

Helmut Werner und Richard Prinz

Kinetische Untersuchungen über Substitutionsreaktionen an Metallkomplexen, III¹⁾

Zum Mechanismus der thermischen Umsetzungen der Metallhexacarbonylverbindungen des Chroms, Molybdäns und Wolframs mit n-Donatoren²⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 27. Juni 1966)

Die Metallhexacarbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs reagieren mit n-Donatoren L_n , wie z. B. Aminen, Phosphinen, Arsinen, Stibinen und Isonitrilen, nach einem S_N1 -Dissoziationsmechanismus. Im primären und zugleich geschwindigkeitsbestimmenden Schritt entsteht ein $Me(CO)_5$ -Molekülbruchstück, das mit L_n in einem schnellen Sekundärschritt die Verbindungen $L_nMe(CO)_5$ bildet. Die Geschwindigkeit der Weitersubstitution hängt ab von der Natur des Liganden L_n . Die Aktivierungsenergien für die Umsetzungen der Metallhexacarbonyle mit $[-CH_2N(CH_3)-]_3$ und $P(C_6H_5)_3$ nehmen in der Reihe von Molybdän über Chrom zu Wolfram zu und stimmen gut mit denjenigen für den CO-Austausch von $Me(CO)_6$ mit ^{14}CO in der Gasphase überein. Stark basische Solventien wie z. B. cyclische Äther begünstigen die untersuchten Substitutionsreaktionen. Die Darstellung der Verbindungen $Cr(CO)_5P(C_6H_{11})_3$, $Mo(CO)_5P(C_6H_{11})_3$, $Mo(CO)_5P(OC_2H_5)_3$, $Mo(CO)_5(CNC_6H_{11})$ und $W(CO)_5(CNC_6H_{11})$ wird beschrieben.

Mit der Darstellung von Aminmetallcarbonylen des Typs $(Pyridin)_3Me(CO)_3$ und $(o.o'$ -Phenanthrolin) $Me(CO)_4$ ($Me = Cr, Mo, W$) hatten 1935 *Hieber* und Mitarbb.^{3,4)} erstmals gezeigt, daß die CO-Gruppen von Chrom-, Molybdän- und Wolframhexacarbonyl durch andere Liganden ersetzt werden können. Zahlreiche spätere Untersuchungen erbrachten den Beweis, daß solche Substitutionsreaktionen nicht nur mit Aminen, sondern ebenso mit anderen n-Donatoren wie z. B. Phosphinen, Arsinen, Stibinen oder Isonitrilen erfolgen. Über den Mechanismus dieser durch Zufuhr thermischer oder photochemischer Energie ausgelösten Umsetzungen war bis in jüngster Zeit nur sehr wenig bekannt. Für die *photochemisch* induzierten Substitutionsreaktionen sicherten die vor allem in den Arbeitskreisen von *Stroh-*

1) II. Mittel.: *H. Werner*, *J. organometal. Chem.* **5**, 100 (1966).

2) Auszugsweise vorgetragen auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Bonn, 13.–18. 9. 1965; siehe auch *H. Werner* und *R. Prinz*, *Angew. Chem.* **77**, 1041 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 994 (1965).

3) *W. Hieber* und *F. Mühlbauer*, *Z. anorg. allg. Chem.* **221**, 337 (1935).

4) *W. Hieber* und *E. Romberg*, *Z. anorg. allg. Chem.* **221**, 349 (1935).

*meier*⁵⁾ und *Sheline*⁶⁾ durchgeführten eingehenden Untersuchungen einen S_N1 -Mechanismus. Danach wird im Primärschritt aus einem Molekül $Me(CO)_6$ ($Me = Cr, Mo, W$) durch Aufnahme eines Lichtquants ein angeregtes Teilchen $\{Me(CO)_6\}^*$ gebildet, aus dem nach Abspaltung einer CO-Gruppe das Molekülbruchstück $Me(CO)_5$ entsteht, das in einem weiteren Reaktionsschritt den substituierenden Liganden in die Koordinationslücke einlagert.

Die Frage nach dem Mechanismus der *thermischen* Substitutionsreaktionen der Metallhexacarbonyle harpte noch ihrer endgültigen Antwort. Eine kinetische Studie von *Pajaro, Calderazzo* und *Ercoli*⁷⁾ über den Austausch der CO-Gruppen im $Cr(CO)_6$ gegen markiertes Kohlenoxid in der Gasphase hatte ergeben, daß die Geschwindigkeit dieser Reaktion unabhängig von der Konzentration an ^{14}CO ist. Wie *Cetini* und *Gambino*^{8,9)} später zeigen konnten, gilt dies auch für die entsprechenden Umsetzungen von $Mo(CO)_6$ und $W(CO)_6$ mit markiertem Kohlenoxid. Vor zwei Jahren von uns begonnene kinetische Untersuchungen über den Mechanismus der thermischen Umsetzungen von Molybdänhexacarbonyl mit n - und π -Donatoren^{1,10,11)} waren ebenfalls mit der Vorstellung in Einklang, daß hierbei als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Abspaltung einer CO-Gruppe aus $Mo(CO)_6$ und die Bildung eines $Mo(CO)_5$ -Fragments als primäre Zwischenverbindung erfolgt. Es lag daher die Vermutung nahe, daß allgemein Substitutionsreaktionen der Metallhexacarbonyle — unabhängig von der Art des Metalls und des substituierenden Liganden — nach einem solchen Dissoziationsmechanismus ablaufen, was nun durch weitere Untersuchungen, vor allem auch am Chrom- und Wolframhexacarbonyl, bestätigt werden sollte.

I. Kinetische Untersuchungen und Charakterisierung der Reaktionsprodukte

Die Untersuchungen zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit gründeten sich ausschließlich auf IR-spektroskopische Messungen (Ergebnisse siehe Tab. 1—4). In den während einer Umsetzung in bestimmten Zeitabständen entnommenen Proben wurde die jeweils vorhandene Konzentration an Ausgangsverbindung $Me(CO)_6$ an Hand der intensiven, auf Grund der Symmetriegruppe O_h zu erwartenden einzigen ν_{CO} -Bande (in n -Decan/Cyclohexan bei $\sim 1990/cm$, in Dioxan/Tetrahydrofuran bei $\sim 1980/cm$) ermittelt. Eine genaue IR-spektroskopische Konzentrationsbestimmung der Reaktionsprodukte ist nur für die Verbindungen $L_nMe(CO)_5$ ($L_n = PR_3, P(OR)_3, AsR_3, SbR_3, CNR$) möglich, die — wie die Metallhexacarbonyle — in den verwendeten Lösungsmittelgemischen mäßig bis gut löslich sind. Sie sind durch eine scharfe IR-aktive CO-Valenzschwingung im Bereich von ~ 1940 — $1970/cm$ charakterisiert. Bei allen von uns untersuchten Reaktionen mit einzähnigen n -Donatoren im Molverhältnis 1:1 stimmen die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für die Abnahme der Konzentration an $Me(CO)_6$ und für die Zunahme der Konzentration an $L_nMe(CO)_5$ innerhalb der Fehlergrenze ($\pm 5\%$) gut überein.

5a) *W. Strohmeier* und *K. Gerlach*, Chem. Ber. **94**, 398 (1961); 5b) *W. Strohmeier* und *D. v. Hobe*, ebenda **94**, 761 (1961); 5c) s. auch die zusammenfassende Arbeit *W. Strohmeier*, Angew. Chem. **76**, 873 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 730 (1964).

6a) *G. R. Dobson, M. A. El Sayed, I. W. Stolz* und *R. K. Sheline*, Inorg. Chem. **1**, 526 (1962); 6b) *I. W. Stolz, G. R. Dobson* und *R. K. Sheline*, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3589 (1962); 6c) *I. W. Stolz, G. R. Dobson* und *R. K. Sheline*, ebenda **85**, 1013 (1963); 6d) *I. W. Stolz, G. R. Dobson* und *R. K. Sheline*, Inorg. Chem. **2**, 1264 (1963).

7) *G. Pajaro, F. Calderazzo* und *R. Ercoli*, Gazz. chim. ital. **90**, 1486 (1960).

8) *G. Cetini* und *O. Gambino*, Atti Accad. Sci. Torino **97**, 757 (1963).

9) *G. Cetini* und *O. Gambino*, Atti Accad. Sci. Torino **97**, 1197 (1963).

10) *R. Prinz*, Diplomarb., Univ. München 1965.

11) *H. Werner* und *R. Prinz*, J. organometal. Chem. **5**, 79 (1966).

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung der Umsetzungen von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit n-Donatoren L_n in n-Decan/Cyclohexan bei $122.5 \pm 0.3^\circ$

Versuch	$\text{Cr}(\text{CO})_6$ (mMol/l)	Donator L_n	Molverh. $\text{Cr}(\text{CO})_6:\text{L}_n$	$10^5 \cdot k_1$ (sec^{-1})
1	1.84	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$	1 : 1	7.15
2	1.86	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$	1 : 10	7.28
3	1.86	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$	1 : 2	7.21
4	1.87	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$	1 : 10	7.25
5	1.85	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$	1 : 20	7.41
6	1.85	$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$	1 : 2	7.04
7	1.87	$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-]_3$	1 : 2	7.15
8	1.92	$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-]_3$	1 : 10	7.21
9	1.90	$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-]_3$	1 : 100	7.34
10	1.90	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	1 : 1	6.92
11	1.86	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1 : 1	6.97
12	1.87	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1 : 10	7.02
13	1.87	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1 : 20	6.88
14	1.80	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1 : 1	7.02
15	1.84	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1 : 10	7.18
16	1.87	$\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1 : 1	6.83

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung der Umsetzungen von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit n-Donatoren L_n in n-Decan/Cyclohexan bei $97.8 \pm 0.2^\circ$

Versuch	$\text{Mo}(\text{CO})_6$ (mMol/l)	Donator L_n	Molverh. $\text{Mo}(\text{CO})_6:\text{L}_n$	$10^5 \cdot k_1$ (sec^{-1})
1	1.96	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$	1 : 1	5.87
2	2.00	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$	1 : 10	6.08
3	2.10	$\text{CH}_2[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	1 : 2	5.87
4	2.04	$\text{CH}_2[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	1 : 10	5.73
5	2.03	$\text{CH}_2[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	1 : 40	6.11
6	2.03	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$	1 : 2	5.92
7	2.03	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$	1 : 10	6.03
8	2.00	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$	1 : 30	6.14
9	2.07	$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$	1 : 10	5.82
10	1.96	$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-]_3$	1 : 2	5.94
11	2.04	$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-]_3$	1 : 10	5.99
12	2.03	$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-]_3$	1 : 20	5.95
13	2.05	$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-]_3$	1 : 50	6.04
14	2.07	$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-]_3$	1 : 100	6.12
15	2.01	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	1 : 1	5.85
16	1.98	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1 : 1	6.02
17	2.02	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1 : 10	5.96
18	2.01	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1 : 20	6.16
19	2.04	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1 : 1	6.11
20	2.02	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1 : 10	6.27
21	1.98	$\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1 : 1	5.81

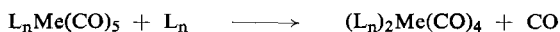
Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung der Umsetzungen von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit n-Donatoren L_n in Dioxan/Tetrahydrofuran bei $82.3 \pm 0.2^\circ$

Versuch	$\text{Mo}(\text{CO})_6$ (mMol/l)	Donator L_n	Molverh. $\text{Mo}(\text{CO})_6:\text{L}_n$	$10^4 \cdot k_1$ (sec ⁻¹)
1	5.75	$\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	1 : 1	1.14
2	5.73	$\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	1 : 10	1.09
3	5.75	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	1 : 1	1.28
4	5.80	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1 : 1	1.18
5	5.80	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1 : 10	1.16
6	5.76	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1 : 20	1.22
7	5.81	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1 : 1	1.33
8	5.81	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1 : 10	1.30
9	5.74	$\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1 : 1	1.33
10	5.82	$\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1 : 10	1.31
11	5.78	$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-]_3$	1 : 5	1.46
12	5.75	$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-]_3$	1 : 10	1.35
13	5.73	$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-]_3$	1 : 50	1.45

Tab. 4. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung der Umsetzungen von $\text{W}(\text{CO})_6$ mit n-Donatoren in n-Decan/Cyclohexan bei $149.0 \pm 0.3^\circ$

Versuch	$\text{W}(\text{CO})_6$ (mMol/l)	Donator L_n	Molverh. $\text{W}(\text{CO})_6:\text{L}_n$	$10^5 \cdot k_1$ (sec ⁻¹)
1	1.80	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$	1 : 1	2.58
2	1.76	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$	1 : 10	2.67
3	1.76	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$	1 : 2	2.82
4	1.75	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$	1 : 20	2.94
5	1.83	$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$	1 : 1	2.78
6	1.80	$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$	1 : 10	2.83
7	1.80	$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-]_3$	1 : 2	2.74
8	1.76	$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-]_3$	1 : 10	2.88
9	1.76	$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-]_3$	1 : 20	2.80
10	1.75	$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-]_3$	1 : 50	2.87
11	1.78	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1 : 1	2.60
12	1.76	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1 : 10	2.64
13	1.76	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1 : 50	2.83
14	1.78	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1 : 1	2.54
15	1.77	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1 : 10	2.72

Mit einem Überschuß an L_n für $\text{L}_n = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ reagieren die primär gebildeten Monosubstitutionsprodukte gemäß



weiter zu den disubstituierten Komplexen, die bei Verwendung von n-Decan/Cyclohexan als Lösungsmittel analysenrein ausfallen. Sie lösen sich in Dioxan/Tetrahydrofuran und zeigen hier ν_{CO} -Banden bei ~ 2020 , ~ 1930 , ~ 1910 und $\sim 1900/\text{cm}$. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten basierte bei diesen Umsetzungen allein auf der Abnahme der CO-Valenzschwingung der Metallhexacarbonyle. Für $L_n = \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ ist unter den gewählten Reaktionsbedingungen auch bei einem Molverhältnis $\text{Me}(\text{CO})_6 : L_n = 1 : 10$ das Ausmaß der Disubstitution nur gering.

Bei den Reaktionen von $\text{Me}(\text{CO})_6$ mit Di- und Triaminen entstehen die Verbindungen $L_n\text{Me}(\text{CO})_4$ ($L_n = \text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, $\text{CH}_2[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$) bzw. $L_n\text{Me}(\text{CO})_3$ ($L_n = \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$, $[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-]_3$), die in n-Decan/Cyclohexan unlöslich, in Dioxan/Tetrahydrofuran nur mäßig löslich sind. Ihre Zusammensetzung wurde analytisch gesichert. Die IR-Spektren der den Reaktionslösungen entnommenen Proben geben hier nur den Abfall der $\text{Me}(\text{CO})_6$ -Bande wieder. Ein spektroskopischer Nachweis für die Bildung von Zwischenstufen, in denen nur eines der Stickstoffatome der mehrzähligen Liganden eine koordinative Bindung eingeht, gelang bisher nicht.

In Dioxan/Tetrahydrofuran reagiert $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit Äthylendiamin schneller als mit den anderen in diesem Solvens verwendeten n-Donatoren. Als Reaktionsprodukt entsteht hierbei nicht — wie bei der gleichen Umsetzung in n-Decan/Cyclohexan — der Chelatkomplex $\text{Mo}(\text{CO})_4[\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2]$, sondern eine stickstoffreichere Verbindung, mit deren Strukturklärung wir noch beschäftigt sind. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß nach neuesten Ergebnissen von *Murdoch* und *Henzi*¹²⁾ die Einwirkung von Äthylendiamin auf die Halogenmolybdänpentacarbonylat-Anionen, $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{X}]^-$, in Tetrahydrofuran zu einem Bis(äthylendiamin)-molybdäntricarbonyl führt. Ein Komplex der Zusammensetzung $\text{Mo}_2(\text{CO})_6[\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2]_3$ ist schon früher von *Hieber* und *Mühlbauer*¹³⁾ beschrieben worden.

II. Solvenseinfluß

Ursprünglich hatten wir bei unseren kinetischen Untersuchungen über die Umsetzungen von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit n- und π -Donatoren^{1,10,11)} als Lösungsmittel stets ein Kohlenwasserstoffgemisch aus n-Decan und Cyclohexan verwendet, um damit jede Wechselwirkung von Solvensmolekülen mit Ausgangs-, Zwischen- oder Endprodukten auszuschließen. Auf Grund präparativer Erfahrungen war jedoch anzunehmen, daß polarere Lösungsmittel den Ablauf der hier studierten Substitutionsreaktionen beschleunigen sollten. Wir bestimmten deshalb die Geschwindigkeit der Bildung von Triphenylphosphinmolybdänpentacarbonyl in vier verschiedenen Solvensgemischen. Bei einer Reaktionstemperatur von 97.8° und einem Molverhältnis $\text{Mo}(\text{CO})_6 : \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 = 1 : 1$ betragen die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung in n-Decan/Cyclohexan $k_1 = 6.02 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$, in p-Xylol/Benzol $k_1 = 9.56 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$, in Di-n-butyläther/Diisopropyläther $k_1 = 11.77 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ und in Dioxan/Tetrahydrofuran $k_1 = 64.9 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$, was einem Verhältnis der relativen Geschwindigkeiten von $\sim 1 : 1.6 : 2 : 11$ entspricht. Diese Versuche bestätigen damit auch quantitativ, daß die Verwendung von Lösungsmitteln, die selbst Donatoreigenschaften besitzen, für die präparative Darstellung von substituierten Metallcarbonylverbindungen der Metalle

¹²⁾ H. D. Murdoch und R. Henzi, J. organometal. Chem. 5, 463 (1966).

¹³⁾ I. c. 3); s. auch W. Hieber, K. Englert und R. Rieger, Z. anorg. allg. Chem. 300, 295 (1959).

der 6. Nebengruppe von Vorteil ist. Die verwendeten cyclischen Äther, Dioxan und Tetrahydrofuran, zeichnen sich zusätzlich durch sehr gute Lösungseigenschaften aus, was z. B. für die Umsetzungen mit stärker basischen Aminen von Bedeutung sein kann.

Es gelang uns bisher nicht, auf spektroskopischem Wege die Bildung eines Metallpentacarbonylätherats $\text{Me}(\text{CO})_5\text{S}$ ($\text{S} = \text{Dioxan, Tetrahydrofuran}$) bei den thermischen Umsetzungen der Metallhexacarbonyle in Dioxan/Tetrahydrofuran *in Abwesenheit eines weiteren Donatorliganden* nachzuweisen. Nach Untersuchungen von *Strohmeier, Barbeau* und *v. Hobe*¹⁴⁾ entsteht photochemisch aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur ein wenig beständiges Molybdänpentacarbonyltetrahydrofuranat, das mit Donatoren L_n wie z. B. Aminen im Dunkeln sofort zu Verbindungen $\text{L}_n\text{Mo}(\text{CO})_5$ reagiert. Solche Metallcarbonylätherate sind wahrscheinlich erst recht bei den von uns gewählten Reaktionstemperaturen instabil. Erhitzt man $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in Dioxan oder Tetrahydrofuran zum Sieden, so tritt eine Gelbfärbung der Lösungen auf, jedoch ist trotz dieser deutlichen Farbänderung in den IR-Spektren neben der ν_{CO} -Bande von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ keine weitere Absorption im Bereich von 1700–2200/cm zu beobachten. In einem 2:1-Gemisch aus Dioxan und Tetrahydrofuran findet bei 82.3° eine sehr langsame Zersetzung des Molybdänhexacarbonyls statt; die Geschwindigkeitskonstante für die Abnahme der $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -Konzentration ist kleiner als $1.3 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ (vgl.: $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in Dioxan/Tetrahydrofuran bei 82.3° $k_1 = 1.18 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$).

III. Bestimmung der Aktivierungsparameter

Die aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzungen der Metallhexacarbonyle mit *N.N'.N''*-Trimethyl-hexahydro-s-triazin ($[\text{—CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{—}]_3$) und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ berechneten Aktivierungsparameter E_a und ΔS^\ddagger sind in Tab 5 zusammengestellt. Die Aktivierungsenergien nehmen in der Reihe von Molybdän über Chrom zu Wolfram zu und stimmen recht gut mit denjenigen überein, die für den CO-Austausch von $\text{Me}(\text{CO})_6$ mit ^{14}CO in der Gasphase gefunden wurden (siehe die Zahlen in eckigen Klammern in Tab. 5). Eine solche Übereinstimmung ist dann zu erwarten, wenn man annimmt, daß bei diesen Reaktionen der Übergangszustand sowohl in Lösung als auch in der Gasphase ähnliche Eigenschaften wie die betreffende Ausgangsverbindung besitzt¹⁵⁾. Das Ansteigen der Aktivierungsenergien geht im übrigen völlig konform mit der Zunahme der Kraftkonstanten für die Me—C-Valenzschwingung der Metallhexacarbonyle, die für $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 1.81, für $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 2.03 und für $\text{W}(\text{CO})_6$ 2.15 mdyne/Å betragen¹⁶⁾. Die kinetischen Messungen bestätigen damit auch quantitativ die aus zahlreichen präparativen Beobachtungen bekannte größere Reaktivität von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ gegenüber $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$, was wiederum die allgemeine Erfahrung stützt, daß Verbindungen der Elemente der 2. Übergangsreihe sehr oft reaktiver als die entsprechenden Verbindungen der Elemente der 1. und 3. Übergangsreihe sind.

¹⁴⁾ *W. Strohmeier, C. Barbeau* und *D. v. Hobe*, Chem. Ber. **96**, 3254 (1963).

¹⁵⁾ *A. A. Frost* und *R. G. Pearson*, Kinetics and Mechanism, 2nd Edit., S. 128, John Wiley and Sons Inc., New York 1961.

¹⁶⁾ *L. H. Jones* in Theory and Structure of Complex Compounds (*B. Jezowska-Trzebiatowska* Editor), S. 45, Pergamon Press, London 1964.

Tab. 5. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung der Umsetzungen von $\text{Me}(\text{CO})_6$ ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit $[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-]_3$ und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in *n*-Decan/Cyclohexan bei unterschiedlichen Temperaturen

Me	Donator L_n	Molverh. $\text{Me}(\text{CO})_6:\text{L}_n$	Temp.	$10^5 \cdot k_1$ (sec^{-1})	E_a (kcal/Mol)	ΔS^\ddagger (cal/Mol·Grad)
Cr	$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-]_3$	1:10	109.6°	1.43		
Cr	$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-]_3$	1:10	122.5°	7.21		
Cr	$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-]_3$	1:10	130.3°	18.25	37.9	15.8
Cr	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1:1	109.6°	1.31		
Cr	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1:1	122.5°	6.97		
Cr	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1:1	130.3°	18.18	38.7 [39.3 ± 0.5]	17.7
Mo	$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-]_3$	1:10	97.8°	5.99		
Mo	$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-]_3$	1:10	102.1°	9.79		
Mo	$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-]_3$	1:10	111.3°	26.80	31.4	4.3
Mo	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1:1	97.8°	6.02		
Mo	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1:1	102.1°	9.70		
Mo	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1:1	111.3°	26.30	30.8 [30.8]	2.7
W	$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-]_3$	1:10	139.0°	0.86		
W	$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-]_3$	1:10	149.0°	2.88		
W	$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-]_3$	1:10	158.3°	8.24	41.2	15.6
W	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1:1	139.0°	0.82		
W	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1:1	149.0°	2.64		
W	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1:1	158.3°	7.30	39.6 [40.4]	11.6

Es erscheint bemerkenswert, daß die in Tab. 5 angegebenen Werte für die Aktivierungsenergien merklich kleiner als die auf der Grundlage von kalorischen Messungen^{17,18)} berechneten Werte für die *durchschnittliche* Me—CO-Bindungsenergie in den Verbindungen $\text{Me}(\text{CO})_6$ sind. Wahrscheinlich ist — worauf schon von anderer Seite⁷⁾ aufmerksam gemacht wurde — für die Abspaltung der ersten CO-Gruppe aus einem Metallhexacarbonyl eine geringere Energie erforderlich als für die Abspaltung weiterer CO-Gruppen aus den entstehenden $\text{Me}(\text{CO})_n$ -Bruchstücken. Diese Annahme ist auch insofern plausibel, als bei der UV-Bestrahlung von Lösungen von $\text{Me}(\text{CO})_6$ bei tieferen Temperaturen bisher nur Moleküle $\text{Me}(\text{CO})_5$, dagegen keine CO-ärmeren Teilchen wie z. B. $\text{Me}(\text{CO})_4$ oder $\text{Me}(\text{CO})_3$ nachgewiesen werden konnten^{6b,c)}.

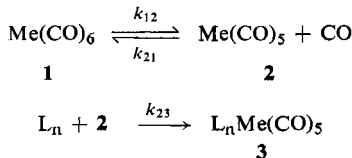
IV. Reaktionsmechanismus

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen über die Umsetzungen der Metallhexacarbonyle mit *n*-Donatoren (siehe Tab. 1—4) erlauben eine eindeutige Aussage über den hierfür zu folgernden Reaktionsmechanismus. Die Unabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der *Art* und der *Konzentration* eines bestimmten Donators L_n zeigt, daß der substituierende Ligand nicht am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist. Dieser kann daher nur in einer Dissoziation entsprechend

¹⁷⁾ F. A. Cotton, A. K. Fischer und G. Wilkinson, J. Amer. chem. Soc. **81**, 800 (1959).

¹⁸⁾ F. Basolo und R. G. Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions, S. 63, John Wiley and Sons Inc., New York 1958.

$1 \rightarrow 2 + \text{CO}$ bestehen. Die Austauschversuche der Metallhexacarbonyle mit markiertem Kohlenoxid⁷⁻⁹⁾ beweisen die Reversibilität dieses Reaktionsschritts.



Die sekundär erfolgende Addition des Liganden L_n an das Molekülbruchstück $\mathbf{2}$ verläuft bei den gewählten Reaktionsbedingungen wesentlich schneller als die Rekombination ($k_{23} \gg k_{21}$), so daß sich für die Bildungsgeschwindigkeit von $\mathbf{3}$ die Gleichung

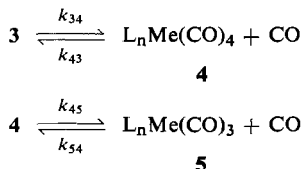
$$\frac{d[\text{L}_n\text{Me}(\text{CO})_5]}{dt} = k_{12}[\text{Me}(\text{CO})_6]$$

ergibt. Die Möglichkeit, daß die Bildung von $\mathbf{3}$ nicht über $\mathbf{2}$, sondern über ein vorgelagertes, sich sehr rasch einstellendes Gleichgewicht gemäß

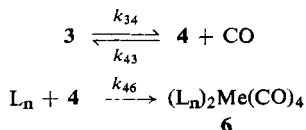


erfolgt (wobei die CO-Abspaltung aus der Zwischenverbindung $\text{L}_n\text{Me}(\text{CO})_6$ geschwindigkeitsbestimmend wäre) halten wir für wenig wahrscheinlich, da auch bei Verwendung eines Unterschusses an L_n die gleichen Geschwindigkeitskonstanten gefunden werden¹⁾

Bei den Umsetzungen mit den gewählten *mehrzähligen* Aminen verläuft die intramolekulare Weitersubstitution („substitution-nucleophilic-internal“) gemäß



ebenfalls schneller als die primäre Dissoziation (k_{34} und $k_{45} \gg k_{12}$). Für die Bildung der Verbindungen $(\text{L}_n)_2\text{Me}(\text{CO})_4$ bei den Reaktionen der Metallhexacarbonyle mit überschüssigen *einzähligen* Liganden L_n , die gemäß



erfolgen könnte^{*)}, gilt die Beziehung $k_{34} \gg k_{12}$ bei den von uns angewendeten Reaktions-temperaturen jedoch nicht. Für $\text{L}_n = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ liegen diese Geschwindigkeitskonstanten in einer vergleichbaren Größenordnung, während für $\text{L}_n = \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ $k_{34} < k_{12}$ ist.

^{*)} Vorläufige Untersuchungen sprechen dafür, daß die Bildungsgeschwindigkeit von $\text{Mo}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ aus $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ praktisch unabhängig von der Konzentration an Triphenylphosphin ist.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{34} von der Art des Donators L_n stellt kein unerwartetes Ergebnis dar. Es ist bekannt, daß die Geschwindigkeit der Umsetzungen z.B. von Mangantetracarbonylphosphinhalogeniden¹⁹⁾, $Mn(CO)_4(PR_3)X$, von Cyclopentadienylrhodiummonocarbonylphosphinen²⁰⁾, $C_5H_5Rh(CO)PR_3$, oder von Nickeltriacarbonylphosphin-Komplexen²¹⁾, $Ni(CO)_3PR_3$, mit n-Donatoren entscheidend von dem bereits koordinativ gebundenen Phosphin abhängt. Unsere Ergebnisse legen die Vermutung nahe, daß möglicherweise der Donator- bzw. Acceptorcharakter des primär eintretenden Liganden L_n für die Geschwindigkeit der Weitersubstitution maßgebend ist.

Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Basizität bzw. Nucleophilie des Lösungsmittels wirft auch die Frage nach der Rolle des Solvens bei den untersuchten Substitutionsreaktionen auf. Die verhältnismäßig geringe Geschwindigkeitserhöhung in Aromaten und aliphatischen Äthern im Vergleich zu nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffen dürfte wohl im Sinne eines polaren Solvens-effekts zu deuten sein. Dies würde bedeuten, daß der bei den Reaktionen durchlaufene Übergangszustand eine polare Struktur als die Ausgangsverbindung $Me(CO)_6$ besitzt. In den stärker basischen, cyclischen Äthern, in denen Molybdänhexacarbonyl mit Triphenylphosphin etwa 11mal schneller reagiert als in n-Decan/Cyclohexan, ist darüber hinaus eine direkte Beteiligung des Solvens als Koordinationspartner nicht auszuschließen. Der Reaktionsverlauf würde dann dem eines „solvent-assisted dissociation mechanism“^{22, 23)} entsprechen. Damit steht in Einklang, daß die Aktivierungsenergie für die Umsetzung von $Mo(CO)_6$ mit $P(C_6H_5)_3$ in Dioxan/Tetrahydrofuran mit 26.8 kcal/Mol um ~ 4 kcal/Mol kleiner als in n-Decan/Cyclohexan gefunden wurde.

Die Möglichkeit, daß für die deutliche Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit in cyclischen Äthern wie Dioxan oder Tetrahydrofuran nicht die *Basizität* bzw. *Nucleophilie* des Lösungsmittels sondern die *Dielektrizitätskonstante* desselben maßgebend ist, halten wir für wenig wahrscheinlich. Molybdänhexacarbonyl reagiert mit Triphenylphosphin in einem Gemisch aus gleichen Teilen Dioxan und Cyclohexan bei 82.1° etwa 5mal schneller ($k_1 = 5.15 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$) als in n-Decan/Cyclohexan bei der gleichen Temperatur, obwohl die Dielektrizitätskonstanten dieser beiden Solvens-Gemische nur wenig unterschiedlich sind [$DK_{20^\circ}(\text{Dioxan}) = 2.29$; $DK_{20^\circ}(\text{Cyclohexan}) = 2.02$; $DK_{20^\circ}(\text{n-Decan}) = 1.99$].

Die bisher durchgeführten kinetischen Untersuchungen erlauben die Feststellung, daß die Substitutionsreaktionen der Hexacarbonyle der Metalle der 6. Nebengruppe *unabhängig von der Größe des Zentralatoms, unabhängig von dem Typ des substituierenden Liganden und unabhängig von der Art der Energiezufuhr* einem S_N1 -Dissoziationsmechanismus gehorchen. Der Grund hierfür dürfte in den sterischen Gegebenheiten zu suchen sein, zumal auch für die Umsetzungen anderer oktaedrisch konfigurierter Metallkomplexe ein analoger Reaktionsverlauf anzunehmen ist.

19) R. J. Angelici und F. Basolo, Inorg. Chem. **2**, 728 (1963).

20) H. G. Schuster-Woldan und F. Basolo, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1657 (1966).

21) L. S. Meriwether und M. L. Fiene, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4200 (1959).

22) T. P. Jones, W. E. Harris und W. J. Wallace, Canad. J. Chem. **39**, 2371 (1961).

23) s. auch l. c. 18), S. 98.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer, danken wir sehr herzlich für sein außerordentlich förderndes Interesse und die großzügige Unterstützung dieser Arbeit, vor allem durch Überlassung der Spektrophotometer. Fräulein R. Keppeler half uns freundlicherweise bei der Aufnahme der IR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen der Metallhexacarbonyle mit den verwendeten n-Donatoren wurden in einer Atmosphäre von hochreinem Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel waren in Umlaufapparaturen über Calciumhydrid von letzten Spuren Wasser befreit und anschließend unter N_2 fraktioniert worden. Die Reinigung der Metallhexacarbonyle erfolgte durch mehrmalige Sublimation i. Vak. Tricyclohexylphosphin, Triphenylphosphin, Triphenylarsin und Triphenylstibin wurden vor ihrer Verwendung aus Äthanol bzw. Toluol umkristallisiert. Äthylendiamin, Diäthylentriamin, Cyclohexylisonitril und Triäthylphosphit waren Handelsprodukte (p. a.) und wurden analytisch bzw. gaschromatographisch auf absolute Reinheit geprüft. Bis(diäthylamino)-methan und *N.N'.N''*-Trimethyl-hexahydro-s-triazin bekamen wir freundlicherweise von Herrn Dr. K. Öfele, Anorg.-Chem. Laboratorium der Technischen Hochschule München, zur Verfügung gestellt.

Der Gang der kinetischen Untersuchungen wurde bereits in einer früheren Arbeit¹¹⁾ erläutert. Die Probenentnahme aus den Reaktionslösungen erfolgte im Abstand von 10 bis 40 Min. in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der jeweils untersuchten Reaktion. Nach der Entnahme wurden die Proben in eine IR-Zelle mit der Schichtdicke 0.1 mm eingebracht und die Spektren mit einem Perkin-Elmer-Gerät, Modell 21, aufgenommen. Aus den Spektren kann die Konzentration an Ausgangsverbindung und Reaktionsprodukten aus der Höhe der entsprechenden ν_{CO} -Banden direkt bestimmt werden.

Zur Prüfung der linearen Abhängigkeit von Extinktion und Konzentration (Lambert-Beer'sches Gesetz) wurden auch Eichmessungen durchgeführt. Von den dazu benötigten Verbindungen waren schon bekannt: $Cr(CO)_5P(C_6H_5)_3$ ²⁴⁾, $Cr(CO)_5As(C_6H_5)_3$ ²⁴⁾, $Cr(CO)_5Sb(C_6H_5)_3$ ²⁴⁾, $Mo(CO)_5P(C_6H_5)_3$ ²⁴⁾, $W(CO)_5P(C_6H_5)_3$ ²⁴⁾. Zu ihrer Darstellung arbeiteten wir ganz analog, wie es nachfolgend für das Tricyclohexylphosphinchrompentacarbonyl angegeben ist. Substanzproben von $Cr(CO)_5CNC_6H_{11}$, $Mo(CO)_5As(C_6H_5)_3$, $Mo(CO)_5Sb(C_6H_5)_3$ und $W(CO)_5As(C_6H_5)_3$ wurden uns von Herrn Dipl.-Chem. R. Aumann dankenswerterweise überlassen²⁵⁾.

1. $Cr(CO)_5P(C_6H_{11})_3$: In einem Reaktionsgefäß, das dem für die kinetischen Untersuchungen verwendeten¹¹⁾ entspricht, werden 1.00 g (4.55 mMol) $Cr(CO)_6$ und 1.07 g (3.82 mMol) $P(C_6H_{11})_3$ in einem Gemisch von 50 ccm Di-n-butyläther und 10 ccm Diisopropyläther 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion läßt man kurz abkühlen, überführt die Reaktionslösung in ein geräumiges, mit N_2 gefülltes Schlenk-Rohr und entfernt das Lösungsmittel sowie überschüss. $Cr(CO)_6$ i. Vak. Der Rückstand wird in Toluol gelöst und über eine G3-Fritte, die mit einer ~ 10 cm hohen Schicht von Al_2O_3 (neutral, Akt.-St. III) bedeckt ist, filtriert. Die Toluol-Lösung wird i. Vak. eingeengt und danach auf -20° gekühlt. Man erhält blaßgelbe Kristalle, die noch einmal aus Toluol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet werden. Schmp. $135-137^\circ$. Ausb. 42% (bez. auf $P(C_6H_{11})_3$). ν_{CO} -Banden bei 2074 und 1952/cm (in KBr).

$C_{23}H_{33}CrO_5P$ (472.5) Ber. C 58.47 H 7.04 Cr 11.01

Gef. C 58.96 H 7.13 Cr 10.70

Mol.-Gew. 494 (osmometr. in $CHCl_3$)

²⁴⁾ C. N. Matthews, T. A. Magee und J. H. Wotiz, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2273 (1959); T. A. Magee, C. N. Matthews, T. S. Wang und J. H. Wotiz, ebenda **83**, 3200 (1961).

²⁵⁾ s.: R. Aumann, Dissertat., Techn. Hochschule München, in Vorbereitung.

2. $Mo(CO)_5P(C_6H_{11})_3$: 1.00 g (3.79 mMol) $Mo(CO)_6$ und 0.92 g (3.29 mMol) $P(C_6H_{11})_3$ werden in einem Gemisch von 40 ccm Di-n-butyläther und 20 ccm Diisopropyläther 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Aufarbeitung wie unter 1. farblose Kristalle, Schmp. 146–147°. Ausb. 47% (bez. auf $P(C_6H_{11})_3$). ν_{CO} -Banden bei 2078 und 1956/cm (in KBr).

$C_{23}H_{33}MoO_5P$ (516.4) Ber. C 53.49 H 6.44 Mo 18.58
Gef. C 53.86 H 6.20 Mo 19.02
Mol.-Gew. 536 (osmometr. in $CHCl_3$)

3. $Mo(CO)_5P(OC_2H_5)_3$: 1.00 g (3.79 mMol) $Mo(CO)_6$ und 1 ccm (5.84 mMol) $P(OC_2H_5)_3$ werden in einem Gemisch von 40 ccm Dioxan und 20 ccm Tetrahydrofuran 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen und Abziehen des Lösungsmittels verbleibt eine farblose Flüssigkeit, die zur weiteren Reinigung zweimal i. Vak. destilliert wird. Sdp._{0,1} 72–74°. Ausb. 55% (bez. auf $Mo(CO)_6$). ν_{CO} -Banden bei 2080, 1993, 1961 und 1949/cm.

$C_{11}H_{15}MoO_8P$ (402.2) Ber. C 32.85 H 3.76 Mo 23.86
Gef. C 33.24 H 3.71 Mo 23.27
Mol.-Gew. 415 (osmometr. in Benzol)

4. $Mo(CO)_5CNC_6H_{11}^{26)}$: 1.00 g (3.79 mMol) $Mo(CO)_6$ und 0.4 ccm (3.28 mMol) $C_6H_{11}NC$ werden in einem Gemisch von 40 ccm Di-n-butyläther und 20 ccm Diisopropyläther 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen und Abziehen des Lösungsmittels sowie von überschüss. $Mo(CO)_6$ i. Vak. wird der Rückstand in n-Hexan gelöst und über Al_2O_3 (neutral, Akt.-St. III) filtriert. Die n-Hexan-Lösung wird zur Trockne gebracht und die Substanz i. Hochvak. bei 60–70° sublimiert. Farblose Kristalle. Schmp. 82–83°. Ausb. 43%. ν_{CN} -Bande bei 2160/cm, ν_{CO} -Banden bei 2070 und 1959/cm (in KBr).

$C_{12}H_{11}MoNO_5$ (345.2) Ber. C 41.76 H 3.21 Mo 27.80 N 4.06
Gef. C 42.08 H 3.35 Mo 27.38 N 4.21
Mol.-Gew. 345 (osmometr. in Benzol)

5. $W(CO)_5CNC_6H_{11}^{26)}$: 1.5 g (4.26 mMol) $W(CO)_6$ und 0.5 ccm (4.08 mMol) $C_6H_{11}NC$ werden in einem Gemisch von 60 ccm Di-n-butyläther und 5 ccm Diisopropyläther 12 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Aufarbeitung analog 4. farblose Kristalle, Schmp. 73–74°. Ausb. 27%. ν_{CN} -Bande bei 2158/cm, ν_{CO} -Banden bei 2070 und 1958/cm (in KBr).

$C_{12}H_{11}NO_5W$ (433.15) Ber. C 33.27 H 2.56 N 3.23
Gef. C 32.98 H 2.41 N 2.98
Mol.-Gew. 418 (osmometr. in Benzol)

²⁶⁾ Nach Abschluß unserer präparativen Arbeiten erschien eine Veröffentlichung von *Murdoch und Henzi*²⁷⁾, in der die Darstellung der Verbindungen $Me(CO)_5CNC_6H_{11}$ (Me = Cr, Mo, W) durch Umsetzung von $[N(C_2H_5)_4][Me(CO)_5J]$ mit Cyclohexylisocyanid in Tetrahydrofuran beschrieben wird.

²⁷⁾ *H. D. Murdoch und R. Henzi*, J. organometal. Chem. **5**, 166 (1966).