

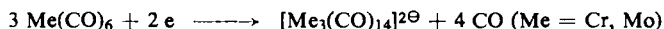
HELMUT BEHRENS und WERNER HAAG

Über die dreikernigen Carbonylmetallate $\text{Na}_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$ und $\text{Na}_2[\text{Mo}_3(\text{CO})_{14}]$

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

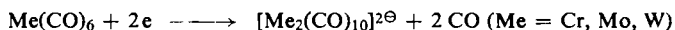
(Eingegangen am 12. September 1960)

$\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ werden durch NaBH_4 in siedendem Tetrahydrofuran zu dreikernigen Carbonylmetallaten gemäß:

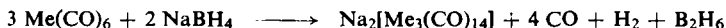


reduziert, sofern das entstehende CO aus dem System entfernt wird. Die Reaktionen von $\text{Na}_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$ mit wäßrigem Bipyridyl-(2.2') und mit CO bei 150° werden beschrieben.

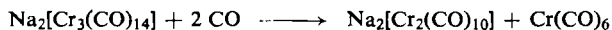
In früheren Untersuchungen^{1,2)} konnte gezeigt werden, daß sich die Carbonyle der Chromgruppe durch NaBH_4 in flüssigem Ammoniak bei 60° quantitativ zu den zweikernigen, gelben Carbonylmetallaten $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$, $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$ und $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ reduzieren lassen:



Die präparative Darstellung dieser Decacarbonyl-dimetallate erfolgt im Einschlußrohr, d. h. das gemäß obiger Gleichung entbundene CO wird während der relativ langen Reaktionen *nicht* entfernt. Setzt man dagegen $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit NaBH_4 in siedendem Tetrahydrofuran um, in welchem die beiden Carbonyle relativ gut, das Hydridoborat dagegen nur mäßig löslich ist, und läßt das bei den Umsetzungen freiwerdende CO entweichen, so werden *dreikernige Carbonylmetallate*, nämlich das schwarzgrüne $\text{Na}_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$ und das schwarzviolette $\text{Na}_2[\text{Mo}_3(\text{CO})_{14}]$ gebildet, deren Zusammensetzung der bekannten Regel von N. V. SIDGWICK und R. BAILEY³⁾ entspricht:



Unter den genannten Bedingungen werden die Hexacarbonyle ($\text{Me} = \text{Cr, Mo}$) also nicht mehr, wie bei den in flüssigem Ammoniak durchgeführten Umsetzungen, zu zweikernigen, sondern nur noch bis zu den *dreikernigen* Carbonylmetallaten reduziert, da das nach der obigen Gleichung gebildete CO keine Sekundärreaktion z. B. gemäß:



mehr eingehen kann²⁾.

Der Nachweis, daß es sich bei den äußerst luftempfindlichen, wasserlöslichen Verbindungen tatsächlich um dreikernige Carbonylmetallate handelt, läßt sich nicht nur analytisch, sondern auch infrarotspektroskopisch erbringen⁴⁾.

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

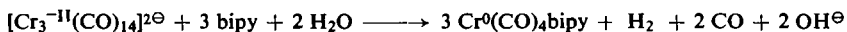
2) H. BEHRENS und W. HAAG, Chem. Ber. **94**, 312 [1961], vorstehend.

3) Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **144**, 521 [1934].

4) Über die IR-Spektren der ein-, zwei- und dreikernigen Carbonylmetallate der Chromgruppe wird von W. BECK an anderer Stelle berichtet werden.

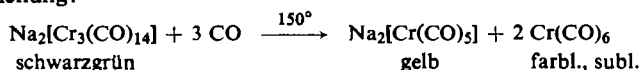
Darüber hinaus war es speziell bei der Chromverbindung auch noch möglich, diese Auffassung durch charakteristische chemische Reaktionen zu stützen.

Bei der Umsetzung mit einer *wäßrig-alkoholischen Lösung von Bipyridyl-(2.2')* wird $\text{Na}_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$, das gegenüber Wasser allein durchaus beständig ist, gemäß:



zu dem tiefroten $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}$ ⁵⁾ oxydiert, wobei 2 Mole CO und 1 Mol H_2 je Mol $\text{Na}_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$ entbunden werden. Das gefundene H_2 -Volumen zeigt somit, daß die drei Cr-Atome zusammen die Oxydationszahl $-II$ besitzen, da Cr im $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}$ nullwertig ist.

Beim Erwärmen von $\text{Na}_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$ mit CO bei 150° im Einschlußrohr erfolgt nach der Gleichung:



Disproportionierung, die auf Grund der zu erwartenden Mengen von 1 Mol $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ und 2 Molen $\text{Cr}(\text{CO})_6$ /Mol $\text{Na}_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$ bestätigt werden konnte. Schließlich läßt sich aus einer konzentrierten, wäßrigen, schwarzgrünen Lösung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$ mit $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ dunkelgrünes, kristallisiertes $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$ ausfällen, das eine erhebliche Wasserlöslichkeit besitzt, in organischen Mitteln dagegen unlöslich ist.

Über entsprechende Reaktionen des $\text{Na}_2[\text{Mo}_3(\text{CO})_{14}]$ sowie über die Reduktion von $\text{W}(\text{CO})_6$ mit NaBH_4 in Tetrahydrofuran wird in Kürze berichtet werden.

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 $\text{Na}_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$

Eine Lösung von 11 g (0.05 Mol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 50 ccm reinstem Tetrahydrofuran wird mit 1.26 g (0.033 Mol) NaBH_4 3 Tage unter peinlichstem Luftausschluß unter Rückfluß gekocht, so daß das CO (neben H_2 und Borwasserstoffen) entweichen kann. Zur tiefschwarzen Lösung gibt man reichlich Petroläther, wodurch $\text{Na}_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$ ausgefällt wird. Durch mehrmaliges Lösen in Tetrahydrofuran und anschließendem Ausfällen mit Petroläther wird dieses gereinigt und bei 80° i. Hochvak. getrocknet.

$\text{Na}_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$ (594.2) Ber. C 28.30 Cr 26.26 Na 7.74 Gef. C 28.36 Cr 26.35 Na 7.67

Umsetzung mit Bipyridyl-(2.2'): 0.5554 g (0.95 mMol) $\text{Na}_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$ werden mit 0.48 g Bipyridyl-(2.2') in äthanol.-wäßr. Lösung 10 Tage auf 40° erwärmt. Die anfangs schwarzgrüne Lösung entfärbt sich vollständig, wobei tiefrotes $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}$, das durch IR-Spektrum identifiziert wird, ausgefällt wird. Die Reaktion wird durch Zugabe von einigen Tropfen $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$ stark beschleunigt. Gef. 21.4 ccm (0.96 mMol) H_2 , entspr. 1.01 Mol H_2 /Mol $\text{Na}_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$ (theoret. 1.00 Mol H_2).

Gef. 41.0 ccm (1.83 mMol) CO, entspr. 1.93 Mol CO/Mol $\text{Na}_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$ (theoret. 2.00 Mole H_2).

⁵⁾ H. BEHRENS und J. KÖHLER, Z. anorg. allg. Chem. 306, 94 [1960].

Umsetzung mit CO im Einschlußrohr: 0.3217 g (0.541 mMol) $\text{Na}_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$ werden mit sauerstofffreiem CO, das nach der Methode von H. BEHRENS und E. EISENMANN⁶⁾ gewonnen wird, in der früher beschriebenen Weise²⁾ bei 150° im Einschlußrohr umgesetzt. Nach 20 Tagen: 0.2350 g (1.07 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$, entspr. 1.98 Mol $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Mol Na}_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$ (theoret. 2.00 Mole $\text{Cr}(\text{CO})_6$).

Umsetzung mit $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{J}$: Mit einer konzentrierten wäßr. Lösung von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{J}$ wird aus einer gesättigten Lösung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$ dunkelgrünes, kristallisiertes $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$ gefällt, das mit sehr wenig Wasser und viel Äthanol und Äther gewaschen und i. Hochvak. bei 70° getrocknet wird.

$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$ (696.5) Ber. C 37.94 H 3.47 Cr 22.40 N 4.02
Gef. C 38.31 H 3.45 Cr 22.49 N 3.99

B. Darstellung von $\text{Na}_2[\text{Mo}_3(\text{CO})_{14}]$

Die Darstellung erfolgt in der gleichen Weise, wie unter A. beschrieben; die Reaktion ist allerdings wesentlich schneller beendet als bei der analogen Chromverbindung.

$\text{Na}_2[\text{Mo}_3(\text{CO})_{14}]$ (726.0) Ber. C 23.16 Mo 39.65 Na 6.33 Gef. C 23.15 Mo 39.97 Na 6.36

Die Verbindung ist in Wasser, Tetrahydrofuran und Dioxan mit violett-schwarzer Farbe löslich. An der Luft erfolgt alsbaldige Oxydation, wobei sich u. a. auch $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bildet.

⁶⁾ Z. anorg. allg. Chem. **278**, 155 [1955].

FRIEDRICH CRAMER und ROLF WITTMANN

Zur Chemie der energiereichen Phosphate, IX¹⁾

Die Reaktionen von Triestern der Pyrophosphorsäure

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg*)

(Eingegangen am 8. Juli 1960)

Tribenzylpyrophosphat (III, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2$) ist ein Veresterungsreagenz und reagiert mit Alkoholen, Aminen und Säuren ausschließlich in der Weise, daß die Monoesterhälfte des Moleküls übertragen wird, es entstehen also Derivate des *Mono*-benzylphosphats.

Adenosin-di- und -triphosphat werden bekanntlich in enzymatischen Reaktionen zur Übertragung der Phosphorsäure, d. h. zur Phosphorylierung verwendet. Andererseits ist jedoch die Pyrophosphat-Bindung im Adenosin-di- bzw. -triphosphat wie auch im anorganischen Pyrophosphat oder in symmetrisch substituierten Diestern der Pyrophosphorsäure (I) gegenüber nichtenzymatischen Hydrolysereaktionen sehr stabil; erst die geeigneten Enzyme können die Anhydridbindung so aktivieren, daß

*) Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

¹⁾ VIII. Mitteil.: F. CRAMER und M. WINTER, Chem. Ber. **92**, 2761 [1959].