

Schüttelvorganges. Da es gelang, den Nullzeitaustausch durch konstante Reaktionsbedingungen reproduzierbar zu gestalten, wird die graphische Bestimmung der Halbwertszeit der Reaktion dadurch nicht beeinträchtigt.

*Fehlerbetrachtung:* Die Fehler der gemessenen Halbwertszeiten ergeben sich graphisch aus der Streuung der Meßpunkte. Darin zeigen sich sämtliche möglichen Fehler, zumal jede Reaktion doppelt ausgeführt wurde. Daraus wurden dann die Schwankungen der übrigen Größen auf rechnerischem Wege ermittelt.

Die *IR-Absorptionsspektren* wurden mit einem Perkin-Elmer-Doppelstrahlspaktralphotometer, Modell 21, registriert (nach Arbeiten von W. BECK).

—

HELMUT BEHRENS und WERNER HAAG

Zur Kenntnis der Chemie der Metallcarbonyle in flüssigem Ammoniak, VI<sup>1)</sup>

## Über zweikernige Carbonylmetallate von Chrom und Molybdän

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 12. September 1960)

*Herrn Professor Dr.-Ing. F. Reindel zum 70. Geburtstag gewidmet*

Cr(CO)<sub>6</sub> und Mo(CO)<sub>6</sub> werden durch NaBH<sub>4</sub> in flüssigem Ammoniak bei 60° im Einschlüßrohr zu zweikernigen Carbonylmetallaten, Na<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] und Na<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>], reduziert. Die Reaktionsvorgänge und das Verhalten der beiden Verbindungen werden beschrieben.

Vor einiger Zeit<sup>2)</sup> konnte gezeigt werden, daß die Hexacarbonyle der Chromgruppe bei 60° durch Natriumtetrahydridoborat in flüssigem Ammoniak unter CO-Entwicklung zu den Decacarbonyl-dimetallaten(—I) Na<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>], Na<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] bzw. Na<sub>2</sub>[W<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] reduziert werden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich nun speziell mit den Reaktionsvorgängen beim Cr(CO)<sub>6</sub> und Mo(CO)<sub>6</sub> und den Eigenschaften der zweikernigen Carbonylmetallate, während über das entsprechende Decacarbonyldiwolframat und sein Verhalten in Kürze in einer weiteren Arbeit berichtet werden soll.

### A. Reduktion von Cr(CO)<sub>6</sub> mit NaBH<sub>4</sub> in flüssigem Ammoniak

Die Reduktion von Cr(CO)<sub>6</sub> mit NaBH<sub>4</sub> in flüssigem Ammoniak gemäß

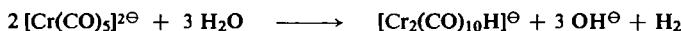


verläuft im Gegensatz zu der später noch zu beschreibenden Umsetzung von Mo(CO)<sub>6</sub> verhältnismäßig übersichtlich. Sie führt in praktisch *quantitativer* Ausbeute zum

<sup>1)</sup> V. Mitteil.: H. BEHRENS und J. KÖHLER, Z. anorg. allg. Chem. 306, 94 [1960].

<sup>2)</sup> H. BEHRENS und W. HAAG, Z. Naturforsch. 14b, 600 [1959].

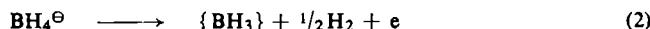
gelben Dinatrium-decacarbonyl-dichromat(-I), womit erstmalig die Darstellung dieser Verbindung gelang. Bisher war es nämlich nur möglich, die durch die Oxydation von  $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  mit Wasser gemäß



entstehenden Hydrogen-decacarbonyl-dichromat-Anionen mit Hilfe von komplexen Metallkationen, z. B. als  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{H}]_2$  oder  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{H}]^3\!\!\!$ , auszufällen, nicht aber die Alkaliverbindungen  $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$  oder  $\text{Na}[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{H}]$  zu gewinnen.

Zur Aufklärung des Gesamtablaufes der Reaktion von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  mit  $\text{NaBH}_4$  in flüssigem Ammoniak wurden insbesondere die entstehenden CO- und  $\text{H}_2$ -Volumina nach verschiedenen Reaktionszeiten gemessen, wobei stets mit einem gewissen Überschuß an  $\text{NaBH}_4$  gearbeitet wurde. Es sei besonders darauf hingewiesen, daß  $\text{NaBH}_4$  bei  $60^\circ$  mit flüssigem Ammoniak in keinerlei Reaktion tritt und insbesondere keine Wasserstoffentwicklung zu beobachten ist<sup>4)</sup>. Die nach Gl. (1) zu erwartende CO-Menge von 1 Mol CO/Mol  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  wurde nach 6-tägiger Reaktionszeit praktisch vollständig gefunden, woraus geschlossen werden kann, daß das für die Reaktion eingesetzte Carbonyl sich nach dieser Zeit quantitativ umgesetzt hat. Bezeichnenderweise ist nach 60-tägiger Reaktionszeit die gefundene CO-Menge kleiner, d. h., sie beträgt im Durchschnitt nur noch etwa 0.7–0.8 Mol CO/Mol  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , da ein Teil desselben bei den verhältnismäßig hohen Temperaturen und dem dadurch bedingten Ammoniakdruck von ca. 28 atü zu Formamid umgesetzt wird.

Die nach 6 Tagen gefundene  $\text{H}_2$ -Menge betrug ca. 2.3 Mole  $\text{H}_2/\text{Mol Cr}(\text{CO})_6$ , während nach 60 Tagen ziemlich genau 3.5 Mole  $\text{H}_2/\text{Mol Cr}(\text{CO})_6$  entwickelt wurden, ein Wert, der bei keinem der durchgeführten Versuche überschritten wurde. Hieraus ist zu schließen, daß die Reduktionswirkung des  $\text{NaBH}_4$  auf dem Vorgang



beruht, wonach eines der vier Wasserstoffatome im  $\text{BH}_4$ -Anion eine Sonderstellung einnimmt. Diese Tatsache konnte vor kurzem auch von J. GOUBEAU und H. KALLFASS<sup>5)</sup> nachgewiesen werden, die  $\text{NaBH}_4$  mit angesäuertem Wasser oberhalb von  $100^\circ$  zur Reaktion brachten. Aus der Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung schlossen diese Autoren, daß eines der H-Atome im  $\text{NaBH}_4$  wesentlich rascher reagiert als die anderen drei. Somit steht es außer Zweifel, daß nur dieses für die Reduktionswirkung im Sinne der Gl. (2) verantwortlich ist. Da bei der Umsetzung des  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  zu  $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ , entsprechend dem Übergang von  $\text{Cr}^0$  zu  $\text{Cr}^{-1}$ , ein Reduktionsäquivalent erforderlich ist, wird für die Reduktion von 1 Mol  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  ein Mol  $\text{NaBH}_4$  benötigt, was das Entstehen von 0.5 Mol  $\text{H}_2$  zur Folge hat. Da unter den angegebenen Reaktionsbedingungen die  $\text{BH}_3$ -Gruppe schließlich zu  $\text{B}(\text{NH}_2)_3$  umgesetzt wird:

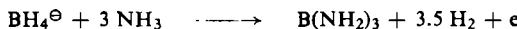


<sup>3)</sup> H. BEHRENS und W. KLEK, Z. anorg. allg. Chem. **292**, 151 [1957].

<sup>4)</sup> H. J. SCHLESINGER, H. C. BROWN, H. R. HOEKSTRA und L. R. RAPP, J. Amer. chem. Soc. **75**, 199 [1953].

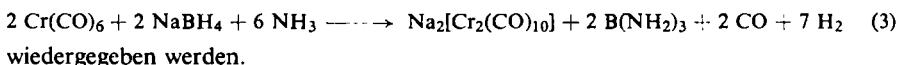
<sup>5)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **299**, 160 [1959].

sind hiernach weitere 3 Mole H<sub>2</sub> zu erwarten. Nach der Gleichung:



muß daher die entstehende Wasserstoffmenge 3.5 Mole H<sub>2</sub>/Mol Cr(CO)<sub>6</sub> betragen, was auch mit dem Versuchsergebnis nach entsprechend langen Reaktionszeiten übereinstimmt.

Somit kann der Gesamtvorgang der Reduktion von Cr(CO)<sub>6</sub> zu Na<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] durch die Gleichung:



Der Vorteil des Ammonosystems liegt darin, daß Na<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] im flüssigen Ammoniak sehr leicht löslich ist, während B(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> nach entsprechend langen Reaktionszeiten quantitativ ausfällt und daher eine leichte Abtrennung gewährleistet ist. Für präparative Ansätze soll das verwendete NaBH<sub>4</sub> keinesfalls im Überschuß verwendet werden, da dieses, wie das Na<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>], im flüssigen Ammoniak leicht löslich ist und auch beim weiteren Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran nur schwer entfernt werden kann. Nach Lösen in Tetrahydrofuran und anschließendem Ausfällen durch Petroläther gelingt es, nach 3–4 maligem Wiederholen dieser Vorgänge und Trocknen im Hochvakuum bei 80° völlig ammoniakfreies und analysenreines Na<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] zu gewinnen.

Die hellgelbe Verbindung ist äußerst lufempfindlich und hygroskopisch. Sie ist ohne Zersetzung in Wasser, Aceton, Pyridin, Dioxan, Tetrahydrofuran und Diäthyläther löslich. Bemerkenswerterweise wird die ammoniakfreie Verbindung durch Wasser nicht zu Chrom(0)-Verbindungen oxydiert, vielmehr liegen in wäßriger Lösung [Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>]<sup>2⊖</sup>- und [Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>H]<sup>⊖</sup>-Ionen nebeneinander vor, was sich durch Umsetzung mit einer wäßrigen Lösung von [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>J</sup> nachweisen lässt. Hierbei wird nämlich die orangefarbene Hydrogenverbindung [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>H] neben dem normalen Salz [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] ausgefällt. Da die erstere in Äther unlöslich ist, ist eine Trennung der beiden Verbindungen ohne weiteres möglich.

Versetzt man eine wäßrige Lösung von Na<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] mit solchen von NH<sub>3</sub> oder Aminen, so erhält man je nach der Temperatur und der Art des betreffenden Amins unter Wasserstoffentwicklung Penta- oder Tetracarbonyl-chrom(0)-Verbindungen, z. B. Cr(CO)<sub>5</sub>pyr oder [Cr(CO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, wie sie früher von BEHRENS und Mitarbeitern<sup>3,6)</sup> bereits beschrieben worden sind. Da hierbei stets 1 Mol H<sub>2</sub>/Mol Na<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] frei wird, ergibt sich die Oxydationszahl des Chroms im Na<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] eindeutig zu –I.

Wie bereits berichtet<sup>2)</sup>, lässt sich die Oxydationszahl des Chroms im Na<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] auch dadurch beweisen, daß diese Verbindung durch Natrium in flüssigem Ammoniak gemäß:

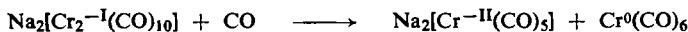


zu dem ebenfalls gelben Na<sub>2</sub>[Cr(CO)<sub>5</sub>] reduziert wird, wobei genau 2 g-Atome Na/Mol Na<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] verbraucht werden. Dies entspricht dem Übergang von Cr<sup>–II</sup> zu Cr<sup>–III</sup>.

<sup>6)</sup> H. BEHRENS und J. KÖHLER, Z. anorg. allg. Chem. 300, 51 [1959].

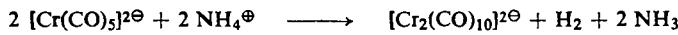
Das entstandene  $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  gibt nach BEHRENS und KLEK<sup>3)</sup> mit einer wäßrigen Pyridinlösung  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{pyr}$  bzw.  $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{pyr}_2$ , wobei 1 Mol  $\text{H}_2/\text{Mol Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  in Freiheit gesetzt wird.

Von besonderem Interesse ist die Umsetzung von festem  $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$  mit CO im Einschlußrohr bei  $150^\circ$ , die unter Disproportionierung zu  $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  und  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  führt:



Der Beweis für diesen Reaktionsablauf konnte durch die Bestimmung der gebildeten Menge  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  sowie durch Messung des entstandenen Wasserstoffvolumens, das bei der anschließenden Umsetzung des gebildeten  $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  mit einer wäßrigen Pyridinlösung in Freiheit gesetzt wird, erbracht werden.

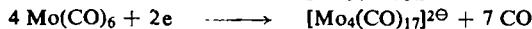
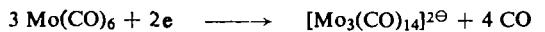
Naturgemäß erhebt sich in diesem Zusammenhang die Frage, warum die Reduktion von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  mit  $\text{NaBH}_4$  in flüssigem Ammoniak unter den genannten Reaktionsbedingungen nur zum  $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$  und nicht zum  $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  führt, zumal die Umsetzung des Decacarbonyl-dichromats mit CO bereits bei  $60^\circ$  zu beobachten ist und die erforderliche CO-Menge beim Arbeiten im Einschlußrohr ja stets vorhanden ist. Zweifelsohne spielt hier die Frage der Redoxpotentiale eine wichtige Rolle. Hinzu kommt noch, daß bei  $60^\circ$   $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  infolge der gegenüber  $-33^\circ$  erheblich erhöhten Protonenaktivität des flüssigen Ammoniaks unter Wasserstoffentwicklung ohnehin gemäß



zur zweikernigen Verbindung oxydiert würde.

### B. Reduktion von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit $\text{NaBH}_4$ in flüssigem Ammoniak

$\text{Mo}(\text{CO})_6$  wird bei  $60^\circ$  durch  $\text{NaBH}_4$  in flüssigem Ammoniak ebenfalls reduziert, wobei die Umsetzung allerdings, jedenfalls zunächst, anders verläuft als beim  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . Nach 6–10 Tagen wird nicht, wie erwartet, 1 Mol CO/Mol  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  frei, sondern es werden 1.6–2.2 Mole CO/Mol  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  entwickelt. Weiterhin ist es charakteristisch, daß die entstehenden  $\text{H}_2$ -Mengen ganz erheblich geringer sind, als sie bei der Umsetzung von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  mit  $\text{NaBH}_4$  gefunden werden. Sie betragen nur etwa 0.2 bis 0.3 Mol  $\text{H}_2/\text{Mol Mo}(\text{CO})_6$ . Dies zeigt, daß das  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  zunächst nur zu höheraggregierten, CO-ärmeren Carbonylmolybdaten reduziert wird, wobei Gemische von höherkernigen Verbindungen entstehen, deren Anionen nach der bekannten Regel von N. V. SIDGWICK und R. BAILEY<sup>7)</sup> wohl die Zusammensetzungen  $[\text{Mo}_3(\text{CO})_{14}]^{2\ominus}$ ,  $[\text{Mo}_4(\text{CO})_{17}]^{2\ominus}$  und  $[\text{Mo}_5(\text{CO})_{19}]^{2\ominus}$  besitzen dürften. Die Bildung solcher Verbindungen erfolgt nach den Gleichungen,



wonach bei der dreikernigen Verbindung das Auftreten von 1.33, bei der vierkernigen Verbindung von 1.75 und bei der fünfkernigen Verbindung von 2.2 Molen CO/Mol

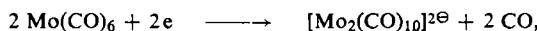
<sup>7)</sup> Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 144, 521 [1934].

$\text{Mo}(\text{CO})_6$  zu erwarten wäre. Tatsache ist jedenfalls, daß die Reduktion des  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  nicht so weit fortschreitet wie beim  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , da in allen Fällen die Oxydationszahl  $\text{Mo}^{-1}$  nicht erreicht wird. Dies wirkt sich entsprechend auch in den niedrigeren  $\text{H}_2$ -Werten aus.

Die höheraggregierten Carbonylmolybdate sind in flüssigem Ammoniak mit gelber Farbe löslich. Dampft man das Lösungsmittel jedoch ab und entfernt das anhaftende Ammoniak weitestgehend bei  $60^\circ$  im Vakuum, so hinterbleibt ein rotviolettes Produkt, das in Wasser, Tetrahydrofuran und in Dioxan mit violetter Farbe löslich ist. Indessen war es nicht möglich, Salze definierter Zusammensetzung zu erhalten, da eine Trennung der einzelnen Verbindungen bisher nicht gelang.

Auch bezüglich des  $\text{NaBH}_4$  lassen sich wegen der unübersichtlich verlaufenden Reaktion auf Grund der gebildeten Wasserstoffmengen bisher keine Aussagen über die Art der entstehenden Borverbindungen machen, die z. T. in unlöslicher Form anfallen.

Ganz anders verläuft dagegen die Reaktion von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  mit  $\text{NaBH}_4$  in flüssigem Ammoniak bei der gleichen Temperatur, wenn die Reaktionszeit etwa 2 Monate beträgt. Es erfolgt dann, wie beim  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , quantitative Bildung von gelbem Decacarbonyl-dimolybdat(-I), gemäß:



wobei die zu erwartende Kohlenoxydmenge von 1 Mol CO/Mol  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  praktisch vollständig gefunden wird.

Daß bei kurzen Reaktionszeiten höherkernige, CO-ärmere Verbindungen, bei wesentlich längerer Einwirkung dagegen Decacarbonyl-dimolybdat entstehen, läßt sich dahingehend erklären, daß die primär entstehenden, höheraggregierten Carbonylmolybdate einen Teil des entbundenen CO wieder aufnehmen, wobei gemäß



$\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$  und  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  entstehen. Das Hexacarbonyl wird nun in der beschriebenen Weise wieder durch  $\text{NaBH}_4$  reduziert, bis schließlich alles als  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]^{2\ominus}$  vorliegt. Tatsächlich reagieren auch die erwähnten tiefvioletten Lösungen dieser höheraggregierten Carbonylmolybdate in Tetrahydrofuran beim Durchleiten von CO, wobei die Farbe nach kurzer Zeit unter gleichzeitiger Bildung von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  nach Gelb umschlägt. Ob es hierbei zur Bildung von  $\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]$  oder  $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$  kommt, müssen weitere Versuche noch erweisen. Jedenfalls ist das Auftreten der höheraggregierten Carbonylmolybdate charakteristisch, da die CO-Moleküle im  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  offenbar nicht mehr so fest gebunden sind wie im  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ .

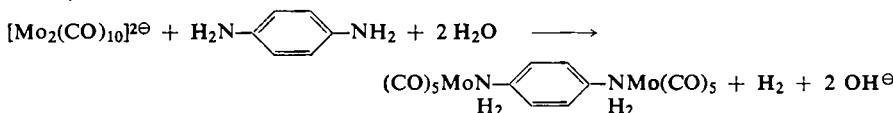
So wird es auch verständlich, daß sich  $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$  im Gegensatz zur analogen Chromverbindung nur mehr sehr schwer durch Natrium in flüssigem Ammoniak zu  $\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]$  reduzieren läßt. Vielmehr entstehen hier, ähnlich wie beim  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  selbst, besonders bei Verwendung eines Natriumüberschusses infolge der großen Bildungstendenz des  $\text{NaCO}$  dunkelbraune bis schwarze, CO-ärmere Reaktionsprodukte, die zur Zeit noch untersucht werden. Im übrigen gleichen die Eigenschaften des

$\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$  weitestgehend denjenigen des  $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ . Die Verbindung ist in Wasser, Tetrahydrofuran, Dioxan, Äther und Aceton ohne Zersetzung löslich. In Wasser erfolgt weitestgehend Hydrolyse gemäß:



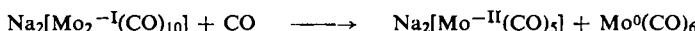
so daß mit wäßrigen Lösungen von  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{J}$  oder  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{J}$  das farblose  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}\text{H}]$  und das orangefarbene  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2][\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}\text{H}]$  ausgefällt werden können.

Bei der Umsetzung von  $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$  mit einer alkoholisch-wäßrigen Lösung von *p*-Phenyldiamin bei  $20^\circ$  wird gelbes  $[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  ausgefällt, wobei nach der Gleichung:



1 Mol  $\text{H}_2$ /Mol  $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$  entsteht, womit die Oxydationszahl des Molybdäns mit  $-I$  bewiesen ist.

Das zweikernige Carbonylmolybdat eignet sich nun hervorragend für die Reindarstellung von  $\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]$ , da es, wie schon im Falle des Chroms beschrieben, mit CO der Disproportionierung gemäß:



unterliegt. Eine quantitative Bestimmung des entstehenden Molybdänhexacarbonyls hat gezeigt, daß nach Ablauf der Reaktion, die man zweckmäßigerweise wieder im Einschlußrohr bei  $150^\circ$  vornimmt, je 50 % des Gesamt molybdäns als  $\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]$  und als  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  vorliegen. Damit ist es möglich geworden, Natrium-pentacarbonylmolybdat(-II) rein darzustellen, so daß auf den sehr verlustreichen und schwierigen Weg der unmittelbaren Reduktion von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  mit Natrium in flüssigem Ammoniak verzichtet werden kann<sup>8)</sup>. Über die Eigenschaften und die Reaktionen von  $\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]$  wird demnächst an anderer Stelle berichtet.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### A. Darstellung und Reaktionen von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$

1.1 g (5 mMol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und 0.19 g (5 mMol)  $\text{NaBH}_4$  werden in ca. 50 ccm Ammoniak in starkwandigen Einschlußrohren aus Jenaer Glas auf  $60^\circ$  erhitzt. Nach 20 Tagen trennt man das entstandene  $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$  von gleichzeitig gebildeten Borverbindungen mittels gereinigten Tetrahydrofurans, in dem ersteres gut löslich, letzteres aber unlöslich ist. Durch Zugabe von getrocknetem und im Stickstoffstrom destilliertem Petroläther wird das Salz aus der Lösung ausgefällt. Nach 3—4 maliger Wiederholung dieser Vorgänge und Trocknen i. Hochvak. bei  $80^\circ$  ist es analysenrein.

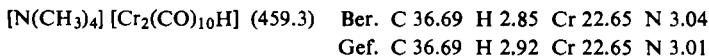
$\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$  (430.1) Ber. C 27.92 Cr 23.95 Na 10.68 Gef. C 27.53 Cr 24.25 Na 10.57

<sup>8)</sup> H. BEHRENS und R. WEBER, Z. anorg. allg. Chem. 291, 122 [1957].

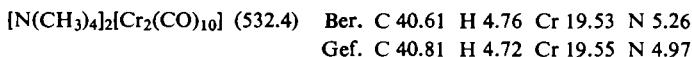
In vier besonderen Versuchen mit entspr. kleineren Einwaagen wurde die Reaktion von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und  $\text{NaBH}_4$  nach verschiedenen langen Reaktionszeiten gasanalytisch untersucht, wobei zuvor das verwendete  $\text{NaBH}_4$  durch Umsetzung mit 6*n* HCl auf seinen Wasserstoffgehalt geprüft wurde. Sämtliche angegebenen Mol-Werte von  $\text{NaBH}_4$  sind dahingehend korrigiert.

Vers.	Zeit in Tagen	Einwaagen		Gef. Gasvol. mMol CO	mMol H <sub>2</sub>	Mole CO	Mole H <sub>2</sub>
		mMol $\text{Cr}(\text{CO})_6$	mMol $\text{NaBH}_4$			Mol Cr( $\text{CO})_6$	Mol Cr( $\text{CO})_6$
1	6	1.77	1.78	1.64	4.10	0.93	2.33
2	10	0.36	0.34	0.32	0.68	0.91	1.98
3	14	0.72	1.05	0.53	2.13	0.74	2.96
4	60	1.15	1.55	0.90	4.06	0.78	3.50

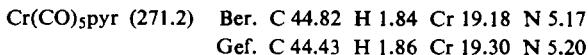
*Umsetzung mit  $N(\text{CH}_3)_4\text{J}$ :* Durch Fällung von  $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$  mit  $[N(\text{CH}_3)_4]\text{J}$  in wäßriger Lösung erhält man ein Gemisch von  $[N(\text{CH}_3)_4][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{H}]$  und  $[N(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ . Dieses wird mit Aceton aufgenommen, in welchem beide Komponenten gut löslich sind, und die erstgenannte Komponente mit Äther gefällt.



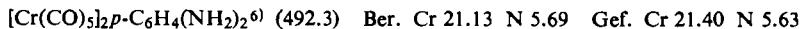
Nach dem Abdampfen der Lösungsmittel wird der Rückstand mit Aceton aufgenommen und nach dem Filtrieren durch Zugabe von Wasser wieder ausgefällt. Der Vorgang wird zur Reinigung der zweiten Komponente mehrere Male wiederholt.



*Umsetzung mit wäßrigem Pyridin:* 0.3928 g (0.927 mMol)  $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$  werden mit 1/2 ccm Pyridin in 50 ccm Wasser umgesetzt. Die Gasanalyse ergibt nach 10 Tagen 21.3 ccm  $\text{H}_2$  (0.90 mMol), entspr. 0.97 Mol  $\text{H}_2/\text{Mol Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$  (theoret. 1.00 Mol  $\text{H}_2$ ). Der Niederschlag wird nach dem Abfiltrieren i. Hochvak. sublimiert. Das Sublimat ist reines  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{pyr}^3$ .



*Umsetzung mit wäßrigem p-Phenyldiamin:* In der gleichen Weise werden 0.1502 g (0.349 mMol)  $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$  mit ca. 20 mg *p*-Phenyldiamin umgesetzt. Nach 10 Tagen ergibt die Gasanalyse 7.7 ccm  $\text{H}_2$  (0.34 mMol), entspr. 0.99 Mol  $\text{H}_2/\text{Mol Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$  (theoret. 1.00 Mol  $\text{H}_2$ ). Die Lösung wird filtriert und der Rückstand mehrmals aus Aceton/Wasser umkristallisiert.



*Umsetzung mit Natrium in flüssigem Ammoniak:* 0.1380 g (0.321 mMol)  $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$  werden in über Natrium destilliertem, flüssigem Ammoniak gelöst und eine Lösung von 0.0158 g (0.69 mg-Atom) Natrium in flüssigem Ammoniak tropfenweise zugegeben, bis für kurze Zeit ein leicht grünlicher Farbton auftritt und die blaue Alkalimetallösung nur noch sehr langsam entfärbt wird. Das nicht verbrauchte Na wird nach Beendigung der Umsetzung in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  übergeführt. Gef.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : 3.3 mg, entspr. 1.0 mg Na. Natriumverbrauch: 0.0158 bis 0.0010 = 0.0157 g Na, entspr. 1.99 g-Atome Na/Mol  $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$  (theoret. 2.00 g-Atome Na). Das gebildete  $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  wird mit wäßr. Pyridin versetzt und nach 20 Tagen der entwickelte Wasserstoff analysiert. Gef. 14.1 ccm  $\text{H}_2$  (0.63 mMol), entspr. 0.97 Mol  $\text{H}_2/\text{Mol Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  (theoret. 1.00 Mol  $\text{H}_2$ ).

*Umsetzung mit CO im Einschlußrohr:* 0.3536 g (0.822 mMol) Na<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] werden in einem Einschlußrohr mit hochgereinigtem, sauerstofffreiem CO mehrere Tage auf 150° erhitzt. Zur Vervollständigung der Reaktion muß CO mehrere Male nachgefüllt werden. Nach beendeter Umsetzung wird dieses i. Hochvak. schnell abgesaugt, das evakuierte Rohr abgeschmolzen und das gebildete Cr(CO)<sub>6</sub> in einen seitlichen Ansatz des Rohres sublimiert. Darin kann es direkt gewogen werden. Gef. 0.1752 g Cr(CO)<sub>6</sub> (0.80 mMol), entspr. 0.97 Mol Cr(CO)<sub>6</sub>/Mol Na<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] (theoret. 1.00 Mol Cr(CO)<sub>6</sub>). Das gleichzeitig gebildete Na<sub>2</sub>[Cr(CO)<sub>5</sub>] wird mit einer wäßr. Lösung von Pyridin versetzt und nach 10 Tagen der gebildete Wasserstoff bestimmt. Gef. H<sub>2</sub>: 17.8 ccm (0.80 mMol), entspr. 0.97 Mol H<sub>2</sub>/Mol Na<sub>2</sub>[Cr(CO)<sub>5</sub>] (theoret. 1.00 Mol H<sub>2</sub>).

### B. Darstellung und Reaktionen von Na<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>]

Na<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] wird auf die gleiche Weise wie Na<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] dargestellt, allerdings beträgt hier die Reaktionsdauer mindestens 60 Tage.

Na<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] (518.0) Ber. C 23.19 Mo 37.05 Na 8.88 Gef. C 22.69 Mo 36.82 Na 8.68

Auch hier wurde die Reaktion von Mo(CO)<sub>6</sub> und NaBH<sub>4</sub> nach verschiedenen langen Reaktionszeiten gasanalytisch untersucht:

Vers.	Zeit in Tagen	Einwaagen		Gef. mMol CO	Gasvol. mMol H <sub>2</sub>	Mole CO Mol Mo(CO) <sub>6</sub>	Mole H <sub>2</sub> Mol Mo(CO) <sub>6</sub>
		mMol Mo(CO) <sub>6</sub>	mMol NaBH <sub>4</sub>				
1	6	0.64	0.87	1.01	0.10	1.59	0.16
2	6	1.35	1.83	2.42	0.36	1.79	0.26
3	6	0.55	1.58	1.05	0.18	1.93	0.33
4	10	0.77	0.58	1.55	0.19	2.05	0.25
5	14	0.19	0.94	0.41	0.11	2.15	0.59
6	60	1.70	3.44	1.66	3.96	0.98	2.33

*Umsetzung mit [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]J und [Cr(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>]J:* Na<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] wird in wäßr. Lösung mit [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]J und mit [Cr(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>]J gefällt. Man erhält das farblose [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] [Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>H] und das orangefarbene [Cr(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>] [Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>H]. Beide Verbindungen werden aus Aceton/Wasser umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet.

[N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] [Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>H] (547.2) Ber. C 30.73 H 2.39 Mo 35.05 N 2.56  
Gef. C 30.57 H 2.46 Mo 35.24 N 2.41

[Cr(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>] [Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>H] (681.2) Ber. C 38.79 H 1.92 Cr 7.64 Mo 28.17  
Gef. C 38.91 H 1.58 Cr 7.50 Mo 28.14

*Umsetzung mit wäßrigem p-Phenyldiamin:* 0.2069 g (0.52 mMol) Na<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] werden mit ca. 50 mg *p*-Phenyldiamin in wäßr. Lösung umgesetzt. Die Gasanalyse ergibt nach 30 Tagen 11.7 ccm H<sub>2</sub> (0.52 mMol), entspr. 1.00 Mol H<sub>2</sub>/Mol Na<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] (theoret. 1.00 Mol H<sub>2</sub>). Der hellgelbe Niederschlag wird mehrmals aus Aceton/Wasser umkristallisiert und anschließend i. Hochvak. bei 50° getrocknet.

[Mo(CO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (580.2) Ber. Mo 33.08 N 4.83 Gef. Mo 33.01 N 4.79

*Umsetzung von Na<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] mit CO:* 0.2420 g (0.486 mMol) Na<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] werden in der gleichen Weise, wie beim Na<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] beschrieben, mit CO auf 150° erwärmt. Gef. 0.1248 g Mo(CO)<sub>6</sub> (0.473 mMol), entspr. 0.97 Mol Mo(CO)<sub>6</sub>/Mol Na<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] (theoret. 1.00 Mol Mo(CO)<sub>6</sub>). Das gleichzeitig gebildete Na<sub>2</sub>[Mo(CO)<sub>5</sub>] wird mit einer wäßr. Lösung von Pyridin umgesetzt und das gebildete H<sub>2</sub> nach 30 Tagen abgepumpt. Gef. 10.5 ccm H<sub>2</sub> (0.47 mMol), entspr. 0.96 Mol H<sub>2</sub>/Mol Na<sub>2</sub>[Mo(CO)<sub>5</sub>] (theoret. 1.00 Mol H<sub>2</sub>).