

Walter Strohmeier, Johann Friedrich Guttenberger, Heinz Blumenthal  
und Gertrud Albert

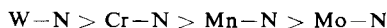
## Thermische und photochemische Reaktion von aliphatischen Aminen mit Metallhexacarbonylen

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 15. Mai 1966)



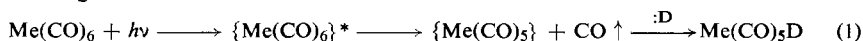
Aliphatische Amine D reagieren *photochemisch* mit Metallhexacarbonylen  $\text{Me}(\text{CO})_6$  unter Bildung der Monosubstitutionsprodukte  $\text{Me}(\text{CO})_5\text{D}$ , deren Stabilität mit abnehmender Donatorstärke des Liganden D abnimmt. — Bei gleichem Liganden D nimmt die Stabilität der Metall-Stickstoff-Bindung in  $\text{Me}(\text{CO})_5\text{D}$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{D}$  in der Reihe



ab. — Mittelstarke und starke Stickstoffbasen D reagieren entsprechend ihrer Donatorstärke auch *thermisch* mit  $\text{Me}(\text{CO})_6$  zu  $\text{Me}(\text{CO})_5\text{D}$ . Geeignete Reaktionsmedien sind für die Bildung von  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{D}$  und  $\text{W}(\text{CO})_5\text{D}$  siedendes Toluol und für  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{D}$  siedendes Benzol. Im Gegensatz zu  $\text{Me}(\text{CO})_6$  reagiert  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  thermisch unter diesen Bedingungen nicht mit aliphatischen Aminen.

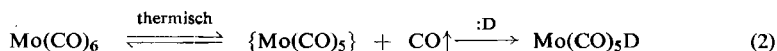


Monosubstitutionsprodukte von Metallcarbonylen wie  $\text{Me}(\text{CO})_5\text{D}$ ,  $\text{ArMe}(\text{CO})_2\text{D}$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{D}$  können generell *photochemisch* aus Metallhexacarbonylen  $\text{Me}(\text{CO})_6$ , Aromatenmetalltricarbonylen  $\text{ArMe}(\text{CO})_3$  sowie Cyclopentadienylmangantricarbonyl  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  und einem Elektronendonator D in einem geeigneten Lösungsmittel hergestellt werden<sup>1)</sup>. Im Prinzip ist der dabei stattfindende Reaktionstyp (1) ein photochemisch erzwungener  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus<sup>1)</sup>, da das angeregte Molekül  $\{\text{Me}(\text{CO})_6\}^*$  unter CO-Abspaltung in den Elektronenacceptor  $\{\text{Me}(\text{CO})_5\}$  zerfällt, der dann den Donator D in die Elektronenlücke einlagert.



Die *thermische* Herstellung der Monosubstitutionsprodukte gelingt ebenfalls, wenn sie bei der für die Substitutionsreaktion notwendigen Temperatur stabil sind, was z. B. für  $\text{D} = \text{PR}_3$  der Fall sein kann. Als nicht aromatische Amine wurden dafür bisher nur starke n-Donatoren wie z. B. Pyrrolidin eingesetzt<sup>2)</sup>.

Neuere Untersuchungen<sup>3)</sup> ergaben am Beispiel von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , daß auch die thermische Bildung der substituierten Metallcarbonyle nach einem  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus (2) verläuft, da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die thermische CO-Abspaltung aus dem Metallcarbonyl ist.



<sup>1)</sup> Zusammenfassende Darstellung: W. Strohmeier, *Angew. Chem.* **76**, 873 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 730 (1964).

<sup>2)</sup> G. W. A. Folwes und D. K. Jenkins, *J. inorg. Chem.* **3**, 257 (1964).

<sup>3)</sup> H. Werner, *J. organometallic Chem.* **5**, 100 (1966).

Mit aliphatischen Aminen, welche schwache Donatoren sind, konnten aus  $C_5H_5Mn(CO)_3$  weiterhin photochemisch die Derivate  $C_5H_5Mn(CO)_2D$  erhalten werden<sup>4)</sup>, während diese beim Versuch der thermischen Herstellung bereits zerfallen. In diesem Zusammenhang interessierte uns, ob die Metallhexacarbonyle photochemisch mit aliphatischen Aminen Monosubstitutionsprodukte bilden, deren Stabilität vergleichbar mit der entsprechenden Derivate von  $C_5H_5Mn(CO)_3$  ist. Ein solcher Stabilitätsvergleich gibt einen ersten Hinweis auf die relative Abstufung der  $\sigma$ -Acceptorstärke am Metall in  $Me(CO)_5D$  in bezug auf die Bindung  $Me-D$ , wenn Derivate mit gleichen Liganden verglichen werden<sup>5)</sup>.

Metallcarbonyle und insbesondere deren instabilere Aminderivate sind eine neue Klasse von Katalysatoren für die Polymerisation von ungesättigten Verbindungen des allgemeinen Typs  $CHR=CHX$ <sup>6)</sup>.

## A. Photochemische Reaktionen

Tab. 1 zeigt die Stabilität der photochemisch hergestellten Monosubstitutionsverbindungen, wobei die Donatoren in Reihe fallender  $\sigma$ -Donatorstärke angeordnet sind<sup>4)</sup>. Als Maß für die  $\sigma$ -Donatorstärke wurde die Dissoziationskonstante  $K_{Diss}$  der Komplexverbindungen  $(CH_3)_3B:D$  gewählt<sup>7)</sup>. Zum Vergleich sind in der Tab. 1 auch die entsprechenden Derivate von  $C_5H_5Mn(CO)_3$  angegeben<sup>4)</sup>.

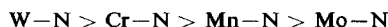
Tab. 1. Photochemisch hergestellte Aminderivate der Metallhexacarbonyle und ihre Stabilitäten

Nr.	Donator D	$K_{Diss}$ <sup>7)</sup>	$W(CO)_5D$	$Cr(CO)_5D$	$C_5H_5Mn(CO)_2D$ <sup>4)</sup>	$Mo(CO)_5D$
1	Pyrrolidin	0.0035	++++	++++	++++	++++
2	Piperidin	0.021	++++ <sup>8)</sup>	++++ <sup>8)</sup>	++++	++++ <sup>8)</sup>
3	Dimethylamin	0.021	++++	++++	++++	++++
4	n-Hexylamin	0.039	++++	++++	++	+
5	n-Propylamin	0.06	++++	++	++	++
6	Äthylamin	0.07	++++	++	++	++
7	Trimethylamin	0.47	++++	++	++	++
8	Ammoniak	4.6	+++	++	+	+++
9	Triäthylamin	> 10	+++ <sup>8)</sup>	++ <sup>8)</sup>	+	-

++++ an der Luft stabil; +++ unter  $N_2$  stabil; ++ instabil, isolierbar; + instabil, nicht isolierbar, Nachweis durch Donatorenaustausch; - kein Monosubstitutionsprodukt.

Die Stabilität der Derivate der Metallcarbonyle nimmt analog den Derivaten von  $C_5H_5Mn(CO)_3$  mit abnehmender  $\sigma$ -Donatorstärke des Liganden D ab.

Die stabilsten Derivate bildet  $W(CO)_6$ . Aus der Stabilität der Derivate mit den schwächsten Donatoren wie  $NH_3$  und  $N(C_2H_5)_3$  ergibt sich aus Tab. 1 die relative Abstufung der  $\sigma$ -Acceptorstärke der  $Me-N$ -Bindung in  $Me(CO)_5D$  bzw. in  $C_5H_5Mn(CO)_2D$  zu:



4) W. Strohmeier und J. F. Guttenberger, Chem. Ber. **97**, 1256 (1964).

5) W. Strohmeier, J. F. Guttenberger und G. Popp, Chem. Ber. **98**, 2248 (1965).

6) W. Strohmeier und H. Grübel, Z. Naturforsch. **21b**, 82 (1966); weitere Arbeiten sind im Druck.

7) F. G. A. Stone, Chem. Reviews **58**, 101 (1958), dort Angabe der Originalliteratur.

8) W. Strohmeier, Kl. Gerlach und D. v. Hobe, Chem. Ber. **94**, 164 (1961).

## B. Thermische Reaktionen

Nachdem der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der thermischen Bildung der Monosubstitutionsprodukte nach (2) die Abdissoziation von CO nach einem  $S_N1$ -Mechanismus ist, sollte für die Reaktionsgeschwindigkeit nur die Reaktionstemperatur maßgebend sein, während ein inertes Lösungsmittel kaum einen Einfluß haben sollte. Lösungsmittel, welche jedoch als  $\pi$ - oder  $n$ -Donatoren wie z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe oder Äther fungieren, könnten sehr wohl die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, da wegen der möglichen Stabilisierung des primär gebildeten Acceptors  $\{M(CO)_5\}$  durch das Lösungsmittel unter Bildung von  $Me(CO)_5 \cdots Solvens$  die Geschwindigkeit der Rückreaktion  $\{Me(CO)_5\} + CO \rightarrow Me(CO)_6$  vermindert wird. Weiterhin hängt natürlich die Reaktionsgeschwindigkeit von der thermischen Stabilität der Metall—CO-Bindung in dem betreffenden Metallcarbonyl ab.

Um die einzelnen Einflüsse auf die thermische Bildung von Monosubstitutionsprodukten der Metallcarbonyle zu untersuchen, wurde zunächst als starker  $n$ -Donator Pyrrolidin verwendet, da die damit erhaltenen Metallcarbonylderivate thermisch am stabilsten sind. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt. Von den untersuchten Metallhexacarbonylen reagiert unter den in Tab. 2 angegebenen Bedingungen  $W(CO)_6$  erst bei  $98^\circ$ , während mit  $Cr(CO)_6$  und  $Mo(CO)_6$  bereits bei  $81^\circ$  Substitutionsprodukte erhalten werden, wobei die Ausbeuten an  $Mo(CO)_5D$  größer sind als an  $Cr(CO)_5D$  (Tab. 2, Nr. 2). Faßt man *formal*  $Me(CO)_6$  als ein Metallcarbonylderivat  $Me(CO)_5D$  mit  $D = CO$  auf, so erhält man die zur  $Me-N$ -Bindung analoge (siehe oben) Abstufung der Stabilität der  $Me=CO$ -Bindung, wie sie mehrfach schon festgestellt wurde<sup>9)</sup>.

Die thermisch wesentlich instabilere  $Mo=CO$ -Bindung erklärt auch die bereits bei  $98^\circ$  überwiegende Mehrfachsubstitution (Versuch Nr. 4), welche bei  $W(CO)_6$  und  $Cr(CO)_6$  erst bei  $142^\circ$  beobachtet wurde.

Tab. 2. Ausbeuten bei der thermischen Herstellung von  $Me(CO)_5D$  (3 mMol  $Me(CO)_6$  + 3 mMol Pyrrolidin in 25 ccm Lösungsmittel; Reaktionszeit 6 Std.n.; Reaktionstemperatur: Siedepunkt der Lösung)\*)

Nr.	Lösungsmittel	Sdp.	$W(CO)_5D$	Ausbeute in mg $Cr(CO)_5D$	$Mo(CO)_5D$
1	Heptan + Isopropyl- äther (1 : 1)	$73^\circ$	—	—	—
2	Benzol	$81^\circ$	—	25 (3%)	204 (22%)
3	Heptan	$98^\circ$	—	53 (7%)	20 (2%) Zers.
4	Isopropyläther + Butyläther (1 : 1.9)	$98^\circ$	522 (44%)	103 (13%)	10 (1%) Mehrfachsubst.
5	Toluol	$110^\circ$	791 (67%)	365 (46%)	— Mehrfachsubst.
6	Butyläther	$142^\circ$	280 (24%) Mehrfachsubst.	— Zers. Mehrfachsubst.	— Zers. Mehrfachsubst.
7	Nonan	$151^\circ$	59 (5%) Mehrfachsubst.	— Zers. Mehrfachsubst.	— Zers. Mehrfachsubst.

\* Zers.: während der Reaktion tritt Zersetzung auf; Mehrfachsubst.: es wurden die Di- und Trisubstitutionsprodukte gebildet; — es konnte kein Monosubstitutionsprodukt isoliert werden.

<sup>9)</sup> L. H. Jones in Theory and Structure of Complex Compounds, S. 45, Pergamon Press, London 1964; R. B. King in Advances in Organometallic Chemistry, Vol. II, S. 191, Academic Press, 1964; H. Werner und R. Prinz, Angew. Chem. 77, 1041 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 994 (1965), u. a.

Der Einfluß des Lösungsmittels zeigt sich deutlich beim Vergleich der Versuche Nr. 3 und 4 bei  $W(CO)_6$  und  $Cr(CO)_6$ . Trotz gleicher Reaktionstemperatur tritt in Heptan keine CO-Abspaltung und Bildung von  $W(CO)_5D$  auf, da die Rückreaktion (Gl. 2) überwiegt, während bei der gleichen Reaktionstemperatur in Äther eine lebhaftere CO-Abspaltung beobachtet wurde. In diesem Falle wird das zunächst gebildete  $\{Me(CO)_5\}$  als Komplex  $Me(CO)_5 \cdots \text{Äther}$  stabilisiert und reagiert dann mit dem Donator D zu  $Me(CO)_5D$ . Wird in Versuch Nr. 4 kein Pyrrolidin zugegeben, so tritt keine CO-Abspaltung auf.

Unter den in der Tab. 2 angegebenen Reaktionsbedingungen erhält man die besten Ausbeuten an Monosubstitutionsprodukt für  $W(CO)_6$  und  $Cr(CO)_6$  in siedendem Toluol und für  $Mo(CO)_6$  in siedendem Benzol.

Es wurde nun in diesen Lösungsmitteln die thermische Bildung von  $Me(CO)_5D$  für den schwächeren Donator n-Propylamin (siehe Tab. 1) untersucht. Die Ergebnisse enthält Tab. 3, wobei bis zur Abspaltung von 1 Äquivalent CO pro eingesetztem  $Me(CO)_6$  umgesetzt wurde. Die Ausbeuten mit Propylamin liegen etwas tiefer als mit Pyrrolidin, da das Endprodukt instabiler ist.

Tab. 3. Ausbeuten bei der thermischen Herstellung von  $Me(CO)_5D$  (3 mMol  $Me(CO)_6$  + 3 mMol Donator, gelöst in 25 ccm Lösungsmittel; Reaktionstemperatur: Siedepunkt der Lösung)

Donator	Ausbeute in mg		
	$W(CO)_5D$ (in Toluol)	$Cr(CO)_5D$ (in Toluol)	$Mo(CO)_5D$ (in Benzol)
Pyrrolidin	791 (67%)	365 (46%)	204 (22%)
n-Propylamin	579 (51%)	120 (16%)	130 (15%)

Unter geeigneten Bedingungen ist somit auch die thermische Herstellung von Metallcarbonylderivaten  $Me(CO)_5D$  mit einem schwächeren Donator als Pyrrolidin möglich.

Entsprechende Versuche zur thermischen Herstellung der Derivate  $C_5H_5Mn(CO)_2D$  und  $p-(CO_2C_2H_5)_2C_6H_4Cr(CO)_2D$  mit  $D = \text{Pyrrolidin}$  führten zu keinem Ergebnis.

### C. Vergleich der thermischen und photochemischen Herstellung

Falls die Stickstoff-Basen D keinen zu hohen Dampfdruck bei der Reaktionstemperatur besitzen, können die Derivate  $Me(CO)_5D$  thermisch hergestellt werden. In allen anderen Fällen wird jedoch die photochemische Methode das Verfahren der Wahl sein. Die Derivate von  $Cr(CO)_6$  und  $W(CO)_6$  werden photochemisch besonders einfach und rein erhalten, wenn die Tetrahydrofuran-Lösung von  $Cr(CO)_6$  bzw.  $W(CO)_6$  bis zur Abspaltung von 1 Moläquivalent CO bestrahlt, dann der Donator zugegeben und das Lösungsmittel abgezogen wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

### Photochemische Ansätze

*Methode I:* Zur Herstellung der monosubstituierten Derivate  $Me(CO)_5D$  des Chrom- und Wolframhexacarbonyls wurden 12 mMol  $Me(CO)_6$  in 300 ccm Tetrahydrofuran gelöst und mit einer Schliff-Tauch-Lampe PI 321 (Quarzlampenges. Hanau/Main) bis zur Abspaltung von 12 mMol CO bestrahlt<sup>10</sup>. Je 50 ccm dieser bestrahlten Lösung wurden mit 2 ccm Donator, wobei Äthylamin, Dimethylamin, Trimethylamin und Ammoniak als 30-proz. wäßrige Lösungen verwendet wurden, versetzt, die Lösung im Rotationsverdampfer bei 40°/20 Torr so weit als möglich eingeeengt, der feste oder schmierige Rückstand 1 Stde. bei 40° i. Hochvak. vom überschüss. Amin befreit, dann 3mal mit je 15 ccm heißem Heptan extrahiert, die vereinten Heptanlösungen filtriert und das Filtrat bei 20°/10 Torr auf 2 ccm im Rotationsverdampfer eingeeengt, wobei die Monoverbindung in meist analysenreiner Form ausfiel. Sie wurde nach Dekantieren des Heptans i. Hochvak. getrocknet und anschließend sublimiert. Die hergestellten Verbindungen zeigt Tab. 4. Analog wurde Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-äthylamin gewonnen.

Tab. 4. Die photochemisch hergestellten Verbindungen  $Cr(CO)_5D$  und  $W(CO)_5D$  sowie  $C_5H_5Mn(CO)_2NH_2C_2H_5$

Nr.	Verbindung	% Ausb. (mg)	Subl.- Temp.	Schmp. Farbe	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
						C	H	N	Metall
1	Chrom-pentacarbonylpyrrolidin	28 (146)	65°	73° gelb	$C_9H_9CrNO_5$ (263.2)	Ber. 41.07	3.45	5.32	19.76
2	Chrom-pentacarbonyl-n-propylamin	38 (192)	65°	76° gelb	$C_8H_9CrNO_5$ (251.2)	Ber. 38.25	3.61	5.58	20.71
3	Chrom-pentacarbonyl-äthylamin	20 (95)	70°	61° gelborange	$C_7H_7CrNO_5$ (237.1)	Ber. 35.45	2.98	5.91	21.93
4	Chrom-pentacarbonyl-n-hexylamin	25 (150)	80°	35° gelb	$C_{11}H_{15}CrNO_5$ (293.2)	Ber. 45.05	5.16	4.78	17.74
5	Chrom-pentacarbonyl-dimethylamin	25 (120)	70°	36° gelb	$C_7H_7CrNO_5$ (237.1)	Ber. 35.45	2.98	5.91	21.93
6	Chrom-pentacarbonyl-trimethylamin	27 (137)	70°	76° gelb	$C_8H_9CrNO_5$ (251.2)	Ber. 38.25	3.61	5.58	20.71
7	Chrom-pentacarbonyl-ammoniak	61 (258)	65°	Zers.-P. 150°, gelb	$C_5H_5CrNO_5$ (209.1)	Ber. 28.72	1.45	6.70	24.87
8	Wolfram-pentacarbonyl-pyrrolidin	33 (260)	65°	78° gelb	$C_9H_9WNO_5$ (395.0)	Ber. 27.36	2.30	3.55	46.54
9	Wolfram-pentacarbonyl-n-propylamin	24 (186)	60°	95° gelb	$C_8H_9WNO_5$ (383.0)	Ber. 25.08	2.37	3.66	48.00
10	Wolfram-pentacarbonyl-äthylamin	28 (210)	50°	88° gelb	$C_7H_7WNO_5$ (369.0)	Ber. 22.78	1.91	3.80	49.83
11	Wolfram-pentacarbonyl-n-hexylamin	32 (272)	70°	45° gelb	$C_{11}H_{15}WNO_5$ (425.1)	Ber. 31.08	3.25	3.45	43.1
12	Wolfram-pentacarbonyl-dimethylamin	32 (230)	50°	71° gelb	$C_7H_7WNO_5$ (369.0)	Ber. 22.78	1.91	3.80	49.83
13	Wolfram-pentacarbonyl-trimethylamin	27 (196)	50°	105° gelb	$C_8H_9WNO_5$ (383.0)	Ber. 25.08	2.37	3.66	48.00
14	Wolfram-pentacarbonyl-ammoniak	71 (485)	—	Zers.-P. 150°, gelb	$C_5H_5WNO_5$ (349.9)	Ber. 17.61	0.89	4.11	53.93
15	Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-äthylamin	12 (56)	—	83° orangebraun	$C_5H_7MnNO_2$ (221.1)	Ber. 48.89	5.47	6.33	24.85
						Gef. 48.53	5.09	6.51	24.6

*Methode II:* Die Molybdänverbindungen  $Mo(CO)_5D$  können nicht nach dieser vereinfachten photochemischen Methode hergestellt werden. Es gelang aber, sie nach den folgenden Vorschriften photochemisch herzustellen, wobei die schon früher beschriebene Apparatur verwendet wurde<sup>11</sup>.

16. *Molybdän-pentacarbonyl-pyrrolidin:* 136 mg (0,51 mMol)  $Mo(CO)_6$  und 56 mg (0,8 mMol) *Pyrrrolidin* in 25 ccm Heptan wurden unter Einleiten von CO bei 60° 2 Stdn.

<sup>10</sup>) *W. Strohmeier* und *Cl. Barbeau*, Makromolekulare Chem. **81**, 86 (1965).

<sup>11</sup>) *W. Strohmeier* und *Kl. Gerlach*, Chem. Ber. **94**, 398 (1961).

bestrahlt, die Lösung dann filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bei 40°/40 Torr abgezogen. Aus dem Rückstand wurde i. Hochvak. bei Raumtemperatur zunächst das  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und dann bei 35° die Substanz heraussublimiert. Ausb. 50 mg (32%, bez. auf  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ). Gelbe Kristalle, Schmp. 53°.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{MoNO}_5$  (307.1) Ber. C 35.20 H 2.95 Mo 31.24 N 4.56  
Gef. C 35.44 H 2.70 Mo 31.4 N 4.75

17. *Molybdän-pentacarbonyl-dimethylamin*: 213 mg (0.8 mMol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und 0.5 ccm einer wäbr. *Dimethylamin*-Lösung (2.5 mMol) wurden in Tetrahydrofuran bei 40° unter Durchleiten von  $\text{N}_2$  2 Stdn. bestrahlt. Aufarbeitung analog 16. Ausb. nach 2maliger Sublimation bei 50° 24 mg (11%, bez. auf  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ). Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 50°.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{MoNO}_5$  (281.1) Ber. C 29.91 H 2.51 Mo 34.14 N 4.98  
Gef. C 30.02 H 2.42 Mo 33.8 N 5.19

18. *Molybdän-pentacarbonyl-n-propylamin*: 191 mg (0.72 mMol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und 0.5 ccm (6 mMol) *n-Propylamin* wurden in Heptan bei 35° unter Durchleiten von  $\text{N}_2$  2 Stdn. bestrahlt. Aufarbeitung analog 16. Ausb. des bei 50° sublimierten Produktes 22 mg (9%, bez. auf  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ). Hellgelbe Kristalle, Schmp. 74°.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{MoNO}_5$  (295.1) Ber. C 32.56 H 3.07 Mo 32.51 N 4.75  
Gef. C 32.81 H 3.01 Mo 32.2 N 4.97

19. *Molybdän-pentacarbonyl-äthylamin*: 152 mg (0.58 mMol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und 1 ccm wäbr. *Äthylamin*-Lösung (5.2 mMol) wurden bei Raumtemperatur unter Durchleiten von  $\text{N}_2$  2 Stdn. bestrahlt. Aufarbeitung analog 16. Sublimationstemp. 35°. Ausb. 12 mg (7%, bez. auf  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ). Hellgelbe Kristalle, Schmp. 60°.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{MoNO}_5$  (281.1) Ber. C 29.91 H 2.51 Mo 34.14 N 4.98  
Gef. C 30.01 H 2.39 Mo 34.4 N 5.24

20. *Molybdän-pentacarbonyl-trimethylamin*: Aus 164 mg (0.62 mMol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und 1 ccm wäbr. *Trimethylamin*-Lösung (3.5 mMol) in Heptan bei 30° analog 16. Sublimationstemp. 40°. Ausb. 85 mg (46%, bez. auf  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ). Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 80°.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{MoNO}_5$  (295.1) Ber. C 32.56 H 3.07 Mo 32.51 N 4.75  
Gef. C 32.69 H 3.28 Mo 32.2 N 4.98

21. *Molybdän-pentacarbonyl-ammoniak*: 218 mg (0.82 mMol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  wurden in 25 ccm Tetrahydrofuran bei 30° unter Durchleiten eines  $\text{NH}_3/\text{CO}$ -Stromes (1:1) 2 Stdn. bestrahlt, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bei 30°/30 Torr abgezogen, bei Raumtemperatur i. Hochvak. nicht umgesetztes  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  aus dem Rückstand heraussublimiert, der Rückstand dann in Aceton gelöst, die Lösung filtriert und die Acetonlösung in die doppelte Menge Wasser eingetropf. Der ausfallende gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, nochmals aus Aceton mit Wasser ausgefällt und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 50 mg (24%, bez. auf  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ). Hellgelbe Substanz, Zers.-P. 100°.

$\text{C}_5\text{H}_3\text{MoNO}_5$  (253.0) Ber. C 23.73 H 1.20 Mo 37.92 N 5.54  
Gef. C 23.91 H 1.11 Mo 37.7 N 5.43

### Thermische Ansätze

3 mMol  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  bzw.  $\text{W}(\text{CO})_6$  und 3 mMol des *Donators*, gelöst in 25 ccm des Lösungsmittels (Tab. 2 und 3), wurden in einem Schliffkolben mit Rückflußkühler im Ölbad erhitzt, so daß die Lösung gerade siedete. Das abgespaltene CO wurde in einer pneumatischen Wanne aufgefangen. Da  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  aus der siedenden Lösung heraussublimiert, mußte in diesen Fällen das schon früher beschriebene Reaktionsgefäß verwendet werden<sup>12)</sup>.

<sup>12)</sup> W. Strohmeier, Chem. Ber. 94, 2490 (1961).