

*Helmut Werner und Richard Prinz*

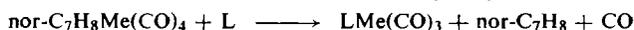
## Ein neuer Weg zur Darstellung substituierter Metallcarbonyl-Komplexe von Chrom und Molybdän

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 19. August 1966)

Substituierte Metallcarbonyl-Komplexe der Elemente Chrom und Molybdän sind ausgehend von den Norbornadien-metall-tetracarbonylen unter sehr milden Bedingungen und in praktisch quantitativer Ausbeute zugänglich. Bei den Umsetzungen mit Anilin und Cyclohexylamin entstehen Trianilin-molybdän-tricarbonyl und Tricyclohexylamin-chrom(bzw. -molybdän)-tricarbonyl als Vertreter der trisubstituierten Verbindungen  $L_3Me(CO)_3$ . Daneben werden in geringerer Ausbeute auch Aromaten-metall-tricarbonyle  $ArMe(CO)_3$  ( $Ar$  – Anilin;  $Me$  – Cr, Mo) sowie Cyclohexylamin-chrom-pentacarbonyl als ein Vertreter der monosubstituierten Verbindungen  $LMe(CO)_5$  erhalten. Ein zweikerniger Komplex  $(L-L)_3Mo_2(CO)_6$  entsteht mit dem zweizähligen Liganden  $L-L$  = Äthyldiamin. Die Struktur der dargestellten Verbindungen wird diskutiert und ein Mechanismus für die untersuchten Substitutionsreaktionen vorgeschlagen.

Zur Darstellung von substituierten Metallcarbonyl-Komplexen der Elemente Chrom und Molybdän geht man im allgemeinen von den entsprechenden Metallhexacarbonylen aus, die bei Zufuhr von thermischer oder photochemischer Energie sowohl mit  $n$ - als auch mit  $\pi$ -Donatoren unter Substitution von CO-Gruppen reagieren. Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $LMe(CO)_3$  ( $L$  = aromatischer oder olefinischer  $6-\pi$ -Elektronendonator) können jedoch auch vorteilhaft ausgehend von den Norbornadien-metall-tetracarbonylen gemäß



erhalten werden<sup>1)</sup>. Kinetische Untersuchungen über den Mechanismus des dabei erfolgenden Ligandenaustausches zeigten, daß die Geschwindigkeitskonstante  $k$  pseudoerster Ordnung linear von der Konzentration des substituierenden Liganden  $L$  abhängt und daß  $k$  auch mit steigender Nucleophilie von  $L$  größer wird<sup>2)</sup>. Das Geschwindigkeitsgesetz dieser Reaktion liegt zwischen den Gesetzen für eine einfache  $S_N1$ - und eine einfache  $S_N2$ -Reaktion. In Fortführung dieser Arbeiten beschäftigen wir uns weiterhin mit Umsetzungen der Norbornadien-metall-tetracarbonyle mit  $n$ -Donatoren, über deren präparative Ergebnisse hier berichtet wird.

### Ergebnisse und Diskussion

Norbornadien-molybdän-tetracarbonyl setzt sich mit verschiedenen Aminen bereits bei Raumtemperatur um. Mit überschüssigem Anilin entsteht unter Substitu-

<sup>1)</sup> R. Prinz, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>2)</sup> H. Werner und R. Prinz, Vortrag auf der Südwestdeutschen Chemiedozententagung, Würzburg, 27. – 30. 4. 1966.

tion des olefinischen Liganden und einer CO-Gruppe in nahezu quantitativer Ausbeute hellgelbes, feinkristallines Trianilin-molybdän-tricarbonyl (Zers. ab 141°), welches in Anilin löslich ist und durch Zugabe von Äther wieder ausgefällt werden kann.

Daneben bildet sich in geringer Ausbeute hellgelbes Anilin-molybdän-tricarbonyl, das sich im Gegensatz zu dem Trisubstitutionsprodukt sehr gut in Äther löst und im Hochvakuum bei 120° sublimierbar ist. Die Zusammensetzung des Aromatenkomplexes  $C_6H_5NH_2Mo(CO)_3$  wurde massenspektrometrisch gesichert. Neben dem intensivsten Peak der Masse 275 mit dem am häufigsten vorkommenden Isotop 98 vom Molybdän erscheinen Teilchen der Masse 247, 219 und 191, die den CO-ärmeren Bruchstücken zugeordnet werden können.

Die beiden Verbindungen  $(C_6H_5NH_2)_3Mo(CO)_3$  und  $C_6H_5NH_2Mo(CO)_3$ , die nach unseren Kenntnissen die ersten bisher beschriebenen Anilin-molybdän-carbonyl-Komplexe darstellen, werden auch bei der Reaktion von  $nor-C_7H_8Mo(CO)_4$  mit Anilin im Molverhältnis 1:2 in Tetrahydrofuran erhalten. Das Disubstitutionsprodukt  $(C_6H_5NH_2)_2Mo(CO)_4$  ließ sich auch in diesem Fall nicht fassen.

Bei der Zugabe von Cycloheptatrien zu der gelbbraunen Lösung von Trianilin-molybdän-tricarbonyl in Tetrahydrofuran tritt sofort ein Farbumschlag nach Rot ein. Gemäß



entsteht bei Raumtemperatur in guter Ausbeute das rubinrote Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyl, das somit auch unter wesentlich mildereren Bedingungen als bei der direkten Darstellung aus  $Mo(CO)_6^3$  zugänglich ist. Trianilin-molybdän-tricarbonyl kann wahrscheinlich als Ausgangssubstanz zur Darstellung auch anderer, sonst schwierig zu erhaltender Molybdän-tricarbonyl-Komplexe dienen.

Mit dem gegenüber Anilin ( $pK_a$  4.62) wesentlich stärker basischen Cyclohexylamin ( $pK_a$  10.64) ist die Umsetzung von  $nor-C_7H_8Mo(CO)_4$  schon nach wenigen Minuten beendet. Das gebildete  $(C_6H_{11}NH_2)_3Mo(CO)_3$  ist ein farbloser, an Luft kurzzeitig beständiger Feststoff, der thermisch erheblich stabiler ist als der analoge Anilinkomplex (Zers. ab 216°). Er löst sich in Tetrahydrofuran, ist jedoch in weniger polaren organischen Solvenzien unlöslich.

$nor-C_7H_8Mo(CO)_4$  reagiert weiterhin auch bereitwillig mit mehrzähligen Aminen sowie mit ein- und mehrzähligen Phosphinen. Mit Triphenylphosphin erhält man in Cyclohexan oder Benzol das in diesen Lösungsmitteln nur wenig lösliche Bis(triphenylphosphin)-molybdän-tetracarbonyl<sup>4</sup>, mit 1.2-Bis-diphenylphosphino-äthan, im folgenden mit P—P abgekürzt, das recht gut lösliche  $(P-P)Mo(CO)_4$ <sup>5,6</sup>. Bei der letzten Reaktion entsteht als Nebenprodukt die Dicarbonylverbindung  $(P-P)_2Mo(CO)_2$ , die aus  $Mo(CO)_6$  und P—P erst oberhalb 150° gebildet wird<sup>5,6</sup>.

Mit Äthylendiamin (en) führt die Umsetzung von  $nor-C_7H_8Mo(CO)_4$  überraschenderweise nicht zu dem erwarteten Chelatkomplex  $enMo(CO)_4$ <sup>7</sup>, sondern zu dem

<sup>3</sup>) E. W. Abel, M. A. Bennet und G. Wilkinson, Proc. chem. Soc. [London] 1958, 152.

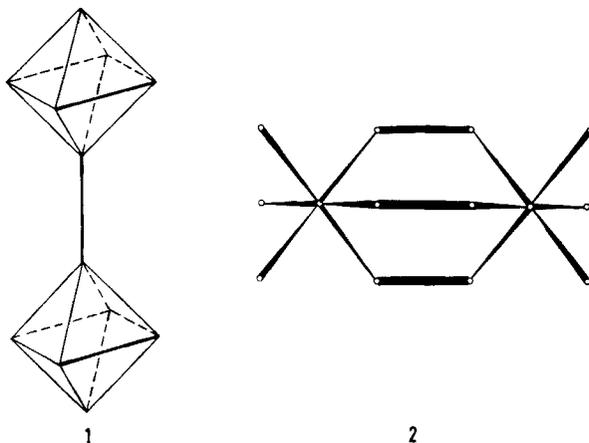
<sup>4</sup>) W. Hieber und J. Peterhans, Z. Naturforsch. 14b, 462 (1959).

<sup>5</sup>) J. Chatt und H. R. Watson, J. chem. Soc. [London] 1961, 4980.

<sup>6</sup>) F. Zingales und F. Canziani, Gazz. chim. ital. 92, 343 (1962).

<sup>7</sup>) C. S. Kraihanzel und F. A. Cotton, Inorg. Chem. 2, 533 (1963).

zweikernigen  $\text{en}_3\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ . Eine Verbindung dieser Zusammensetzung wurde bereits früher von *Hieber* und Mitarbb. durch Erhitzen von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  mit Äthylendiamin auf  $195^\circ$  in Gegenwart von Pyridin<sup>8)</sup> oder durch Behandeln einer wäßrigen Lösung von  $\text{K}_3[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{OH})_3]$  mit Äthylendiaminhydrat dargestellt<sup>9)</sup> und als blaßgelbes, in allen organischen Medien unlösliches Kristallpulver charakterisiert. Im Gegensatz dazu ist der aus  $\text{nor-C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_4$  erhaltene  $\text{en}_3\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ -Komplex tief gelb und in polaren organischen Solvenzien, wie z. B. Tetrahydrofuran oder Chloroform, mäßig bis gut löslich. Er beginnt sich langsam ab  $164^\circ$  unter Abspaltung von Äthylendiamin zu zersetzen. Möglicherweise handelt es sich bei den beiden, in Farbe und Löslichkeit unterschiedlichen, Verbindungen um Strukturisomere, bei denen einmal nur eine (1), im anderen Fall jedoch drei Diaminbrücken (2) die beiden Metallatome verknüpfen. Aus Entropiegründen sollte die Bildung von 1 bevorzugt sein. Die blaßgelbe, unlösliche Substanz entsteht auch bei der Umsetzung von Äthylendiamin mit dem Diphosphinbrückenkomplex<sup>10)</sup>  $(\text{P}-\text{P})\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}$ .



Die Reaktionen von Norbornadien-*chrom*-tetracarbonyl mit Aminen und Phosphinen verlaufen bei gleicher Temperatur wesentlich langsamer als diejenigen des entsprechenden Molybdänkomplexes. Mehrstündiges Rühren von  $\text{nor-C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_4$  in Cyclohexylamin bei  $25^\circ$  ergibt in sehr guter Ausbeute gelbes Tricyclohexylamin-*chrom*-tricarbonyl (Zers. ab  $183^\circ$ ), das in seinen Eigenschaften dem  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$  weitgehend ähnlich ist. Neben dem Trisubstitutionsprodukt bildet sich in geringer Menge Cyclohexylamin-*chrom*-pentacarbonyl, das auch durch direkte Substitution von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  erhältlich ist<sup>7)</sup>. Bei der Umsetzung von Anilin mit  $\text{nor-C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_4$  bei  $90^\circ$  entsteht nicht das erwartete Trianilin-*chrom*-tricarbonyl, sondern Anilin-*chrom*-tricarbonyl,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{Cr}(\text{CO})_3$ , d. h. ein Aromaten-metall-Komplex, dessen erstmalige Darstellung *E. O. Fischer* und Mitarbb. 1958 durch längeres Erhitzen von

<sup>8)</sup> *W. Hieber* und *F. Mühlbauer*, *Z. anorg. allg. Chem.* **221**, 337 (1935).

<sup>9)</sup> *W. Hieber*, *K. Englert* und *K. Rieger*, *Z. anorg. allg. Chem.* **300**, 295 (1959).

<sup>10)</sup> *H. Werner*, *R. Prinz*, *E. Bundschuh* und *K. Deckelmann*, *Angew. Chem.* **78**, 646 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 606 (1966).

$\text{Cr}(\text{CO})_6$  und Anilin auf 190–200° gelang<sup>11</sup>). Es ist bemerkenswert, daß auch die Einwirkung von überschüssigem Anilin auf  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$  bei 60° zu  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{Cr}(\text{CO})_3$  und nicht zu einer Di- oder Trianilin-chrom-carbonyl-Verbindung führt<sup>12</sup>).

Phosphine, wie z. B. Triphenylphosphin oder 1.2-Bis-diphenylphosphino-äthan, reagieren mit  $\text{nor-C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_4$  unter ausschließlicher Substitution des olefinischen Liganden und Bildung von Chrom-tetracarbonyl-Komplexen<sup>1</sup>).

Diese ersten Ergebnisse über die präparativen Möglichkeiten der Darstellung substituierter Metallcarbonylverbindungen des Chroms und Molybdäns aus den Norbornadien-metall-tetracarbonylen weisen bereits nachdrücklich auf die Vorteile dieser Methode hin. Sie vermeidet höhere Reaktionstemperaturen — was die Gefahr einer Zersetzung der entstehenden Produkte weitgehend ausschließt — und macht bei geeigneter Reaktionsführung sowohl mono- als auch di- und trisubstituierte Komplexe zugänglich. Damit ist auch ein Vorteil gegenüber den unter ähnlichen Bedingungen ablaufenden Umsetzungen der Aromaten- bzw. Trioletin-metall-tricarbonyle mit n-Donatoren gegeben, die mit einzähnigen Liganden L nur die Darstellung von Verbindungen des Typs  $\text{L}_3\text{Me}(\text{CO})_3$  ermöglichen<sup>13</sup>).

CO-Valenzschwingungen der neu dargestellten Komplexe

Verbindung	$\nu_{\text{CO}}$ -Banden ( $\text{cm}^{-1}$ )			aufgenommen in
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{Mo}(\text{CO})_3$	1951	1842	1810	KBr
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$	1920	1780		THF
$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$	1881	1731		KBr
$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$	1873	1724		KBr
$\text{en}_3\text{Mo}_2(\text{CO})_6$	2016 <sup>a)</sup>	1881	1836 <sup>a)</sup>	1730 KBr

a) Schwache Bande; en = Äthylendiamin; THF = Tetrahydrofuran.

Über die Struktur der dargestellten substituierten Metallcarbonyle geben die IR-Spektren Auskunft. Die Verbindungen  $\text{L}_3\text{Me}(\text{CO})_3$  zeigen im Bereich der CO-Valenzschwingungen übereinstimmend zwei Banden (Tab.). Da nach den Auswahlregeln für *cis*- $\text{L}_3\text{Me}(\text{CO})_3$ -Moleküle zwei (Rasse  $\text{A}_1$  und E), für *trans*- $\text{L}_3\text{Me}(\text{CO})_3$ -Moleküle jedoch drei CO-Valenzschwingungen (zwei der Rasse  $\text{A}_1$  und eine der Rasse  $\text{B}_1$ ) zu erwarten sind<sup>14</sup>), ist für die von uns dargestellten Komplexe eine *cis*-ständige Anordnung der CO-Gruppen sehr wahrscheinlich. Für diese Annahme spricht auch die Tatsache, daß bei der Umsetzung von Cycloheptatrien mit  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$  sehr leicht Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyl, d. h. eine Verbindung mit *cis*-Konfiguration der CO-Gruppen, entsteht. Die Lage der zwei intensiven  $\nu_{\text{CO}}$ -Banden des Komplexes  $\text{en}_3\text{Mo}_2(\text{CO})_6$  legt auch hierfür eine sehr ähnliche Struktur wie für die Verbindungen  $\text{L}_3\text{Me}(\text{CO})_3$  nahe.

Kinetische Untersuchungen über den Mechanismus der Ligandenaustauschreaktionen der Norbornadien-metall-tetracarbonyle sind noch im Gange. Vorläufige Ergebnisse zeigen, daß die Bildungsgeschwindigkeit der Verbindungen  $\text{L}_2\text{Me}(\text{CO})_4$  bzw.  $\text{L}_3\text{Me}(\text{CO})_3$  sowohl von der

<sup>11</sup>) E. O. Fischer, K. Öfele, H. Essler, W. Fröhlich, J. P. Mortensen und W. Semmlinger, Z. Naturforsch. **13b**, 458 (1958); Chem. Ber. **91**, 2763 (1958).

<sup>12</sup>) H. Behrens und J. Köhler, Z. anorg. allg. Chem. **300**, 51 (1959).

<sup>13</sup>) s. hierzu: T. A. Manuel, Advances Organometal. Chemistry **3**, 181 (1965).

<sup>14</sup>) F. A. Cotton, Inorg. Chem. **3**, 702 (1964).

Art als auch von der Konzentration des substituierenden Liganden L abhängt, wie es auch für die Umsetzungen von  $\text{nor-C}_7\text{H}_8\text{Me}(\text{CO})_4$  mit  $\pi$ -Donatoren gefunden wurde<sup>2)</sup>. Der Primärschritt der Reaktion ist wahrscheinlich die Lösung einer der beiden Metall-Olefin-Bindungen, der nächste Schritt die Anlagerung von L in die entstandene Koordinationslücke. Die vermutete Zwischenverbindung  $\{\text{nor-C}_7\text{H}_8\text{Me}(\text{CO})_4\text{L}\}$  reagiert dann unter vollständiger Verdrängung des Norbornadiens mit weiteren Liganden L zu den di- oder trisubstituierten Komplexen, oder mit dem bei der Bildung von  $\text{L}_3\text{Me}(\text{CO})_3$  freiwerdenden Kohlenmonoxid zu den Monosubstitutionsprodukten  $\text{LMe}(\text{CO})_5$ . Die Aromaten-metall-tricarbonyle entstehen entweder aus der Zwischenverbindung durch Abspaltung des Norbornadiens und einer CO-Gruppe oder aus den Verbindungen  $\text{L}_3\text{Me}(\text{CO})_3$  durch Abspaltung von L. Eine ausführliche Diskussion des Reaktionsmechanismus wird nach Abschluß der kinetischen Untersuchungen erfolgen.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer, danken wir sehr herzlich für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit, vor allem durch Überlassung von Institutsmitteln. Herr Dr. J. Müller führte freundlicherweise eine massenspektrometrische Messung mit dem Massenspektrometer CH 4 der Firma Atlas durch. Fräulein C. Hillmer, Fräulein U. Kohl und Herrn M. Barth sagen wir Dank für die Ausführung der Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen.

### Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden unter reinem Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel und flüssigen Reagenzien waren wasserfrei und mit Stickstoff gesättigt. Um den Schmp. bzw. die thermische Beständigkeit zu bestimmen, wurden die Substanzen unter Stickstoff abgeschmolzen. Die Darstellung der bekannten Ausgangsverbindungen Norbornadien-molybdän-tetracarbonyl<sup>15)</sup> und Norbornadien-chrom-tetracarbonyl<sup>16)</sup> wurde wie folgt verbessert:

1. *Norbornadien-molybdän-tetracarbonyl*: 6.0 g (22.7 mMol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , 8.0 ccm (78.4 mMol)  $\text{nor-C}_7\text{H}_8$  und 70 ccm einer zwischen 120 und 140° siedenden Petroläther-Fraktion werden in der für die früheren kinetischen Messungen verwendeten Apparatur<sup>17)</sup> zum Sieden erhitzt. Die Teile der Apparatur zwischen Ölbad und Warmwasserkühler (60°) isoliert man mit Asbestschnur. Im Laufe von 3 Stdn. fängt man in einer pneumatischen Wanne die ber. Menge CO auf. Im Ölpumpenvak. zieht man das Lösungsmittel in ein Schlenk-Rohr ab, das in flüssigen Stickstoff eintaucht, wobei auch unumgesetztes  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  entfernt wird. Nach der Extraktion mit n-Hexan auf einer G4-Fritte bleibt wenig Polymerprodukt zurück, und das mit Trockeneis/Aceton gekühlte Filtrat liefert 5.87 g (86%) hellgelbes  $\text{nor-C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_4$ .

2. *Norbornadien-chrom-tetracarbonyl*: Wie unter 1. beschrieben, aus 5.0 g (22.7 mMol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und 8.0 ccm (78.4 mMol)  $\text{nor-C}_7\text{H}_8$ . Man stellt durch Vorgabe einer Mischung aus 50 ccm der obigen Petroläther-Fraktion und 25 ccm n-Nonan eine höhere Reaktionstemperatur ein und speist den Warmwasserkühler mit Wasser von 75°. Die ber. CO-Menge wird in 9 Stdn. freigesetzt. Ausb. 4.81 g (83%).

Von den folgenden Verbindungen wurden die unter 3. bis 7. beschriebenen erstmals dargestellt.

3. *Trianilin-molybdän-tricarbonyl*: Zu 2.5 ccm (30.1 mMol) Anilin gibt man unter Rühren 0.5 g (1.67 mMol)  $\text{nor-C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_4$  und versetzt nach 2–3 Stdn. die gelbe Lösung mit 25 ccm Äther, wobei ein hellgelber, feinkristalliner Niederschlag ausfällt, welcher über eine G4-Fritte filtriert und so lange mit Äther ausgewaschen wird, bis das Filtrat farblos durch-

<sup>15)</sup> R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1266 (1959).

<sup>16)</sup> M. A. Bennett, L. Pratt und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] **1961**, 2037.

<sup>17)</sup> H. Werner und R. Prinz, J. Organometal. Chem. **5**, 79 (1966).

läuft. Nach Trocknen i. Hochvak. ist die Substanz analysenrein und schmilzt bei 141° unter Zers. An der Luft ist sie nur kurze Zeit beständig. Ausb. 696 mg (91%).

$(C_6H_5NH_2)_3Mo(CO)_3$  (459.4) Ber. C 54.91 H 4.61 N 9.15 Mo 20.85  
Gef. C 54.62 H 4.83 N 9.22 Mo 20.68  
Mol.-Gew. 461 (massenspektrometr.)

*Umsetzung von Trianilin-molybdän-tricarbonyl mit Cycloheptatrien:* Zu der gelbbraunen Lösung von 500 mg (1.09 mMol)  $(C_6H_5NH_2)_3Mo(CO)_3$  in 30 ccm Tetrahydrofuran gibt man 2.0 ccm (19.3 mMol) Cycloheptatrien. Bei Raumtemperatur färbt sich die Lösung sofort rot. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man noch eine Zeitlang weiter. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und Sublimation bei 80° i. Hochvak. isoliert man 121 mg (41%) rotes Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyl (Schmp. 100°; Lit.<sup>3)</sup>: Schmp. 100°).

4. *Anilin-molybdän-tricarbonyl:* Das bei der Abtrennung von Trianilin-molybdän-tricarbonyl unter 3. erhaltene Filtrat wird eingengt und der Rückstand zweimal i. Hochvak. bei 120° sublimiert. Die entstehenden hellgelben, luftbeständigen Kristalle (Zers. ab 142°) zeigen bemerkenswert starke Adhäsionskräfte an Glas- und Metallwänden. Ausb. 21.4 mg (4.7%).

$C_6H_5NH_2Mo(CO)_3$  (273.1) Ber. C 39.58 H 2.58 N 5.13 Mo 35.13  
Gef. C 40.02 H 2.68 N 5.27 Mo 34.96  
Mol.-Gew. 275 (massenspektrometr.)

5. *Tricyclohexylamin-molybdän-tricarbonyl:* Darstellung, wie unter 3. beschrieben, aus 500 mg (1.67 mMol) *nor-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>Mo(CO)<sub>4</sub>* und 2.5 ccm (22.0 mMol)  $C_6H_{11}NH_2$ . Das Reaktionsprodukt fällt bereits vor der Zugabe des Äthers aus. Farbloses, an Luft einige Stdn. beständiges Kristallpulver, das sich ab 216° zersetzt. Ausb. 716 mg (90%).

$(C_6H_{11}NH_2)_3Mo(CO)_3$  (477.5) Ber. C 52.82 H 8.23 N 8.81 Gef. C 52.42 H 8.33 N 8.56

6. *Tricyclohexylamin-chrom-tricarbonyl:* Darstellung, wie unter 3. beschrieben, aus 2.5 ccm (22.0 mMol) Cyclohexylamin und 427 mg (1.67 mMol) *nor-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>Cr(CO)<sub>4</sub>*. Die luftbeständige, zitronengelbe Substanz zersetzt sich ab 183°. Ausb. 628 mg (87%).

$(C_6H_{11}NH_2)_3Cr(CO)_3$  (433.6) Ber. C 58.17 H 9.07 N 9.69 Gef. C 57.89 H 9.06 N 9.53

7. *Tris(äthylendiamin)-dimolybdän-hexacarbonyl:* Darstellung, wie unter 3. beschrieben, aus 500 mg (1.67 mMol) *nor-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>Mo(CO)<sub>4</sub>* und 2.5 ccm (37.4 mMol) Äthylendiamin. Beim Zusammengeben der beiden Komponenten färbt sich die Lösung sofort tief gelb. Das Lösungsmittel wird i. Hochvak. abgezogen und der Rückstand bei 60° getrocknet. Die pulvrige, gelbe Substanz zersetzt sich ab 164°. Ausb. 1020 mg (90%).

$[C_2H_4(NH_2)_2]_3Mo_2(CO)_6$  (540.3) Ber. C 26.68 H 4.48 N 15.56  
Gef. C 26.97 H 4.65 N 15.23  
Mol.-Gew. 551 (osmometr. in  $CHCl_3$ )

8. *Cyclohexylamin-chrom-pentacarbonyl:* Aus dem bei der Abtrennung von Tricyclohexylamin-chrom-tricarbonyl unter 6. erhaltenen Filtrat entstehen nach Abziehen des Lösungsmittels und Hochvak.-Sublimation des Rückstandes bei 80° gelborangefarbene Kristalle, die bei 103° schmelzen (Lit.<sup>7)</sup>: Zers.-P. 107°).

$C_6H_{11}NH_2Cr(CO)_5$  (291.2) Ber. C 45.37 H 4.50 N 4.81 Gef. C 45.60 H 4.68 N 4.83

9. *Anilin-chrom-tricarbonyl:* Darstellung, wie unter 3. beschrieben, aus 427 mg (1.67 mMol) *nor-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>Cr(CO)<sub>4</sub>* und 2.5 ccm (30.1 mMol) Anilin bei 90°. Aus dem nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltenen Rückstand sublimiert bei 80° wenig unumgesetztes Norbornadien-chrom-tetracarbonyl und bei 120°  $C_6H_5NH_2Cr(CO)_3$ , welches zur Reinigung resublimiert wird. Schmp. 158° (Lit.<sup>11)</sup>: 162°). Ausb. 202 mg (53%).

$C_6H_5NH_2Cr(CO)_3$  (229.2) Ber. C 47.17 H 3.08 N 6.12 Gef. C 47.10 H 3.16 N 6.10

[347/66]