

WALTER STROHMEIER und KLAUS GERLACH

Die photochemische Darstellung von Pentacarbonyl-pyridin-molybdän und Tetracarbonyl-dipyridin-molybdän

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 3. Mai 1960)

Durch UV-Bestrahlung einer Lösung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in Pyridin/Tetrahydrofuran werden gleichzeitig $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Py}$ und $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Py}_2$ gebildet, die beide aus der Reaktionslösung in reinem Zustand isoliert werden können. Das Verhältnis des gebildeten $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Py}$: $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Py}_2$ beträgt 1 : 2, wenn die Bestrahlung nach Entwicklung von einem Äquivalent CO abgebrochen wird.

In einer vorhergehenden Mitteilung wurde die photochemische Darstellung von Pentacarbonyl-pyridin-chrom und Pentacarbonyl-anilin-chrom beschrieben¹⁾. In Fortführung unserer Versuche zur *photochemischen* Darstellung von Derivaten der Carbonyle der Metalle der VI. Gruppe gelang es, Pentacarbonyl-pyridin-molybdän und Tetracarbonyl-dipyridin-molybdän zu isolieren.

Die direkte Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit Pyridin (Py) führt zu $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Py}_3$ ²⁾, während sich $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Py}$ und $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Py}_2$ beim Einwirken wässriger Lösungen des Pyridins auf $\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]$ bilden³⁾. Allerdings verläuft die Bildung des $\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]$ aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und Na im Ammonosystem im Gegensatz zu $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ nicht quantitativ³⁾.

Bei der Bestrahlung einer Lösung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in Pyridin/Tetrahydrofuran werden unter Abspaltung von CO sowohl $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Py}$ als auch $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Py}_2$ gebildet. Wird die Bestrahlung abgebrochen, nachdem pro eingesetztem mMol $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ein mMol CO abgespalten ist, so ist das Verhältnis der isolierten, reinen Monoverbindung zur Diverbindungen wie 1:2.0. Bricht man die Bestrahlung nach Abspaltung von 0.5 mMol CO pro eingesetztem mMol $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ab, so ist das Verhältnis der beiden Verbindungen 1:1.7. Die Dipyridinverbindung bildet sich also mit etwas größerer Geschwindigkeit als die Monoverbindung. Die Bildung der Monopyridinverbindung ist sicher eine photochemische Reaktion, da $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit Pyridin bei Raumtemperatur im Dunkeln nicht reagiert. Die gebildete Monopyridinverbindung setzt sich dann unter dem Einfluß der UV-Bestrahlung mit dem überschüssigen Pyridin weiter zur Dipyridinverbindung um.

Eigenschaften von $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Py}$: Blaßgelbe, hydrophobe, kristalline Substanz, welche an der Luft im festen Zustand beständig ist. Die Verbindung hat keinen Schmelzpunkt und zersetzt sich oberhalb von 120°. Sie ist im Gegensatz zu $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Py}$ nicht sublimierbar. Die Substanz löst sich in Petroläther, Benzol, Aceton und Äthanol und ist in Wasser unlöslich. Die Petrolätherlösung ist an der Luft beständig, die

¹⁾ W. STROHMEIER und K. GERLACH, Z. Naturforsch. **15b**, 413 [1960].

²⁾ W. HIEBER und F. MÜHLBAUER, Z. anorg. allg. Chem. **221**, 337 [1935].

³⁾ H. BEHRENS und W. HAAG, Z. Naturforsch. **14b**, 600 [1959].

anderen Lösungen sind nicht ganz luftbeständig. Bei schnellem Arbeiten ist jedoch eine Schutzgasatmosphäre nicht notwendig.

Eigenschaften von $Mo(CO)_4Py_2$: Dunkelgelbe, hydrophobe, kristalline Substanz, welche an der Luft lediglich beständig ist. Sie ist in Petroläther und Wasser praktisch unlöslich, löst sich aber in Benzol, Aceton und Äthanol. Die Lösungen zersetzen sich langsam an der Luft. Der Zersetzungspunkt der Verbindung liegt bei ungefähr 115° .

Wir danken dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK danken wir für die freundliche Überlassung von $Mo(CO)_6$.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung des Reaktionsgemisches: 673 mg (2.55 mMol) frisch sublimiertes $Mo(CO)_6$, 5 ccm Pyridin und 25 ccm Tetrahydrofuran werden in einer Quarzküvette unter Röhren und Durchleiten von reinem Stickstoff mit dem gebündelten Licht eines Quecksilberhochdruckbrenners (HBO 200 Osram) so lange bestrahlt, bis ein Äquivalent bzw. 0.5 Äquivalente CO (2.55 bzw. 1.27 mMol CO) abgespalten sind.

Isolierung von $Mo(CO)_5Py$: Die gelbrote Reaktionslösung wird im Rotationsverdampfer bei 35° im Wasserstrahlvakuum eingedampft, wobei noch merkliche Mengen nicht umgesetztes $Mo(CO)_6$ absublimieren. Der feste Rückstand wird 6 mal mit 6 ccm 35° warmem Petroläther (Sdp. 50–55°) durchgerührt und filtriert; anschließend werden die vereinten Waschlösungen auf -80° abgekühlt. Dabei fällt analysenreines $Mo(CO)_5Py$ in feinen Kristallen aus.

Ausbeute: (abgespalten 2.55 mMol CO) 119.7 mg = 0.377 mMol $Mo(CO)_5Py$
(abgespalten 1.27 mMol CO) 66.3 mg = 0.209 mMol $Mo(CO)_5Py$

$Mo(CO)_5Py$ (315.1) Ber. C 38.12 H 1.60 N 4.44 Gef. C 38.46 H 1.93 N 4.42

Isolierung von $Mo(CO)_4Py_2$: Der petrolätherunlösliche Anteil wird in der zur Lösung notwendigen Menge Aceton/Äthanol (1:1) aufgenommen, mit Wasser wieder ausgefällt und der abfiltrierte Niederschlag mit kaltem Petroläther gewaschen. Nach zweimaligem Wiederholen dieser Umfällung ist die Substanz analysenrein.

Ausbeute: (abgespalten 2.55 mMol CO) 288 mg = 0.789 mMol $Mo(CO)_4Py_2$
(abgespalten 1.27 mMol CO) 129 mg = 0.354 mMol $Mo(CO)_4Py_2$

$Mo(CO)_4Py_2$ (366.2) Ber. C 45.91 H 2.76 N 7.66 Gef. C 45.66 H 3.15 N 7.57