

GEMISCHTE CARBONYLKOMPLEXE DES Cr<sup>0</sup> UND DES Mo<sup>0</sup>  
MIT ORGANO-STICKSTOFFVERBINDUNGEN

Arthur Lüttringhaus und Werner Kullick

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i.Br.

(Received 6 July 1959)

NACH Hieber und Mühlbauer<sup>1</sup> können aromatische, mesomeriefähige Amine wie Pyridin (Py) und Phenanthrolin (Phol) als Liganden in komplexen Carbonylverbindungen von Metallen der 6. Gruppe auftreten wie z.B. (Py)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>, (Phol)Mo(CO)<sub>4</sub>; auch das carbonylfreie Tris-dipyridyl-Chrom wurde kürzlich von Herzog und Schön<sup>2</sup> gewonnen.

Die Untersuchung, in welchem Bereich allgemein stickstoffhaltige organische Verbindungen CO aus Cr- und Mo-hexacarbonyl verdrängen können, hat vorerst folgendes ergeben:  $\alpha$ -Alkylpyridine wie  $\alpha$ -Picolin oder 2,6-Lutidin reagieren nicht. Chinolin (Chin) liefert das gelbbraune (Chin)Mo(CO)<sub>5</sub> (I), 8-Aminochinolin (Amchin) das gelbbraune (Amchin)Cr(CO)<sub>4</sub> (II), das leicht reagierende  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl (Dipyr) die leuchtend roten (Dipyr)Cr(CO)<sub>4</sub> (III) und (Dipyr)Cr(CO)<sub>4</sub> (IV). 2-Methylpyrazin (Mepyz) verdrängt 2CO und bildet die roten (Mepyz)<sub>2</sub>Cr(CO)<sub>4</sub> (V) und (Mepyz)<sub>2</sub>Mo(CO)<sub>4</sub>

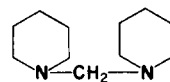
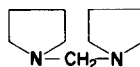
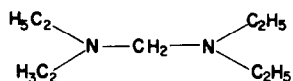
---

<sup>1</sup> W. Hieber und F. Mühlbauer, Z. Anorg. Chem., 221, 337, 349 (1935).

<sup>2</sup> S. Herzog und W. Schön, Z. Anorg. Chem., 297, 323 (1958).

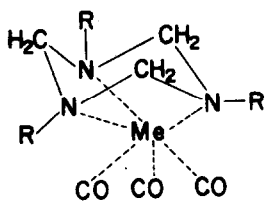
(VI) ( $\lambda_{\text{max}}$  285, 315 und 415  $\text{m}\mu$  in Dibutyläther).

Von nichtaromatischen Aminen verdrängten die Methylen-bis-amine



in  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  zwei CO und bildeten die gelben Komplexe  $(\text{Diamin})\text{Mo}(\text{CO})_4$  VII, VIII und IX ( $\lambda_{\text{max}}$  301 und 405  $\text{m}\mu$ ).

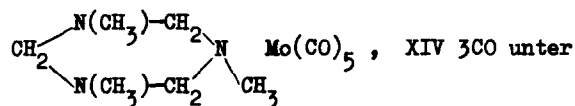
Auch mit Hexahydro-triazinen gelang die Komplexbildung gut. Wir konnten folgende 6 Komplexe aus den Hexacarbonylen gewinnen, wobei selbst der Cyclohexylrest nicht hinderte:



	Me	R	Farbe
X	Cr	$\text{CH}_3$	gelb
XI	Cr	$\text{C}_2\text{H}_5$	orange
XII	Cr	$\text{C}_6\text{H}_{11}$	gelb
XIII	Mo	$\text{CH}_3$	gelb
XIV	Mo	$\text{C}_2\text{H}_5$	gelb
XV	Mo	$\text{C}_6\text{H}_{11}$	gelb

Alle sind kristallin und schwerlöslich. In Äther oder Petroläther suspendiert, nehmen XIII und XIV schon bei Normaldruck und -Temperatur CO auf.

XIII addiert 2CO zu



Rückbildung von Mo(CO)<sub>6</sub>. Dagegen ist XV stabil gegen CO unter diesen Bedingungen, offenbar schirmen die C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> ab.

Urotropin (Utr) reagierte nur mit einem N-Atom zum gelben (Utr)MoCO<sub>5</sub> (XVI) ( $\lambda_{\text{max}}$  252, 289, 387 m $\mu$  in Dibutyläther).

Darstellung stets durch Erhitzen von Amin und Hexacarbonyl auf 130 - 150° unter N<sub>2</sub>, z.T. in Dibutyläther oder Ligroin. Auch aus (Pyr)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> + Amin gelang die Darstellung, z.B. von XIII.

Die Komplexe sind kristallin, haben aber keinen Schmelzpunkt, da sie sich oberhalb 150° zersetzen. III, IV, VII, VIII, IX und XVI sind luftbeständig, die übrigen zersetzen sich bald, z.T. sogar langsam in N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

I.R.-Spektren: Zum Unterschied von den Hexacarbonylen, die nur eine Carbonylbande bei 2000 cm<sup>-1</sup> aufweisen, haben alle erwähnten Komplexe mehrere Carbonylbanden; ihre Lage und Zahl scheint für die Anzahl der CO-Gruppen charakteristisch zu sein:

Verbindung	CO-Banden in cm <sup>-1</sup> <sup>3</sup>			
Cr(CO) <sub>6</sub> , Mo(CO) <sub>6</sub>	2000			
Komplex mit 5 CO	2105	2000	1940	1890
Komplex mit 4 CO	2020		1900	1830
Komplex mit 3 CO				1900 1785 1770

<sup>3</sup> Die angegebenen Werte sind Mittelwerte. Schwankungen bei den einzelnen Komplexen bis etwa  $\pm 15$  cm<sup>-1</sup>.