)₄] (500.3) Ber. K 31.26 W 36.74 C 14.40 N 11.20
Gef. K 31.66 W 36.30 C 14.29 N 10.71, 11.90

Zur Darstellung größerer Mengen **3c** geht man besser von W(CO)₂(phen)₂ aus, das leichter zugänglich ist als W(CO)₂(bipy)₂. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben. Es ist jedoch notwendig, das gebildete **3c** zur Abtrennung vom unumgesetzten W(CO)₂(phen)₂ in Wasser zu lösen und anschließend mit Aceton wieder auszufällen.

f) *Umsetzung von K₄[Cr(CO)₂(CN)₄] (3a) mit phen*: 136 mg **3a** (0.37 mMol) werden mit 360 mg phen (2 mMol) bei 120° in flüss. NH₃ umgesetzt, wobei nach 5 Tagen 10.1 ccm CO (1.2 Mol/Mol **3a**, ber. 2.0 Mol) abgepumpt werden können. Nach Abdampfen von NH₃ werden nicht umgesetztes **3a** und freigesetztes KCN mit viel flüss. NH₃ extrahiert und das überschüss. phen mit Benzol vom Cr(phen)₃ abgetrennt. Ausb. ca. 35%.

Cr(C₁₂H₈N₂)₃ (592.6) Ber. Cr 8.78 C 72.96 H 4.08 N 14.18
Gef. Cr 8.91 C 73.52 H 4.35 N 13.99

Obwohl die Reaktionen nach Gleichung (6) bzw. (7) quantitativ, nach (8) zu etwa 50% verlaufen, sind die effektiven Ausbeuten an reinem **3a—c** bzw. Cr(phen)₃ erheblich niedriger, da bei der Aufarbeitung Verluste auftreten.

[88/66]