

WALTER STROHMEIER und KLAUS GERLACH

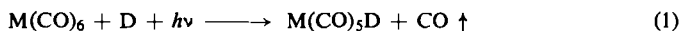
## Zum Reaktionsmechanismus der photochemischen Bildung von Pentacarbonylmetallverbindungen $M(CO)_5D$

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 6. August 1960)

Bei UV-Bestrahlung einer Lösung der Hexacarbonyle  $M(CO)_6$  in Cyclohexan unter Luftausschluß entsteht primär eine angeregte Molekel  $\{M(CO)_6\}^*$ , welche sofort in  $\{M(CO)_5\}$  und CO dissoziiert. In einer Dunkelreaktion rekombiniert  $\{M(CO)_5\}$  mit CO quantitativ zu  $M(CO)_6$ . Bestrahlt man unter Durchleiten von Stickstoff, so wird CO zum Teil ausgetrieben; nach Abbruch der Bestrahlung ist eine kleine, aber endliche Konzentration von instabilem  $\{M(CO)_5\}$  vorhanden, welches sich langsam disproportioniert. — Bei Zusatz eines Donators D wird das intermediär gebildete  $\{M(CO)_5\}$  unter Bildung der isolierbaren Verbindung  $M(CO)_5D$  abgefangen. — Die Quantenausbeute  $\phi$  der photochemischen Reaktion, bezogen auf den totalen Quantenfluß der Strahlungsquelle zur Zeit  $t = 0$ , ergab für  $Cr(CO)_6$ ,  $Mo(CO)_6$  und  $W(CO)_6$  den Wert  $\phi = 0.39 \pm 0.03$ . — Der Einfluß des Donators, der Konzentration von  $M(CO)_6$  und des Lösungsmittels auf die CO-Abspaltung werden diskutiert.

Bestrahlt man die Hexacarbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs, gelöst in einem Donator D oder zweckmäßiger in einem Mischlösungsmittel aus Cyclohexan oder Benzol und dem Donator, mit dem UV-Licht eines Quecksilberhochdruckbrenners, so werden in guter Ausbeute nach (1) die Pentacarbonylmetallverbindungen  $M(CO)_5D$  gebildet. Als Elektronendonatoren D wurden bisher Pyridin (Py),  $\alpha$ -Picolin,  $\gamma$ -Chlor-pyridin, Piperidin (Pip), Triäthylamin ( $N\dot{a}t_3$ ), Anilin, Chinolin, Isochinolin, Benzonitril, Acetonitril und Tetrahydrofuran verwendet<sup>1-6)</sup>. Die laufenden Unter-



suchungen zeigen, daß es sich hierbei um eine generell anwendbare Methode handelt, die Verbindungen  $M(CO)_5D$  darzustellen.

Wir haben daher auch gleichzeitig den Reaktionsmechanismus, welcher dem Schema (1) zugrunde liegt, näher untersucht. Unter variierten Versuchsbedingungen oder bei längerer UV-Bestrahlung werden auch die entsprechenden Di-Verbindungen  $M(CO)_4D_2$  gebildet. Die vorliegende Arbeit soll sich jedoch auf die Diskussion des Reaktionsmechanismus für die Bildung der Mono-Verbindungen  $M(CO)_5D$  beschränken.

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

2) W. STROHMEIER und KL. GERLACH, Chem. Ber. **93**, 2087 [1960].

3) W. STROHMEIER, KL. GERLACH und G. MATTHIAS, Z. Naturforsch. **15b**, 621 [1960].

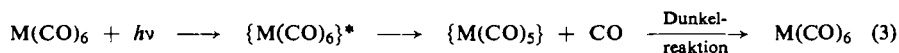
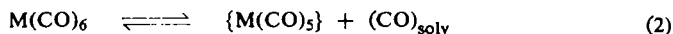
4) W. STROHMEIER, KL. GERLACH und D. VON HOBE, Chem. Ber. **94**, 164 [1961].

5) W. STROHMEIER und KL. GERLACH, Z. Naturforsch. **15b**, 622 [1960].

6) W. STROHMEIER, G. MATTHIAS und D. VON HOBE, Z. Naturforsch. **15b**, 813 [1960].

## A. REAKTIONSMCHANISMUS

Es wäre denkbar, daß die Molekel  $M(CO)_6$  zu einem verschwindend kleinen, aber endlichen Bruchteil bei Raumtemperatur nach Schema (2) zerfallen ist. Diese Möglichkeit kann bei Raumtemperatur im Dunkeln mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da die Hexacarbonyle, gelöst in Benzol, mit  $^{14}C$ -markiertem CO im Dunkeln selbst nach Wochen noch keine Aktivität austauschen. Belichtet man jedoch eine Benzol-Lösung von  $M(CO)_6$ , welche mit  $^{14}CO$  in Kontakt ist, so wird sofort  $^{14}C$ -aktives  $M(CO)_6$  gebildet, wobei die Zahl der ausgetauschten CO-Moleküle den eingestrahlenen Lichtquanten proportional ist<sup>7)</sup>. Es entsteht primär durch die Lichtabsorption nach Schema (3) eine angeregte Molekel  $\{M(CO)_6\}^*$ , welche in  $\{M(CO)_5\}$  und CO zerfällt,



wobei allerdings das gebildete  $\{M(CO)_5\}$  mit dem abgespaltenen CO wieder zum Ausgangsprodukt rekombiniert. Schema (3) erklärt zwanglos den photochemisch induzierten Austausch der Aktivität von gelöstem  $^{14}CO$  und inaktivem  $M(CO)_6$ .

Die in Versuch 1 (s. Versuchsteil) während der Bestrahlung auftretende blaßgelbe Farbe zeigt die kleine, aber endliche Konzentration von  $\{M(CO)_5\}$  an. Am Ende der Bestrahlung liegt wieder das Ausgangsprodukt  $M(CO)_6$  vor. Leitet man jedoch während der Bestrahlung einen  $N_2$ -Strom durch die Lösung (Versuch 2), so wird laufend ein Teil des photochemisch abgespaltenen CO aus der Reaktionslösung entfernt, so daß auch am Ende der Bestrahlung eine endliche Konzentration von  $\{M(CO)_5\}$  vorhanden ist (gelbe Farbe der Lösung). Wie zu erwarten, ist dieses intermediär gebildete  $\{M(CO)_5\}$  instabil und zersetzt sich im Laufe einer Stunde unter Disproportionierung zu  $M(CO)_6$  und Metall (M). Analog liegen die Verhältnisse, wenn Benzol als Lösungsmittel verwendet wird. Die  $\pi$ -Elektronen des schwachen Donators Benzol sind nicht in der Lage, das intermediär gebildete  $\{M(CO)_5\}$  über längere Zeit hinaus zu stabilisieren.

Setzt man jedoch der Cyclohexanolösung von  $M(CO)_6$  einen stärkeren Donator vom Typ „n“, wie z. B. Pyridin, zu (Versuch 3), so wird das intermediär gebildete  $\{M(CO)_5\}$  quantitativ abgefangen, indem sich das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs in das leere Orbital des  $\{M(CO)_5\}$  einlagert und den Komplex  $M(CO)_5D$  bildet, in welchem das Zentralatom wieder eine edelgasähnliche Elektronenkonfiguration hat. Die allgemeine Reaktionsgleichung für die photochemische Darstellung von  $M(CO)_5D$  aus  $M(CO)_6$  und D erfolgt daher nach Schema (4) in mehreren Schritten, wobei die photochemische Primärreaktion die Dissoziation der angeregten Molekel  $M(CO)_6 + h\nu + D \rightarrow \{M(CO)_6\}^* + D \rightarrow \{M(CO)_5\} + CO \uparrow + D \rightarrow M(CO)_5D$  (4)

$\{M(CO)_6\}^*$  ist. Die im Vergleich zu der in der Zeiteinheit abgespaltenen Menge von CO sehr hohe stationäre Konzentration des Donators verhindert, daß die Rekombination von  $\{M(CO)_5\}$  mit CO nach Schema (3) ins Gewicht fällt. Daß die Austreibung des CO durch den  $N_2$ -Strom für die präparative Ausbeute nicht von Bedeutung ist, zeigt ein Vergleich der Versuche 4, 5 und 6.

<sup>7)</sup> W. STROHMEIER und R. MÜLLER, Z. physik. Chem. [Frankfurt], im Druck.

Selbst wenn die Küvette mit einem CO-Strom durchspült wird (Versuch 6), bleibt die Ausbeute an  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Py}$  konstant. Das Durchleiten von  $\text{N}_2$  und somit das Austreiben des CO hat den Vorteil, daß die photochemische Bildung der Verbindung  $\text{M}(\text{CO})_5\text{D}$  während der Bestrahlung laufend durch Titration des CO verfolgt werden kann, da die Menge des abgespaltenen CO direkt proportional dem photochemischen Primärakt ist.

Um wenigstens größenordnungsmäßig einen Überblick zu gewinnen, wie groß die Konzentration an dem intermediären Produkt  $\{\text{M}(\text{CO})_5\}$  werden kann, wenn das CO durch einen  $\text{N}_2$ -Strom laufend entfernt wird und kein Donator zum Abfangen des Produktes vorhanden ist, wurde Versuch 7 durchgeführt. Tab. 1 (S. 406) zeigt, daß die Konzentration von  $\{\text{M}(\text{CO})_5\}$  am Ende der Bestrahlung mit  $c = 0.0025 \text{ mMol}$  wesentlich geringer ist, als aus der Menge des abgespaltenen CO zu erwarten wäre ( $0.071 \text{ mMol}$ ). Der größte Teil des intermediären Produktes disproportioniert sich zu  $\text{M}(\text{CO})_6$  und Metall, welches sich bei längerer Versuchsdauer am Küvettenfenster als Metallspiegel abscheidet. Tab. 1 zeigt zwar, daß unter vergleichbaren Bedingungen die CO-Abspaltung in Benzol wesentlich schneller verläuft (5 Min. gegenüber 32 Min.), daß aber die  $\pi$ -Elektronen des Benzols nicht in der Lage sind, das intermediäre Produkt  $\{\text{M}(\text{CO})_5\}$  zu stabilisieren, da am Ende der Bestrahlung dessen Konzentration ungefähr so groß ist wie bei Cyclohexan als Lösungsmittel.

#### B. EINFLUSS DES DONATORS AUF DIE CO-ABSPALTUNG

Für die präparative Darstellung der Verbindungen  $\text{M}(\text{CO})_5\text{D}$  ist von Interesse, welcher Zusammenhang zwischen der Ausbeute an  $\text{M}(\text{CO})_5\text{D}$  und dem eingestrahnten Quantenfluß  $\Phi$  ( $\text{mMol } h\nu/\text{Stde.}$ ) besteht und ob dieser Zusammenhang eine Funktion des Donators D ist. Experimentell ist es einfacher, nicht die Ausbeute der Substanz  $\text{M}(\text{CO})_5\text{D}$ , deren analysenreine Isolierung immer mit Verlusten verbunden ist, zu bestimmen, sondern die der Bildung von  $\text{M}(\text{CO})_5\text{D}$  gleiche Abspaltung des Kohlenmonoxyds zu messen. Da bei präparativem Arbeiten wegen des wesentlich höheren Quantenflusses mit dem ungefilterten Licht der Strahlungsquelle gearbeitet wird, wurde die Abspaltung des CO als Funktion des zugesetzten Donators im homogenen Licht<sup>8)</sup> des Brenners aufgenommen. Die experimentellen Daten aus Versuch 8 sind in Abbild. 1 graphisch aufgetragen. Da zu Beginn der Reaktion die im homogenen Licht gemessene Quantenausbeute  $\varphi = 0.4$  ist (siehe Abschnitt C), sollte die CO-Abspaltung proportional der Zeit entlang der Geraden A verlaufen. Für<sup>8)</sup> die Zeit  $t = 5 \text{ Min.}$  ergäbe sich unter den in Versuch 8 angegebenen Bedingungen aus Gl. (5) die Zahl der abgespaltenen mMole CO zu:  $\text{mMol CO} = 0.4 \cdot 11.2 \cdot 5/60 = 0.372$ . Tatsächlich verlaufen die experimentell gemessenen Abspaltungskurven viel flacher, da die gebildete Verbindung  $\text{M}(\text{CO})_5\text{D}$  in dem Maße, in dem sie gebildet wird, einen immer größeren Anteil des eingestrahnten Lichtes absorbiert, so daß die gemessene Abspaltung des CO und somit auch die Quantenausbeute mit der Zeit absinken müssen. Ein Vergleich der Absorptionsspektren von  $\text{M}(\text{CO})_6$  und  $\text{M}(\text{CO})_5\text{D}$  zeigt, daß die Fläche unter der Absorptionskurve von  $\text{M}(\text{CO})_5\text{D}$  größer ist als unter der Kurve von  $\text{M}(\text{CO})_6$ , da die Verbindungen  $\text{M}(\text{CO})_5\text{D}$  bereits im sichtbaren Spektralbereich eine hohe Absorption haben<sup>8)</sup>. Der Einfluß des Donators auf den Verlauf der Abspaltungskurven

<sup>8)</sup> W. STROHMEIER und KL. GERLACH, Z. physik. Chem. [Frankfurt], im Druck.

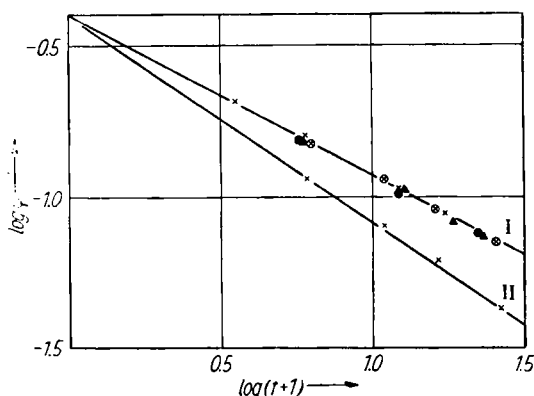


## C. QUANTENAUSBEUTE DER PHOTOCHEMISCHEN REAKTION

Vom Standpunkt der Theorie aus ist es natürlich sinnvoller, die Quantenausbeute photochemischer Reaktionen mit monochromatischem Licht zu bestimmen. Die entsprechenden Versuche werden zur Zeit ausgeführt und demnächst mitgeteilt. Es sei jedoch schon hier bemerkt, daß die photochemische Reaktion nach Schema (4) bei der Wellenlänge  $\lambda = 3660 \text{ \AA}$  mit der Quantenausbeute  $\varphi = 1$  verläuft. Vom Standpunkt der präparativen Möglichkeiten aus, photochemisch Verbindungen  $\text{M}(\text{CO})_5\text{D}$  darzustellen, ist jedoch von Interesse, wie groß die Quantenausbeute, bezogen auf den gesamten Quantenfluß der Strahlungsquelle, ist. Dabei ist von vornherein zu erwarten, daß sie kleiner als Eins sein muß, da z. B.  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  oberhalb von  $\lambda = 3900 \text{ \AA}$  nicht absorbiert, mit dem verwendeten Actinometer aber der Quantenfluß der Strahlungsquelle bis zu  $\lambda \sim 4900 \text{ \AA}$  erfaßt wird. Da, wie schon in Abschnitt B auseinandergesetzt wurde, die gebildete Komponente  $\text{M}(\text{CO})_5\text{D}$  ein Absorptionsspektrum besitzt, welches dasjenige von  $\text{M}(\text{CO})_6$  überdeckt, muß die Quantenausbeute auf die Zeit  $t = 0$  extrapoliert werden. Trägt man  $\varphi$  als Funktion der Bestrahlungsdauer  $t$  auf, so erhält man Kurven, welche sich unter starker Krümmung der Ordinate  $\varphi$  nähern, so daß eine Extrapolation auf  $t = 0$  nicht durchgeführt werden kann. Trägt man jedoch  $\log \varphi$  gegen  $\log(t + 1)$  auf, so erhält man eine Gerade, mit deren Hilfe der Wert von  $\varphi$  zur Zeit  $t = 0$  mit einiger Sicherheit zu extrapolieren ist. In Abbild. 2 sind die entsprechenden Werte eingetragen (Gerade I), wobei  $\varphi$  aus Versuch 8 bzw. aus Abbild. 1

$$\varphi = \frac{(\text{mMol CO, abgespalten zur Zeit } t) \cdot 60}{\Phi \cdot t} \quad (5)$$

nach Gleichung (5) berechnet wurde. Innerhalb der experimentellen Genauigkeit ergibt sich für  $\text{Cr}(\text{CO})_6$   $\log \varphi$  zu  $-0.41 \pm 0.02$  oder  $\varphi = 0.39 \pm 0.02$ .



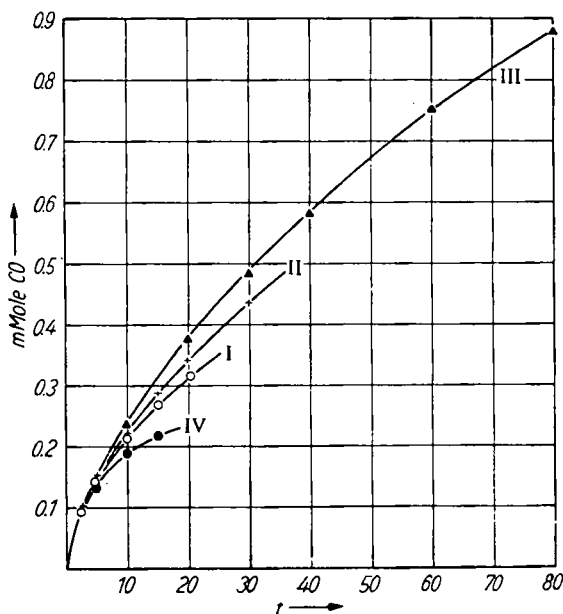
Abbild. 2. Quantenausbeute  $\varphi$  als Funktion der Zeit  $t$ ; I =  $\varphi$  für 0.227 mMol  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , gelöst in 25 ccm Cyclohexan plus 10 mMol Donator: ● Pyridin, × Tetrahydrofuran, ▲ Triäthylamin. ⊗ 0.226 mMol  $\text{W}(\text{CO})_6$  in 25 ccm Tetrahydrofuran; II =  $\varphi$  für 0.226 mMol  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  in 25 ccm Tetrahydrofuran. Eingestrahelter Quantenfluß  $\Phi = 11.2$

Um den Einfluß des Zentralatoms M in  $\text{M}(\text{CO})_6$  auf die Quantenausbeute der photochemischen Darstellung von  $\text{M}(\text{CO})_5\text{D}$  zu finden, wurde auch die CO-Abspal-

tung für die Systeme  $\text{W}(\text{CO})_6$  plus Tetrahydrofuran und  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  plus Tetrahydrofuran untersucht (Versuch 9). Die Ergebnisse der Tab. 2 sind in Abbild. 2 aufgetragen, wobei die Gerade I ( $\circ$ ) die Werte für  $\text{W}(\text{CO})_6$  und die Gerade II die Werte für  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  wiedergeben. Die Extrapolation auf die Zeit  $t = 0$  führt zur Quantenausbeute  $\phi \sim 0.39 \pm 0.03$  in Analogie zu der Quantenausbeute für  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . Das Zentralatom hat somit keinen entscheidenden Einfluß auf die photochemische Reaktion, was auch nicht zu erwarten ist, da die Absorptionsspektren der drei Hexacarbonyle sehr ähnlich sind und die Hexacarbonyle sich nur durch die Masse des Zentralatoms unterscheiden, sonst aber gleiche Struktur haben. Allerdings sind die Quantenausbeuten bei endlichen Zeiten für  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  kleiner als für  $\text{W}(\text{CO})_6$  oder  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . Wir führen diesen Effekt vorläufig auf die Tatsache zurück, daß bei  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  die photochemische Reaktion bevorzugt zur Di-Verbindung führt<sup>2,3,6</sup>), so daß schon bei relativ kurzen Bestrahlungszeiten die CO-Abspaltung nicht mehr als Maß für die Bildung der Mono-Verbindung genommen werden kann.

#### D. LÖSUNGSMITTEL- UND KONZENTRATIONSEINFLÜSSE

Da die Hexacarbonyle nur eine geringe Löslichkeit in Cyclohexan haben, ist es bei präparativen Ansätzen zur Darstellung von  $\text{M}(\text{CO})_5\text{D}$  wesentlich günstiger, in einem Lösungsmittel mit besserer Löslichkeit, wie z.B. Tetrahydrofuran, zu arbeiten, was bei den bisherigen präparativen Arbeiten de facto auch gemacht wurde. Nun ist Tetrahydrofuran selbst ein Donator, welcher die instabile Verbindung  $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$  bildet. Ist jedoch gleichzeitig noch ein starker Donator D vorhanden, so wird aus-



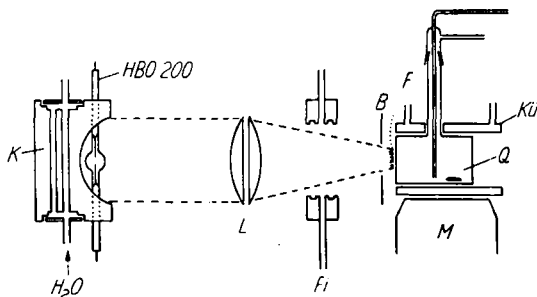
Abbild. 3. Abspaltungskurven von CO für  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in Tetrahydrofuran plus Pyridin (10 mMol). I = 0.227, II = 0.455 und III = 0.91 mMol  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 25 ccm Tetrahydrofuran. IV = 0.227 mMol  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in Cyclohexan plus 10 mMol Pyridin. Eingestrahelter Quantenfluß  $\Phi = 11.2$

schließlich die Verbindung  $\text{M}(\text{CO})_5\text{D}$  gebildet, so daß in fast allen präparativen Ansätzen Tetrahydrofuran als Lösungsmittel verwendet werden kann. Deshalb wurden in Versuch 10 die Abspaltungskurven von CO im System  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  plus Tetrahydrofuran plus Pyridin als Funktion der Konzentration von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  untersucht (Abbild. 3). Sie beziehen sich auf einen Quantenfluß  $\Phi = 11.2 \text{ mMol } h\nu/\text{Stde.}$  und können zur überschlagsmäßigen Berechnung der Bildung von  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{D}$  als Funktion der Zeit und der eingestrahlt Lichtquanten genommen werden. Solange die Konzentration des Hexacarbonyls in der Küvette so groß ist, daß totale Absorption des eingestrahlt Lichtes stattfindet, was bei 50 mg  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 25 ccm Lösungsmittel bei 5 cm Schichtdicke gegeben ist, sollte für kurze Bestrahlungszeiten bei konstantem  $\Phi$  die Zahl der abgespaltenen mMole CO unabhängig von der Einwaage an  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  sein. Dies ist, wie Abbild. 3 zeigt, auch der Fall. Für längere Einstrahlungszeiten nimmt bei kleinen Einwaagen die Zahl der abgespaltenen mMole CO schneller ab als bei größeren Einwaagen, da dann die Bedingung der Totalabsorption nicht mehr gegeben ist. Es können also mit Vorteil photochemische Ansätze in mMol-Mengen ausgeführt werden. Ein Vergleich von Kurve I mit Kurve IV zeigt, daß bei gleicher Einwaage Tetrahydrofuran als Lösungsmittel vorzuziehen ist, da hierin die CO-Abspaltung schneller als in Cyclohexan vonstatten geht.

Wir danken dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Versuchsanordnung zeigt Abbild. 4. Ein Quecksilberhochdruckbrenner (HBO 200 Osram) befand sich ungefähr im Brennpunkt eines verchromten Parabolspiegels von 6 cm



Abbild. 4. Optische Anordnung zur photochemischen Darstellung von  $\text{M}(\text{CO})_5\text{D}$

Durchmesser, welcher aus einem Kupferblock K herausgedreht war. Die Oberfläche wurde nachträglich galvanisch hochglanz-verchromt. Wegen der starken Wärmeentwicklung war der hintere Teil des Kupferblockes mit vertikalen Bohrungen versehen, durch welche Leitungswasser zur Kühlung floß, so daß der gesamte Block einschließlich Spiegel auf Raumtemperatur gehalten werden konnte. Durch 2 justierbare plankonvexe Quarzlinsen L von 6 cm Durchmesser und 10 cm Brennweite wurde die Strahlung auf einen Brennfleck F von ungefähr 1 cm Durchmesser gebündelt. Direkt hinter dem Brennfleck befand sich die Quarzküvette Q (Länge: 50 mm, Durchmesser: 30 mm) und vor dem Brennfleck eine Blende B von 2 cm Öffnung. Die Küvette war von einem geschlitzten Kühlmantel Kü umgeben. Mit dem Ma-

gnetrührer M konnte die Reaktionslösung in der Küvette durchgerührt werden. Zwischen Linsen und Blende war eine luftgekühlte Filterhalterung Fi zur Aufnahme der Absorptionsfilter angebracht. Die gesamte Anordnung befand sich auf einer optischen Bank. Beim Arbeiten mit homogenem Licht waren in der Filterhalterung nur 2 Wärmefilter (KG 1; Dicke: 2 mm, Ø : 50 mm, Schott & Gen). Als Quantenfluß ergab sich bei dieser Anordnung je nach Brenner ein Wert von 40–50 mMol  $h\nu$ /Stunde. Der Quantenfluß wurde mit einem Uranyloxalat-Actinometer gemessen, wobei die mittlere Quantenausbeute  $\bar{\varphi}$  für die Wellenlängen  $\lambda = 2000\text{--}4500\text{ \AA}$  zu  $\bar{\varphi} = 0.49$  genommen wurde<sup>9)</sup>, da der Schwerpunkt der spektralen Verteilung bei dem verwendeten Brenner bei  $\lambda = 3660$  und  $4005\text{ \AA}$  lag. Die Actinometerlösung war 0.01 molar an Uranyloxalat und 0.045 molar an Oxalsäure.

Die Bestimmung des mit dem  $N_2$ -Strom aus der Reaktionsküvette ausgetriebenen CO erfolgte in einer Apparatur zur Messung des CO-Gehaltes in Gasen<sup>10)</sup>, wobei das freigemachte Jod titriert wurde. Vor die CO-Bestimmungsapparatur mußte eine Kühlfalle, welche auf  $-30^\circ$  gehalten war, geschaltet werden, um die vom  $N_2$ -Strom mitgeführten Lösungsmitteldämpfe auszufrieren bzw. zu kondensieren, da diese sonst den Blindwert der CO-Apparatur erhöhen.

*Substanzen:* Die verwendeten Substanzen waren „pro analysi“. Die Hexacarbonyl wurden aus heißem Benzol umkristallisiert und dann i. Hochvak. sublimiert. Die Lösungsmittel waren in einer Umlaufapparatur getrocknet worden.

Der Stickstoffstrom hatte eine Strömungsgeschwindigkeit von 50 ccm/Min.;  $\Phi$  = Quantenfluß in mMol  $h\nu$ /Stde.,  $\varphi$  = Quantenausbeute,  $t$  = Zeit in Minuten.

*Versuch 1 (a u. b):* 49.5 mg  $Cr(CO)_6$  (0.225 mMol), gelöst in 25 ccm Cyclohexan (a) oder Benzol (b) wurden in die Küvette gegeben und die Luft vollständig durch einen Strom reinsten Stickstoffes verdrängt. Nach Abstellen des  $N_2$ -Stromes wurde die Lösung mit einem Quantenfluß  $\Phi = 11.2$  15 Min. bestrahlt. Die Lösung färbte sich blaßgelb, die Farbe verschwand jedoch augenblicklich nach dem Abschalten der Lampe. Visuell wurde keine CO-Abspaltung beobachtet.

*Versuch 2 (a u. b):* Versuch 1, a u. b, wurde wiederholt, aber ein  $N_2$ -Strom während der Bestrahlung durch die Küvette geleitet. Die Farbe der Lösung nahm rasch von Blaßgelb nach Gelb zu, und der  $N_2$ -Strom enthielt CO. Nach 15 Min. wurde die Bestrahlung beendet, die Farbe blieb aber noch ungefähr 45 Min. in Cyclohexan und 60 Min. in Benzol bestehen. Nach dieser Zeit waren Flocken in der Lösung zu bemerken.

*Versuch 3:* Versuch 2a wurde wiederholt, der Lösung wurden aber 10 mMol Pyridin zugesetzt. Es entstand eine tiefgelbe Lösung, welche nach Abbruch der Bestrahlung auch noch nach Tagen die gleiche Farbtintensität hatte. Aus der Lösung konnte das gebildete  $Cr(CO)_5Py$  isoliert werden.

*Versuch 4:* 99.7 mg  $Cr(CO)_6$  (0.45 mMol), gelöst in 25 ccm Cyclohexan plus 10 mMol Pyridin, wurden 30 Min. bestrahlt ( $\Phi = 11.2$ ), während ein  $N_2$ -Strom durchgeleitet wurde. Die Reaktionslösung wurde auf  $Cr(CO)_5Py$ <sup>1)</sup> aufgearbeitet. Ausb. 45.1 mg.

*Versuch 5:* Analog Versuch 4, es wurde aber kein  $N_2$ -Strom während der Bestrahlung durch die Küvette geleitet. Ausb. 44 mg.

*Versuch 6:* Analog Versuch 4, es wurde aber ein CO-Strom durch die Küvette geleitet. Ausb. 47 mg.

<sup>9)</sup> W. G. LEIGHTON und G. S. FORBES, J. chem. Soc. [London] **52**, 3139 [1930]; G. S. FORBES und L. J. HEIDT, ebenda **56**, 23 [1934].

<sup>10)</sup> Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 2, Analytische Methoden, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1953, S. 772.



*Versuch 7:*  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , gelöst in Cyclohexan bzw. in Benzol, wurde unter Durchleiten eines  $\text{N}_2$ -Stromes bestrahlt. Am Ende der Bestrahlung wurde 1 ccm Pyridin zugegeben, um das vorhandene  $\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}$  in  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Py}$  überzuführen, und der Inhalt der Küvette in einem Meßkolben mit Cyclohexan auf 50 ccm aufgefüllt. Die Extinktion der gelben Lösung wurde in einer 1-cm-Küvette bei  $\lambda = 4000 \text{ \AA}$  gemessen, um die Konzentration zu bestimmen. Die Daten zeigt Tab. 1.

Tab. 1. Bestimmung der Konzentration von  $\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}$ .  $\Phi = 11.2$

Einwaage $\text{Cr}(\text{CO})_6$	Lösungsmittel	Bestrahlungs- dauer [Min.] $t$	CO abgespalten	Konzentration an $\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}$
0.226 mMol	25 ccm $\text{C}_6\text{H}_{12}$	32	0.071 mMol	0.0025 mMol
0.225 mMol	25 ccm $\text{C}_6\text{H}_{12}$ 10 mMol $\text{C}_6\text{H}_6$	5	0.071 mMol	0.0028 mMol

*Versuch 8:* 50 mg  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (0.227 mMol) wurden in 25 ccm Cyclohexan gelöst und 10 mMol des Donators D zugegeben. Die abgespaltene CO-Menge wurde als Funktion der Bestrahlungszeit bestimmt. % CO abgespalten bezieht sich auf mMole CO abgespalten pro mMol Einwaage an  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (Abbild. 1).  $\Phi$  war 11.2. Die Ergebnisse zeigt Abbild. 1.

*Versuch 9:* Es wurden die Abspaltungskurven von 0.226 mMol  $\text{W}(\text{CO})_6$  bzw.  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , gelöst in 25 ccm Cyclohexan plus 10 mMol Tetrahydrofuran, aufgenommen (Tab. 2).

Tab. 2. CO-Abspaltung für  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und  $\text{W}(\text{CO})_6$ , gelöst in 25 ccm Cyclohexan plus 10 mMol Tetrahydrofuran.  $\Phi = 11.2$

$\text{Mo}(\text{CO})_6$				$\text{W}(\text{CO})_6$			
$t$ [Min.]	mMol CO abgespalten	% CO abgesp.	$\Phi$	$t$ [Min.]	mMol CO abgespalten	% CO abgesp.	$\Phi$
5	0.105	46.7	0.112	5	0.142	62.8	0.152
10	0.149	66.0	0.080	10	0.215	95.1	0.115
15	0.174	77.0	0.062	15	0.265	117	0.095
25	0.196	87.0	0.042	25	0.330	146	0.071

*Versuch 10:* Als Lösungsmittel wurden 25 ccm Tetrahydrofuran verwendet, dem als starker Donator 10 mMol Pyridin zugesetzt waren. Gemessen wurde die CO-Abspaltung als Funktion der Bestrahlungszeit bei einem Quantenfluß von  $\Phi = 11.2$  bei Einwaagen von 0.227, 0.455 und 0.91 mMolen  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . Die experimentellen Daten zeigt Abbild. 3.