

PRÄPARATIVE UND IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE ZWEIKERNIGEN DINATRIUM-DEKACARBONYL- DIMETALLATE(-I), $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$, DES CHROMS ($\text{M}=\text{Cr}$), MOLYBDÄNS ($\text{M}=\text{Mo}$) UND WOLFRAMS ($\text{M}=\text{W}$)

EKKEHARD LINDNER, HELMUT BEHRENS UND SIEGFRIED BIRKLE

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg (Deutschland)

(Eingegangen den 1. Juli 1968)

SUMMARY

Following a new method very pure sodium salts $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M}=\text{Cr}$, Mo , W) are obtained by reduction of the group VI metal carbonyls with an excess of sodium and catalytic amounts of 2,2'-bipyridine. The IR spectra of these compounds are recorded in CH_3CN (in the range of $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) and are discussed. According to these results the anions $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ have D_{4d} (D_{4h}) symmetry and no bridging carbonyl groups. $^1\text{H-NMR}$ investigations exclude the presence of hydrogen-bridged complexes.

ZUSAMMENFASSUNG

Nach einem neuen Verfahren erhält man durch Reduktion der Hexacarbonyle der VI. Nebengruppe mit überschüssigem Natrium und katalytischen Mengen 2,2'-Bipyridin die äusserst reinen Natriumsalze $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M}=\text{Cr}$, Mo , W). Die IR-Spektren dieser Verbindungen sind in Acetonitril (im Bereich von $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) aufgenommen und werden eingehend diskutiert. Danach besitzen diese Anionen D_{4d} (D_{4h})-Symmetrie und haben keine CO-Brücken. Auf Grund von $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen liegen keine Hydrogenverbindungen vor.

EINLEITUNG

Seit der Darstellung der zweikernigen Dekacarbonyldimetallate(-I) des Typs $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ ($\text{M}=\text{Cr}$, Mo , W), die erstmals Behrens und Mitarbeitern^{1,2} durch Reduktion der Metallcarbonyle der VI. Nebengruppe mit NaBH_4 in flüssigem NH_3 gelang, hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Struktur dieser Anionen aufzuklären. Bislang sind die in der Literatur aufzufindenden Daten jedoch entweder unvollständig oder sehr widerspruchsvoll. In dieser Arbeit wird nun über ein neues präparatives Verfahren berichtet, das es gestattet, die genannten Anionen in besonders reiner Form zu isolieren. Damit war die Möglichkeit gegeben, von diesen reinen Substanzen einwandfreie IR-Spektren aufzunehmen, wobei für die Ermittlung der Struktur insbesondere die Wahl des richtigen Lösungsmittels von ausschlaggebender Bedeutung ist.

I. NEUES PRÄPARATIVES VERFAHREN ZUR DARSTELLUNG DER ZWEIKERNIGEN ANIONEN $[M_2(CO)_{10}]^{2-}$ ($M = Cr, Mo, W$)

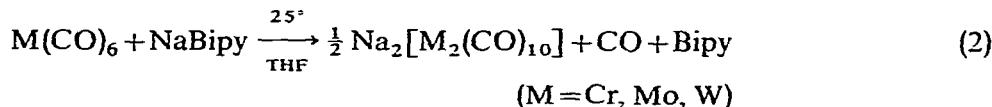
Nachdem sich gezeigt hat, dass die Reduktion der Metallhexacarbonyle der VI. Nebengruppe mit $NaBH_4$ in flüssigem NH_3 gemäss Gl. (1) nur im Falle des



Chroms relativ übersichtlich verläuft, beim Molybdän und Wolfram dagegen Gemische von vermutlich mehrkernigen Anionen auftreten, schien es wünschenswert, nach einem neuen, einheitlicher verlaufenden Syntheseweg zu suchen. So gelang es Hayter³ durch Reduktion der genannten Hexacarbonyle mit Natriumamalgam in THF unter UV-Bestrahlung, die Natriumsalze $Na_2[M_2(CO)_{10}]$ ($M = Cr, Mo, W$) in Lösung darzustellen. Durch Fällung mit $[N(C_2H_5)_4]J$ erhielt er schliesslich Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[N(C_2H_5)_4]_2[M_2(CO)_{10}]$.

Nachdem aber bereits Herzog und Mitarbeiter⁴ in mehreren Arbeiten über die vorzüglichen Reduktionseigenschaften von NaBipy (Bipy = 2,2'-Bipyridin) bei der Synthese von 2,2'-Bipyridin-Komplexen mit Metallen niederer Oxydationsstufe berichteten, lag es nahe, dieses Verfahren speziell auch auf die Reduktion der Metallcarbonyle der VI. Nebengruppe zu übertragen.

Bei der Umsetzung von äquimolaren Mengen der Hexacarbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs mit NaBipy entstehen augenblicklich unter Entfärbung der rotviolettten Lösung nach Gl. (2) in fast quantitativer Ausbeute die entsprechenden

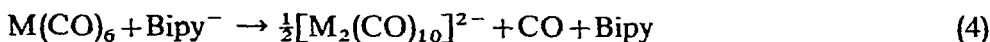


Anionen $[M_2(CO)_{10}]^{2-}$, wobei in jedem Falle genau 1 Mol CO/Mol $M(CO)_6$ freigesetzt werden.

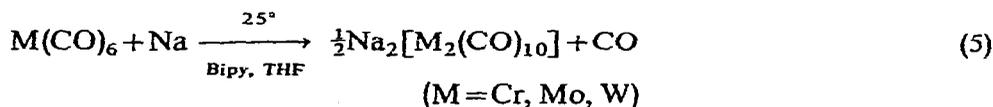
Weitere Versuche haben gezeigt, dass eine wesentlich elegantere und für grössere präparative Ansätze geeignetere Methode darin besteht, die Hexacarbonyle mit feinverteiltem Natrium und geringen (katalytischen) Mengen Bipy in THF bei Raumtemperatur zu reduzieren. Dabei reagiert das Natrium gemäss Gl. (3) zuerst zu



NaBipy, das durch die Rotviolett färbung der Natriumoberfläche erkennbar ist. Durch Diffusion kommt das NaBipy in Berührung mit dem gelösten Metallcarbonyl, $M(CO)_6$, und reagiert nach Gl. (4) unter Entfärbung, wobei das gebildete Bipy erneut



gemäss Gl. (3) in den Prozess eingreift. Die insgesamt ablaufende Bruttoreaktion besteht also nur in einer katalytischen Reduktion entsprechend Gl. 5.



Nachdem das Reduktionspotential des Systems Na/Bipy während der gesamten Reaktionsdauer praktisch konstant bleibt und der Endpunkt durch die bleibende

Rotviolettfrarbung des NaBipy angezeigt wird, besitzt die Umsetzung nach Gl. (5) besonders grosse Vorteile. Die Oberflächenbeschaffenheit des Natriums und eine gute Durchmischung der beteiligten Partner sind für die Reaktionsgeschwindigkeit und vor allem die Ausbeuten von erheblicher Bedeutung. So tritt bei Verwendung von staubfeinem Natrium bereits ein CO-Abbau des betreffenden Anions ein, wobei vermutlich auch $[\text{NaCO}]_2$ gebildet wird. Diese Beobachtung lässt sich durch Versuche in Einschlussrohren bei 25° bestätigen, denn die gefundene CO-Menge nimmt bei Zunahme der Natriumoberfläche stark ab.

Die nach diesem Verfahren zugänglichen zweikernigen Anionen sind äusserst rein und entstehen in Ausbeuten bis zu 90%. Die zweikernigen Anionen unterliegen in wässriger Lösung einer teilweisen Hydrolyse, so dass nach einiger Zeit, besonders beim Erwärmen, ein Gemisch der genannten Anionen und der Hydrogenverbindungen $[\text{M}_2\text{H}(\text{CO})_{10}]^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) vorliegt, was durch Fällung mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ nachgewiesen werden kann¹.

Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass sich diese Methode zur Reduktion für eine ganze Reihe anderer Metallcarbonyle und auch Cyanokomplexe eignet, worüber zu gegebener Zeit an anderer Stelle berichtet wird.

II. DISKUSSION DER IR-SPEKTREN

Die Interpretation der IR-Spektren der zweikernigen Dekacarbonyldimetallat (-I)-Anionen des Chroms, Molybdäns und Wolframs gestaltete sich bisher als überaus schwierig. Dies hatte im wesentlichen zwei Gründe:

- (1) Die nach den in der Literatur bekannten Verfahren dargestellten Anionen waren zweifellos nicht rein;
- (2) das bisher als Lösungsmittel verwendete THF zur Aufnahme der IR-Spektren erwies sich als nicht besonders günstig; durch das Auftreten zahlreicher Absorptionsbanden waren die Spektren ausserordentlich komplex.

Besonders die im Bereich von ca. 1830 bis 1750 cm^{-1} beobachteten Banden gaben immer wieder Anlass zu Vermutungen, dass in den Anionen neben endständigen CO-Gruppen auch CO-Brücken vorliegen^{3,5}. Indessen schien es merkwürdig, dass die in THF aufgenommenen Spektren der drei Anionen, $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), in allen veröffentlichten Arbeiten, was Anzahl, Lage und Intensität der einzelnen Absorptionen betrifft, merklich voneinander abwichen. Dies kann eigentlich nur mit einer Verunreinigung der nach den bisherigen Verfahren isolierten zweikernigen Anionen erklärt werden. Eigene Untersuchungen ergaben nämlich (vgl. auch Tabelle 1 und Fig. 1) eine erstaunliche Identität der THF-Spektren sämtlicher Anionen, wenn man von Wellenzahlenverschiebungen absieht, die auf die grössere Masse des Molybdäns bzw. Wolframs gegenüber dem Chrom zurückzuführen sind. Einen Einblick in die Schwierigkeit der Deutung der THF-Spektren erhält man durch die Protonenresonanzspektren (siehe auch Seite 173). Bei der Vermessung von konzentrierten Lösungen der genannten Anionen in THF ergibt sich eine Verschiebung der Protonenresonanzsignale des THF nach niedrigeren Feldern, was für eine starke Wechselwirkung des Lösungsmittels mit den endständigen CO-Molekülen der Anionen spricht. Diese Wechselwirkung kann durchaus eine Symmetrierniedrigung bewirken und damit zu einer erhöhten Anzahl von Absorptionsbanden führen.

Verwendet man nun anstelle von THF das noch wesentlich polarere Lösungs-

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONSSPEKTREN DER ZWEIKERNIGEN KOMPLEXE $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) IM BEREICH VON $2100\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ (LÖSUNG IN THF)

sst=sehr stark, st=stark, m=mittel, s=schwach, ss=sehr schwach, sch=Schulter.

M=Cr	M=Mo	M=W
2012 ss	2020 ss	2024 ss
1921.5 m	1939.5 m	1945.5 m
1899 sst	1904 sst	1903 sst
1877 m, sch	1883 m, sch	1881 m, sch
1830 s	1840 ss	1834 ss
1807 s	1814 ss	1811 ss
1754 s-m	1755 m	1753 m

mittel Acetonitril, so werden die Spektren der Anionen $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) im 5μ -Bereich erstaunlich übersichtlich. Im wesentlichen sind jetzt nur mehr drei intensive C-O-Absorptionen zu beobachten, was eigentlich eindeutig für eine auch schon früher speziell für das $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ postulierte D_{4d} - oder D_{4h} -Symmetrie⁶ spricht, zwischen denen schwingungsspektroskopisch bekanntlich⁷ nicht unterschieden werden kann. Unseres Erachtens kommen indessen CO-Brücken, wie sie von Hayter³ angenommen wurden, nicht in Frage. Auch eine mögliche Isomerie zwischen zwei Strukturen mit verbrücktem und unverbrücktem CO, entsprechend dem $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, ist auszuschliessen. Diskutiert man aber, wie vor allem schon beim $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ⁸ nachgewiesen wurde, für die $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anionen D_{4d} -Symmetrie, so sind durch Reduktion der reduzierbaren Darstellung für die Punktgruppe D_{4d} die in Tabelle 2 beschriebenen C-O-, M-C- und M-M-Valenz- sowie $\delta(\text{M-C-O})$ -Deformationsschwingungen zu erwarten.

Aus Tabelle 3 geht hervor, welche IR-aktiven Schwingungen im Bereich von $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ zugeordnet wurden. Die in Acetonitril aufgenommenen Spektren der Dekacarbonyldimetallate ($-I$), $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), lassen sich nun, insbesondere im Bereich endständiger CO-Gruppen, zwanglos mit dem nach der angenommenen Punktgruppe D_{4d} berechneten in Übereinstimmung bringen. Bei der längstwelligeren C-O-Bande, die zwischen mittlerer und starker Intensität erscheint,

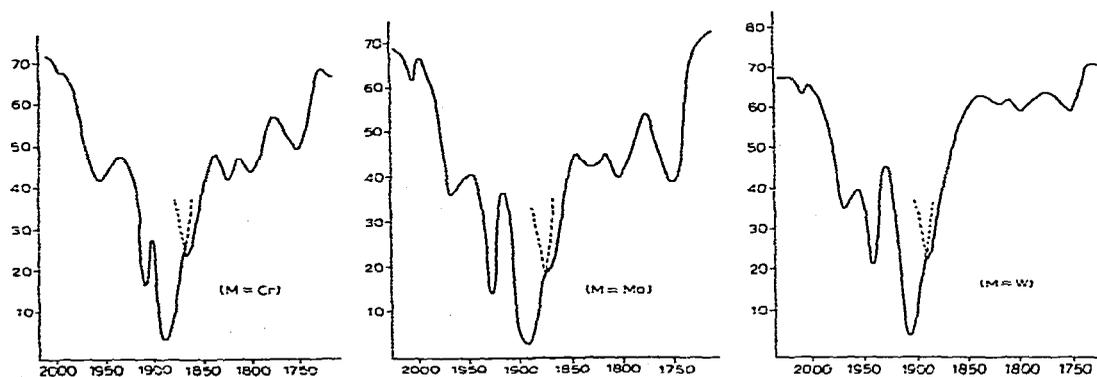


Fig. 1. IR-Absorptionsbanden der zweikernigen Komplexe $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) im Bereich von $2050\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ (Lösung in THF).

TABELLE 2

AUFTEILUNG DER C-O-, M-C- UND M-M-VALENZ- SOWIE DER M-C-O-DEFORMATIONSSCHWINGUNGEN IN DEN ANIONEN $[M_2(CO)_{10}]^{2-}$ (PUNKTGRUPPE D_{4d})

Valenzschwingungen (gesamt)	$\Gamma = 5A_1 + 4B_2 + 2E_1 + 2E_2 + 2E_3$
$\nu(C-O)$ und $\nu(M-C)$	$\Gamma = 2(2A_1 + 2B_2 + E_1 + E_2 + E_3)$
Davon IR-aktiv	$2(2B_2 + E_1)$
$\nu(M-M)$	$\Gamma = A_1$
$\delta(M-C-O)$	$\Gamma = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 3E_1 + 2E_2 + 3E_3$
Davon IR-aktiv	$B_2 + 3E_1$

TABELLE 3

IR-ABSORPTIONSSPEKTREN DER ZWEIKERNIGEN KOMPLEXE $Na_2[M_2(CO)_{10}]$ (M=Cr, Mo, W) IM BEREICH VON 4000-200 cm^{-1} (LÖSUNG IN CH_3CN)

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, sch = Schulter.

Verbindung	$\nu(C-O)$	$\delta(M-C-O)$	$\nu(M-C)$
M=Cr	(1983.5 ss)	676 st	495 s-m (E_1)
	1917 m-st (B_2)	666 st	470 ss
	1890 sst (E_1)	618 s	420 ss ?
	1793.5 m-st (B_2)	562 ss	410 ss ?
M=Mo	(1983 ss)	648 ss ?	426 s
	1937 m (B_2)	599 st (E_1)	414 s
	1895 sst (E_1)	558 s	
	1795 m-st (B_2)	534 ss	
M=W	(1978 ss)	678 ss ?	442 ss
	1943 m-st (B_2)	590 st	413 s-m (E_1)
	1893.5 sst (E_1)	584 st	
	1794.5 m-st (B_2)	542 s	

handelt es sich um die asymmetrische Streckerschwingung (B_2) der axialen CO-Gruppen und nicht etwa um die Schwingung einer CO-Brücke; bei der äusserst schwachen kurzwelligen Bande (ca. 1980 cm^{-1}) dagegen um eine vermutlich IR-verbotene (A_1 ?)-Schwingung. Die insgesamt langwellige Lage der C-O-Banden wird verständlich, wenn man bedenkt, dass im Prinzip jedes Metallatom eine negative Ladung trägt, von der es sich durch eine verstärkte $d_{\pi}-p_{\pi}$ -M-C-O-Rückgabebindung zu entlasten versucht.

Fig. 2 gibt einen Einblick in die IR-Spektren der Anionen $[M_2(CO)_{10}]^{2-}$ (M=Cr, Mo, W) im Bereich endständiger CO-Gruppen (Lösung in Acetonitril). Die bei ca. 1830 cm^{-1} auftretende Absorption ist auf das Lösungsmittel, Acetonitril, zurückzuführen. Der Beweis hierfür geht aus Fig. 3 hervor; registriert man das Spektrum einer hoch konzentrierten Lösung von $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ in CH_3CN bei gleichbleibender Schichtdicke (d 0.11 mm), so bleibt die Intensität dieser Bande praktisch unverändert, während bei den sehr intensiven C-O-Absorptionen keine Durchlässigkeit mehr vorhanden ist. Vergleicht man nun die in der Literatur³ diskutierte (hypothetische) CO-verbrückte Anordnung (D_{2h} -Symmetrie) mit der im Falle der $[M_2(CO)_{10}]^{2-}$ -Anionen sicherlich vorliegenden D_{4d} -(D_{4h})-Struktur, so wären 4 C-O-Valenzschwingungen der Rassen $2B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$ und eine Keto- $(>C=O)$ -Valenzschwingung der Rasse B_{3u} IR-aktiv. Schon vor längerer Zeit sind aber von

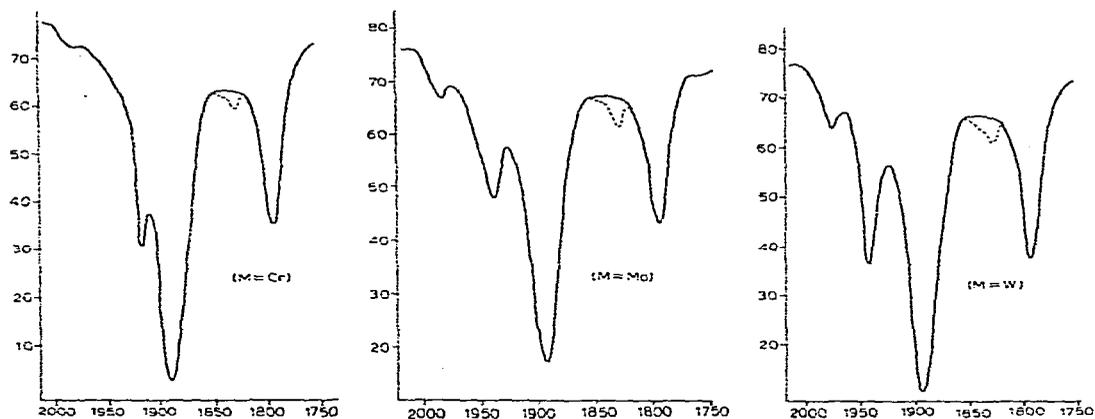


Fig. 2. IR-Absorptionsbanden der zweikernigen Komplexe $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) im Bereich von $2000\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ (Lösung in CH_3CN).

verschiedenen Autoren⁹ IR-Spektren von zweikernigen Halogenometallcarbonylen des Typs $[\text{M}(\text{CO})_4\text{X}]_2$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) veröffentlicht worden, denen auf Grund von Röntgenstrukturuntersuchungen¹⁰ D_{2h} -Symmetrie zukommt und die sich, was Anzahl, Intensität und Lage der Banden betrifft, ganz erheblich von den Spektren der zweikernigen Dekacarbonyldimetallat(-I)-Anionen der VI. Nebengruppe unterscheiden.

Im übrigen sei noch erwähnt, dass die in CH_3CN aufgenommenen Spektren der durch Umsetzung von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ mit den Natriumverbindungen $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) erhaltenen Tetraäthylammoniumsalze, $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$, denjenigen der Natriumsalze völlig analog sind, also keinerlei Unterschiede aufzeigen. Auf Grund der relativen Stabilität der Bis(tetraäthylammonium)-dekacarbonyldimetallate(-I) des Chroms, Molybdäns und Wolframs wurden diese

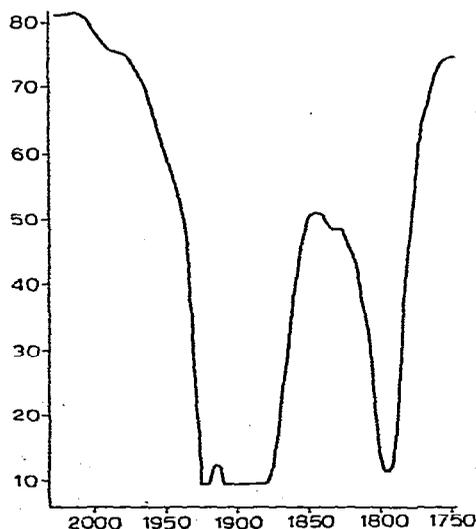


Fig. 3. IR-Spektrum von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ im 5μ -Bereich (Lösung in CH_3CN ; sehr hohe Konzentration).

TABELLE 4

IR-ABSORPTIONSSPEKTREN DER $[M_2(CO)_{10}]^{2-}$ -ANIONEN IN DEN TETRAÄTHYLAMMONIUMSALZEN $[N(C_2H_5)_4]_2[M_2(CO)_{10}]$ (M=Cr, Mo, W) IM BEREICH VON $4000-200\text{ cm}^{-1}$
 sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, sch = Schulter

Verbindung	$\nu(C-O)$	$\delta(M-C-O)$	$\nu(M-C)$	Phase
M=Cr	(1983 ss)		676 st	Lsg. in CH_3CN
	1917.5 m-st	(B_2)	665 st	
	1889 sst	(E_1)	608 ss	
	1794 m-st	(B_2)		
	1917 m-st, sch	(B_2)		Fest/KBr
	1892 st, sch	(E_1)		
	1863 sst			
	1819 ss	(A_1)		
	1787 m-st	(B_2)		
	M=Mo	(1985 ss)		664 ss ?
1937 m		(B_2)	599 st (E_1)	
1895.5 sst		(E_1)	535 s	
1796 m		(B_2)		
(1983 s)				Fest/KBr
1934 m-st		(B_2)		
1914 st		(E_1)		
1878 sst				
1825 ss, sch		(A_1)		
1785 m-st		(B_2)		
M=W	(1978 ss)		660 ss ?	Lsg. in CH_3CN
	1944 m	(B_2)	589 st	
	1893 sst	(E_1)	582 st	
	1794 m-st	(B_2)	544 ss	
	(2020 ss)			Fest/KBr
	1944 m	(B_2)		
	1915 m-st, sch	(E_1)		
	1869 sst			
	1824 ss	(A_1)		
	1786 m-st	(B_2)		

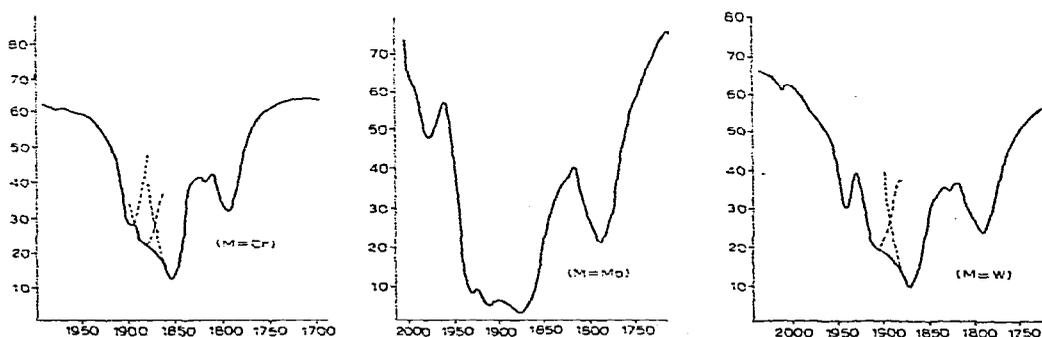


Fig. 4. IR-Absorptionsbanden der Tetraäthylammoniumsalze $[N(C_2H_5)_4]_2[M_2(CO)_{10}]$ (M=Cr, Mo, W) im Bereich von $2050-1700\text{ cm}^{-1}$ (Fest/KBr).

Verbindungen nicht nur in CH_3CN , sondern ebenso im festen Zustand (KBr) vermessen. Auch hier wurde, wie aus Tabelle 4 hervorgeht, eine weitgehende Identität aller 3 Spektren im 5μ -Bereich festgestellt. Daraus lässt sich entnehmen, dass es sich um einheitliche Substanzen handelt. Die beobachteten Frequenzen weichen dabei häufig ganz erheblich von den von Hayter getroffenen Zuordnungen ab³.

Dass im Feststoffspektrum (vgl. Abbildung 4) mehr als die drei ($2B_2 + E_1$) geforderten C–O-Absorptionen auftreten, ist vor allem auf eine Aufspaltung der E_1 -Schwingung zurückzuführen. Die durch Wechselwirkungen im Gitter hervorgerufenen Störungen der Symmetrie ist bereits an zahlreichen anderen hochsymmetrischen Verbindungen festgestellt worden. Ausserdem erscheint im Bereich von 1820 bis 1830 cm^{-1} eine sehr schwache Absorption, für die vermutlich die symmetrische Streckerschwingung der axialen CO-Gruppen verantwortlich ist.

Auf Grund der hier diskutierten Ergebnisse schlagen wir deshalb für die drei Anionen, $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) ein Strukturmodell der Symmetriepunktgruppe D_{4d} vor* (Fig. 5). Aus Vergleichsgründen haben wir schliesslich auch das

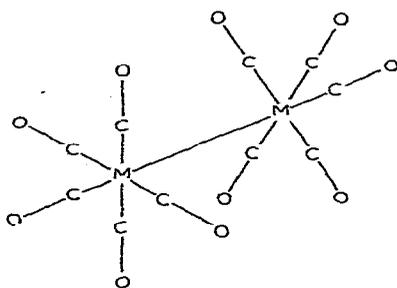


Fig. 5. Strukturmodell für die zweikernigen Anionen $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$); Punktgruppe D_{4d} .

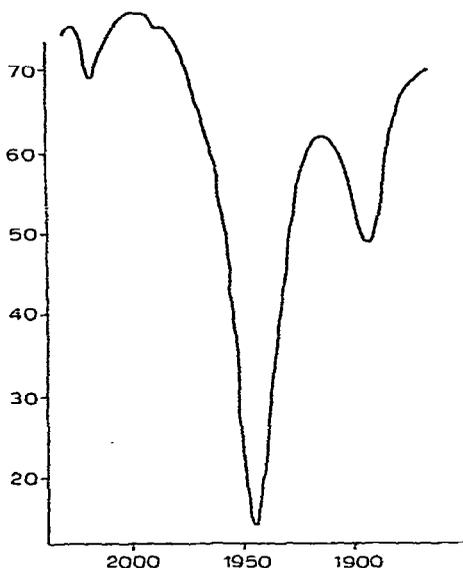


Fig. 6. IR-Spektrum von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}_2\text{H}(\text{CO})_{10}]$ im 5μ -Bereich (Lösung in CH_3CN).

* Anmerkung bei der Korrektur. W. F. Edgell kam auf Grund IR-spektroskopischer Untersuchungen zum gleichen Ergebnis (persönliche Mitteilung). Eine kürzlich von L. F. Dahl durchgeführte Röntgenstrukturuntersuchung ergab für das $\text{Na}_2[\text{Co}_2(\text{CO})_{10}]$ ebenfalls D_{4d} -Symmetrie (persönliche Mitteilung).

TABELLE 5

IR-ABSORPTIONSSPEKTRUM DES $[\text{Cr}_2\text{H}(\text{CO})_{10}]^-$ -ANIONS IM BEREICH VON $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$
 sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, sch = Schulter.

$\nu(\text{C-O})$		$\delta(\text{Cr-C-O})$	$\nu(\text{Cr-C})$	Phase
2036	ss-s (A_1)	668 st (E_1)	465 s-m (E_1)	Lsg. in CH_3CN
—	(B_2)	562 ss	418 ss (B_2)	
1944	sst (E_1)	534 s		Fest/KBr
1881	m (B_2)			
2039	ss (A_1)			
1965	m (B_2)			
1925	sst (E_1)			
1868	m-st (B_2)			

Spektrum des Hydrids $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}_2\text{H}(\text{CO})_{10}]$ aufgenommen (Fig. 6, Tabelle 5) und gefunden, dass die von Hayter³ angegebenen Absorptionsbanden mit den von uns gemessenen praktisch übereinstimmen. Nachdem sich die Lage der Banden in den Spektren der $[\text{Cr}_2\text{H}(\text{CO})_{10}]^-$ - und $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anionen ganz erheblich unterscheidet, die C-O-Absorptionsmaxima liegen entsprechend der geringeren Ladung des Chroms bei höheren Frequenzen, konnten wir den indirekten Beweis erbringen, dass auf Grund des bei den zweikernigen Anionen $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) gefundenen Diamagnetismus eine unmittelbare Metall-Metall-Bindung vorliegen muss, die Metalle also nicht, wie verschiedentlich vermutet, in jedem Falle über eine H-Brücke verknüpft sind.

III. DISKUSSION DER ^1H -NMR-SPEKTREN

Zur Strukturaufklärung der Dekacarbonyldimetallate(-I), $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), wurden weiterhin die ^1H -NMR-Spektren von diesen Verbindungen aufgenommen, um den Beweis zu erbringen, dass es sich bei den Komplexen $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ um protonenfreie Anionen handelt. Tatsächlich konnten selbst bei gesättigten Lösungen in THF keinerlei Protonensignale beobachtet werden, die auf das Vorliegen einer Hydrogenverbindung schliessen lassen. Im Gegensatz hierzu zeigen die ^1H -NMR-Spektren der Hydrogen-dekacarbonyldimetallate des Chroms, Molybdäns und Wolframs die bereits in der Literatur³ angegebenen τ -Werte {z.B. für $[\text{Cr}_2\text{H}(\text{CO})_{10}]^-$ τ 29.95 bezogen auf THF τ 6.25 für α -Protonen und τ 8.15 für β -Protonen}.

Wie schon aus der Diskussion der IR-Spektren hervorgeht, neigen die Dekacarbonyldimetallate(-I) bei höherer Konzentration zur Komplexbildung mit dem Solvens THF, was eindeutig durch die Entartung der ursprünglich ungleichwertigen Protonen des THF und einer Verschiebung der Protonenresonanzsignale nach niedrigeren Feldern zum Ausdruck kommt. Die besonders starke Verschiebung der β -Protonen des THF um 2.9 ppm ist auf eine verstärkte Wechselwirkung dieser Protonen mit den negativierten Sauerstoffatomen der endständigen CO-Gruppen zurückzuführen. Weniger stark beeinflusst scheinen die α -Protonen zu sein (Verschiebung um 1.0 ppm), worauf die zufällige Entartung der beiden Protonensignale einer gesättigten Lösung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ in THF zurückzuführen sein dürfte. Nach

dem berechneten Intensitätsverhältnis des entarteten und der für reines THF charakteristischen Protonensignale, lässt sich entnehmen, dass bei einer Konzentration von ca. 60 mMol/l $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ in THF statistisch etwa 80% der Anionen verstärkte Wechselwirkung zum Lösungsmittel ausüben.

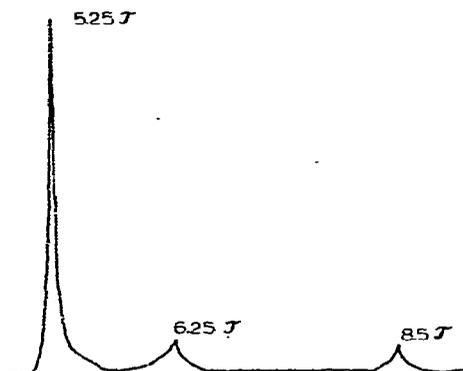


Fig. 7. ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ in THF ($C=60$ mMol/l).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

I. Darstellung der Dinatrium-dekacarbonyldimetallate(-I), $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), des Chroms, Molybdäns und Wolframs

In einem Schlenkrohr werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss die Hexacarbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs in THF bei Raumtemperatur in Gegenwart von geringen Mengen Bipy mit Natrium im Überschuss so lange unter Rühren zur Umsetzung gebracht, bis die rotviolette Farbe des NaBipy bestehen bleibt. Die über eine mit neutralem Al_2O_3 beschickte Säule filtrierte Lösung wird mit Dioxan überschichtet, das hierbei ausgefällte Salz abfiltriert (G 3) und so lange mit Dioxan eluiert, bis das Filtrat farblos erscheint. Die äusserst reinen, hell- bis intensivgelben Verbindungen trocknet man anschliessend mehrere Stunden im Hochvakuum bei $50\text{--}80^\circ$. Sie sind extrem luftempfindlich (pyrophor) und lösen sich ohne Zersetzung in THF, Pyridin, Aceton oder Acetonitril. In Dioxan, Diäthyläther und allen unpolaren Solventien sind sie unlöslich.

Die entsprechenden Tetraäthylammoniumsalze, $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), erhält man durch Lösen der Na-Salze in Alkohol und Fällen mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$. Analytisch und IR-spektroskopisch erwiesen sie sich als besonders rein.

TABELLE 6

ANALYTISCHE DATEN DER NATRIUMSALZE $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)

Verbindung	C (%)		Na (%)		M (%)	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
M=Cr	27.92	27.57	10.68	10.6	23.95	24.2
M=Mo	23.19	23.5	8.88	8.73	37.05	36.61
M=W	17.31	17.73	6.63	6.8	53.00	52.49

II. IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-7 Gitterspektrographen mit NaCl-Vorzerlegungsprisma aufgenommen. Für den langwelligen Bereich (von $700\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) diente eine CsJ-Austauschoptik. Bei Lösungsmittelspektren wurde eine Schichtdicke der Küvetten von 0.11 mm gewählt.

III. ^1H -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem JNM-C-60 H Spektrometer der Firma Japan Electron Optics Laboratory u. Co. aufgenommen.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung des IR-Gerätes und dem Verband der Chemischen Industrie e. V., Fonds der Chemie, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

Für die Aufnahme und Diskussion der ^1H -NMR-Spektren danken wir Herrn Dr. K. GEIBEL vom Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

LITERATUR

- 1 H. BEHRENS UND W. HAAG, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 312.
- 2 H. BEHRENS UND J. VOGL, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2220.
- 3 R. G. HAYTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4376.
- 4 S. HERZOG UND R. TAUBE, *Z. Chem.*, 2 (1962) 208.
- 5 J. K. RUFF, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 2080.
- 6 W. HIEBER, W. BECK UND G. BRAUN, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 795.
- 7 E. LINDNER UND H. BEHRENS, *Spectrochim. Acta, Part A*, 23 (1967) 3025.
- 8 L. F. DAHL, E. ISHISHI UND R. E. RUNDLE, *J. Chem. Phys.*, 26 (1957) 1750.
- 9 M. A. EL-SAYED UND H. D. KAESZ, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 158; L. E. ORGEL, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 303.
- 10 L. F. DAHL UND C. WEIR, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 611.

J. Organometal. Chem., 15 (1968) 165–175