

HELMUT BEHRENS und JOHANN VOGL

Zur Kenntnis der Chemie der Metallcarbonyle in flüssigem Ammoniak, XI¹⁾

Über die Carbonylmétallate und Cyanocarbonylmétallate des Molybdäns und Wolframs

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München²⁾

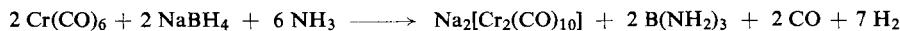
(Eingegangen am 27. März 1963)

$\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$, aus $\text{W}(\text{CO})_6$ und NaBH_4 in flüssigem NH_3 bei 60° darstellbar, disproportioniert mit CO unter Bildung von $\text{W}(\text{CO})_6$ und $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_5]$. Mit wäßrigen Aminen reagiert $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ unter H_2 -Entwicklung zu Wolfram(0)-Verbindungen vom Grundtyp $\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$ bzw. $\text{W}(\text{CO})_4\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{NH}_3$, pyr, etc.). Der gleiche Reaktionsmechanismus liegt auch den Umsetzungen von $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$ und $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ mit wäßrigem NaCN zugrunde, die zur Bildung von $\text{Na}_2[\text{Mo}^0(\text{CO})_4(\text{CN})_2]$, $\text{Na}[\text{W}^0(\text{CO})_5\text{CN}]$ und $\text{Na}_2[\text{W}^0(\text{CO})_4(\text{CN})_2]$ führen. Dagegen entstehen die Tricyanotricarbonylmétallate des Molybdäns und Wolframs ($\text{K}_3[\text{Mo}^0(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$ und $\text{K}_3[\text{W}^0(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$) direkt aus den Hexacarbonylen mit KCN in flüssigem NH_3 bei 120° . Schließlich wird noch die Bildung von $\text{Na}_2[\text{W}_3(\text{CO})_{14}]$ durch Reduktion von $\text{W}(\text{CO})_6$ mit NaBH_4 in siedendem Tetrahydrofuran (THF) beschrieben.

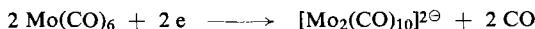
A. Darstellung und Eigenschaften von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ und $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_5]$

In einer früheren Arbeit konnten H. BEHRENS und W. HAAG³⁾ zeigen, daß sich $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bei 60° durch NaBH_4 in flüssigem NH_3 unter CO-Entwicklung zu den Decacarbonyldimetallaten $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ und $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$ reduzieren lassen.

Während die Reaktion des $\text{Cr}(\text{CO})_6$, wie gasanalytische Untersuchungen gezeigt haben, im Sinne der Gleichung



verhältnismäßig übersichtlich verläuft, liegen die Verhältnisse im Falle des $\text{Mo}(\text{CO})_6$ infolge der Bildung höheraggregierter, relativ CO-ärmerer Carbonylmétallate erheblich komplizierter, so daß es bisher nicht möglich war, den Reaktionsablauf exakt zu formulieren. Es konnte lediglich nachgewiesen werden, daß nach etwa 60-tägiger Reaktionszeit sämtliches $\text{Mo}(\text{CO})_6$ gemäß



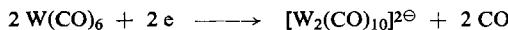
quantitativ unter Entbindung von 1 Mol CO/Mol $\text{Mo}(\text{CO})_6$ zu $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$ reduziert wird. Über die Natur der hierbei entstehenden Borverbindungen lassen sich jedoch keine eindeutigen Aussagen machen.

¹⁾ X. Mitteil.: H. BEHRENS und H. WAKAMATSU, Z. anorg. allg. Chem. **320**, 30 [1963].

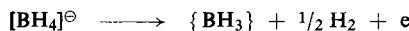
²⁾ Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, Fahrstraße 17.

³⁾ Chem. Ber. **94**, 312 [1961].

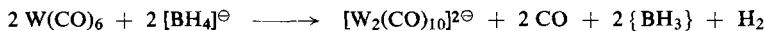
Es war nun von Interesse, auch das Verhalten von $\text{W}(\text{CO})_6$ gegenüber Lösungen von NaBH_4 in flüssigem NH_3 näher zu untersuchen. Bringt man $\text{W}(\text{CO})_6$ und NaBH_4 in äquimolekularen Mengen bei 60° zur Reaktion, so erfolgt auch hier Reduktion zu zweikernigem Carbonylmetallat $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$:



Nach etwa 3 tägiger Reaktionsdauer ist praktisch alles $\text{W}(\text{CO})_6$ zu Decacarbonydwolframat(-I) umgesetzt, das in flüssigem NH_3 mit dunkelgelber Farbe gut löslich ist. Allerdings wird das zu erwartende CO (1 Mol/Mol $\text{W}(\text{CO})_6$) nach dieser Reaktionszeit nur etwa zur Hälfte gasförmig freigesetzt. Das Defizit an CO dürfte – bedingt durch die verhältnismäßig langen Reaktionszeiten – auf die Bildung von Formamid zurückzuführen sein. Die für die Reaktion benötigten Elektronen werden vom $[\text{BH}_4]^\ominus$ -Ion gemäß



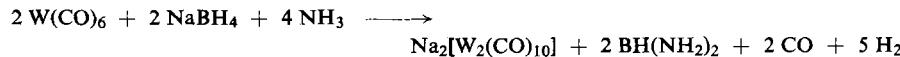
geliefert, so daß die Überführung von $\text{W}(\text{CO})_6$ in $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ durch folgende Gleichung dargestellt werden kann:



Die Versuche zeigen, daß nach 3 tägiger Reaktionszeit bereits 1.7 Mole $\text{H}_2/\text{Mol W}(\text{CO})_6$, nach 10 Tagen etwa 2 Mole $\text{H}_2/\text{Mol W}(\text{CO})_6$ und nach 6 Wochen 2.4 Mole $\text{H}_2/\text{Mol W}(\text{CO})_6$ auftreten. Im Gegensatz zur Reaktion des $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit NaBH_4 in flüssigem NH_3 konnte in diesem Falle die H_2 -Menge von 3.5 Molen $\text{H}_2/\text{Mol W}(\text{CO})_6$ jedoch bei keinem Versuch erreicht werden. Dies spricht dafür, daß sich die BH_3 -Gruppe mit flüssigem NH_3 nicht bis zum $\text{B}(\text{NH}_2)_3$ umsetzt, sondern daß die Reaktion vermutlich auf der Zwischenstufe der Verbindung $\text{BH}(\text{NH}_2)_2$ stehenbleibt:



Auf Grund der durchgeführten Gasanalysen läßt sich die Reduktion des $\text{W}(\text{CO})_6$ mit NaBH_4 nach etwa 6 Wochen daher am besten durch die Gleichung



formulieren, wonach 2.5 Mole $\text{H}_2/\text{Mol W}(\text{CO})_6$ entstehen. Die unterschiedlichen H_2 -Mengen bei der Reduktion von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ sind zweifelsohne auf die pH-Abhängigkeit der Umsetzung von $\{\text{BH}_3\}$ mit flüssigem NH_3 zurückzuführen. Dies steht auch in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß NaBH_4 von flüssigem NH_3 ohne H_2 -Entwicklung gelöst, dagegen von Ammonosäuren (z. B. NH_4Cl in flüss. NH_3) unter Bildung von H_2 zersetzt wird.

Es ist zweckmäßig, die Reaktion von $\text{W}(\text{CO})_6$ mit NaBH_4 über längere Zeiträume ablaufen zu lassen, da in dem Maße, wie sich die BH_3 -Gruppe zu in flüssigem NH_3 schwerlöslichem $\text{BH}(\text{NH}_2)_2$ umsetzt, auch die Abtrennung des $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ erleichtert wird, das in diesem Medium gut löslich ist.

Die Eigenschaften des $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ gleichen weitestgehend denjenigen der analogen Chrom- und Molybdänverbindungen; die Verbindung ist in Wasser, Äthanol,

THF und Aceton ohne Zersetzung gut löslich. In wässriger Lösung erfolgt Hydrolyse gemäß:

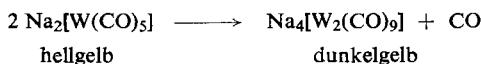


Versetzt man nämlich eine wässrige Lösung von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ mit einer solchen von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{J}$, so wird größtenteils die hellgelbe Hydrogenverbindung $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{W}_2(\text{CO})_{10}\text{H}]$ neben geringen Anteilen von orangegelbem $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ ausgefällt. Da diese im Gegensatz zur ersteren in Äther leicht löslich ist, gelingt die Trennung dieser beiden Verbindungen ohne Schwierigkeiten.

Bei der Umsetzung mit CO bei 120° disproportioniert sich $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$, wie die entsprechenden Chrom- und Molybdänverbindungen:



Eine quantitative Bestimmung des gebildeten $\text{W}(\text{CO})_6$ ergibt, daß nach Beendigung der Reaktion je 50 % des Gesamtwolframs als $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_5]$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ vorliegen. Diese Reaktion gestattet es, analysesreines $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_5]$ darzustellen, was auf anderen Wegen, z. B. durch unmittelbare Reduktion von $\text{W}(\text{CO})_6$ mit Alkalimetallen in flüssigem NH_3 nur schwer möglich ist. Hierbei geht man zweckmäßig so vor, daß man die bei der Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ erhaltenen Reaktionsprodukte ($\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_5]$ und geringe Anteile von Zersetzungprodukten) mit THF aufnimmt und nach dem Abfiltrieren so viel Petroläther zusetzt, bis das $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_5]$ quantitativ ausfällt. Hierbei bleibt das Hexacarbonyl vollständig in Lösung. Eine Abtrennung des $\text{W}(\text{CO})_6$ durch Sublimation ist problematisch, da das Carbonylwolframat thermisch äußerst empfindlich ist und oberhalb 70° bereits CO abgibt. Steigert man die Temperatur auf $90-110^\circ$, so läßt sich die Abgabe von ziemlich genau $1/2$ Mol CO/Mol $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_5]$ nachweisen. Dies spricht dafür, daß in dem genannten Temperaturbereich eine Kondensation im Sinne der Gleichung



stattfindet. Die dunkelgelbe Verbindung, die in THF und flüssigem NH_3 ebenfalls gut löslich ist, zeigt in ihrem IR-Spektrum eine Verschiebung der CO-Banden in das längerwellige Gebiet, was durchaus in Übereinstimmung mit der oben formulierten Gleichung steht. Allerdings waren die sonstigen analytischen Daten nicht immer ganz reproduzierbar, so daß die Existenz eines Enneacarbonyldiwolframats bisher noch nicht gesichert ist. Bei dieser Verbindung, die isoelektronisch mit dem Dieisenenneacarbonyl $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und dem kürzlich von W. HIEBER und Mitarbb.⁴⁾ beschriebenen $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_9]$ ist, würde es sich um das Alkalisalz eines Carbonylwasserstoffs der Zusammensetzung $\text{H}_4[\text{W}_2(\text{CO})_9]$ handeln, das sich von dem ebenfalls noch unbekannten zweikernigen $\text{W}_2(\text{CO})_{11}$ ableitet.

Das hellgelbe $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_5]$ ist außer in flüssigem NH_3 und THF auch in Aceton, Äthanol und Dioxan gut löslich. Beim Versetzen seiner wässrigen Lösung mit

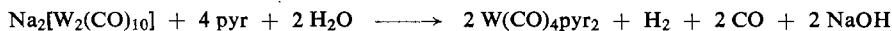
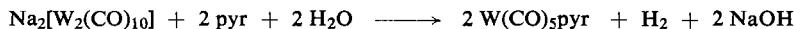
⁴⁾ W. HIEBER, W. BECK und G. ZEITLER, Angew. Chem. 73, 364 [1961].

$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{J}$ fällt hellgelbes $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{H}]$ aus, womit nachgewiesen werden konnte, daß zunächst Hydrolyse gemäß



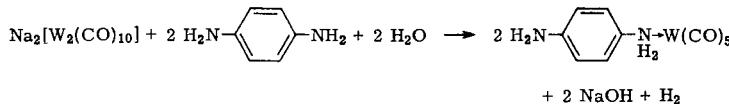
erfolgt. Bei längerer Einwirkung von H_2O wird $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_5]$ unter H_2 -Abgabe schließlich zu $\text{Na}[\text{W}_2(\text{CO})_{10}\text{H}]$ oxydiert.

Zur Ermittlung der Oxydationszahl des Wolframs im zweikernigen Carbonylwolframat setzt man die Verbindung am besten bei Raumtemperatur mit wäßrigem Pyridin um. Hierbei entsteht nach den Gleichungen



neben wenig hellgelbem $\text{W}(\text{CO})_5\text{pyr}$ im wesentlichen gelbbraunes $\text{W}(\text{CO})_4\text{pyr}_2$, das bereits von W. HIEBER und E. ROMBERG⁵⁾ durch Einwirkung von Pyridin auf $\text{W}(\text{CO})_6$ im Einschlußrohr dargestellt werden konnte. Hierbei wird 1 Mol H_2 /Mol $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ entwickelt, was dem Übergang von $\text{W}^{-\text{I}}$ zu W^0 entspricht.

Bringt man $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ mit einer wäßrigen Lösung von *p*-Phenyldiamin im Molverhältnis 1:1 zur Reaktion, so erhält man gemäß



gelbes $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{H}_2}{\underset{\text{H}_2}{\text{N}}} \text{W}(\text{CO})_5$, wobei wiederum 1 Mol H_2 /Mol $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ entsteht⁶⁾.

Läßt man $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ in analoger Weise mit wäßrigem NH_3 2 Tage lang bei 20° reagieren, so erhält man gelbes $\text{W}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ neben dunkelgelbem $\text{W}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$. Die Trennung der beiden Verbindungen erfolgt zweckmäßig mit Aceton, in dem die Pentacarbonylverbindung leicht löslich ist.

$\text{W}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ entsteht im übrigen auch bei der Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ mit wäßriger Natriumazidlösung bei 20°. Diese Reaktion beruht darauf, daß das N_3^\ominus -Ion durch $[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]^{2\ominus}$ zu NH_3 reduziert wird, wobei Oxydation von $\text{W}^{-\text{I}}$ zu W^0 erfolgt.

Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$ mit wäßrigen Aminen

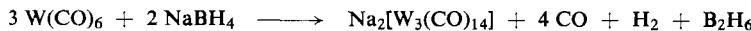
In Fortführung der bereits früher untersuchten Reaktion von $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$ mit wäßrigem *p*-Phenyldiamin³⁾, die zu $(\text{CO})_5\text{Mo} \leftarrow \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \overset{\text{H}_2}{\underset{\text{H}_2}{\text{N}}} \text{Mo}(\text{CO})_5$ führt, wurden auch die analogen Umsetzungen mit wäßrigem Pyridin und NH_3 durchgeführt, die bisher noch nicht beschrieben sind. Hierbei erhält man im Falle des Pyridins bei Raumtemperatur keine Pentacarbonylverbindung $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{pyr}$, sondern ausschließlich die Tetracarbonylverbindung $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{pyr}_2$. Dagegen konnte bei der Reaktion mit wäßrigem NH_3 die Bildung von $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ und $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ nebeneinander nachgewiesen werden.

⁵⁾ Z. anorg. allg. Chem. **221**, 349 [1935].

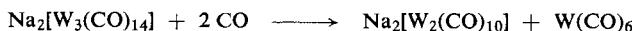
⁶⁾ An diesen Untersuchungen war auch W. HAAG beteiligt.

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

Im Anschluß an die Arbeiten von H. BEHRENS und W. HAAG⁷⁾, nach denen sich die dreikernigen Carbonylmetallate des Chroms und Molybdäns ($\text{Na}_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$ und $\text{Na}_2[\text{Mo}_3(\text{CO})_{14}]$) durch Reduktion von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit NaBH_4 in siedendem THF darstellen lassen, wurde versucht, auch die analoge Wolframverbindung auf dem gleichen Wege zu gewinnen:

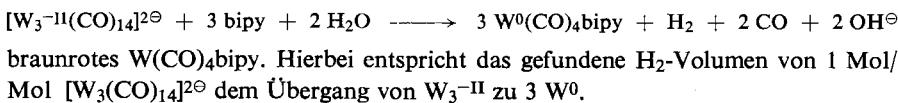


Entscheidend ist hierbei, daß das freiwerdende CO aus dem Reaktionssystem entfernt wird, damit es sich nicht mit $\text{Na}_2[\text{W}_3(\text{CO})_{14}]$ zu niederaggregierteren Carbonylmetallaten umsetzt:



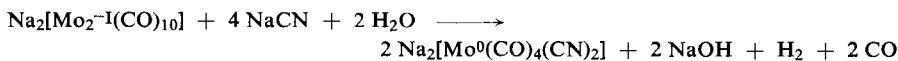
Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus THF/Petroläther wird $\text{Na}_2[\text{W}_3(\text{CO})_{14}]$ als schwarzglänzende, schön kristallisierte Verbindung erhalten, die in Wasser, Äthanol und THF mit tiefrotbrauner Farbe löslich ist. Mit wäßriger $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{J}$ -Lösung läßt sich das $[\text{W}_3(\text{CO})_{14}]^{2-}$ -Anion als $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{W}_3(\text{CO})_{14}]$ ausfällen.

Bei der Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{W}_3(\text{CO})_{14}]$ mit einer wäßrig/alkoholischen Lösung von Bipyridyl-(2,2') entsteht gemäß



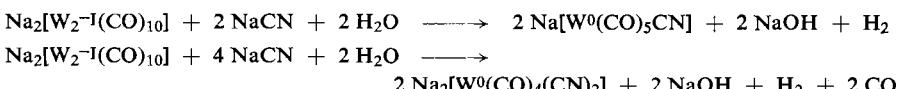
C. Darstellung der Cyanocarbonylmetallate des Molybdäns und Wolframs

Die zweikernigen Carbonylmetallate des Molybdäns und Wolframs eignen sich hervorragend zur Darstellung von Cyanocarbonylmetallaten(0). Läßt man nämlich $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$ und NaCN (Molverhältnis 1:4) im wäßrigen Medium bei 80° reagieren, so entsteht eine farblose Lösung, aus der sich nach Entfernen des überschüssigen Alkalicyanids $\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CN})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gewinnen läßt. Nach



entsteht hierbei, entsprechend der Oxydation von $\text{Mo}^{-\text{I}}$ zu Mo^0 , die geforderte H_2 -Menge von 1 Mol/Mol $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$. Im Gegensatz zum Chrom läßt sich allerdings die Pentacarbonylverbindung $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{CN}]$ auch bei veränderten Reaktionsbedingungen (Temperatur, Verhältnis $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]:\text{NaCN}$) auf diesem Wege nicht erhalten.

Sie läßt sich hingegen vom *Wolfram* gewinnen, wenn man $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ mit NaCN im Molverhältnis 1:2, wiederum im wäßrigen Medium, bei 60° 12 Stunden lang zur Reaktion bringt. Hierbei bildet sich fast zum gleichen Anteil auch die Tetra-carbonylverbindung $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]$, d. h., es spielen sich unter den genannten Bedingungen die beiden folgenden Reaktionen *nebeneinander* ab:

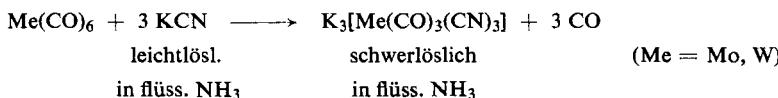


⁷⁾ Chem. Ber. 94, 320 [1961].

Auch hier wird entsprechend der Oxydationsstufe des Wolframs im $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ das postulierte H_2 -Volumen in beiden Fällen quantitativ freigesetzt. Die Pentacarbonylverbindung, die mit 1 Mol Wasser kristallisiert, ist ätherlöslich und kann deshalb vom ätherunlöslichen $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]$ leicht abgetrennt werden.

Führt man die Umsetzung des zweikernigen Carbonylwolframats mit Alkali-cyanid bei 60° und etwa 12stündiger Reaktionsdauer im Molverhältnis 1:4 durch, so wird kaum noch $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_5\text{CN}]$, sondern fast ausschließlich wasserfreies $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]$ gebildet. Auch hier wird die der Oxydation von W^{-I} zu W^0 entsprechende H_2 -Menge quantitativ gefunden.

Von besonderem Interesse ist nun die Frage, ob es möglich ist, Cyanocarbonylmetallate(0) von Metallen der 6. Gruppe auch durch *unmittelbare Umsetzung der Hexacarbonyle* mit Lösungen von KCN in Wasser oder flüssigem NH_3 zu erhalten. Während in Wasser auch bei 120° noch keinerlei Reaktion festzustellen ist, setzen sich $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ mit Lösungen von KCN in flüssigem NH_3 bei 120° (kurz unterhalb der kritischen Temperatur des NH_3) unter CO-Abgabe zu Cyanocarbonylmetallaten um. Nach der Gleichung



entstehen in quantitativen Reaktionen, unter Entbindung von 3 Molen CO/Mol Hexacarbonyl, die in flüssigem NH_3 schwerlöslichen Tricyanotricarbonylverbindungen der Zusammensetzung $\text{K}_3[\text{Me}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$, die nach dem Auswaschen mit flüssigem NH_3 analysenrein anfallen.

Die beschriebenen Cyanocarbonylverbindungen der analytischen Zusammensetzung $\text{Na}[\text{Me}(\text{CO})_5\text{CN}]$, $\text{Na}_2[\text{Me}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]$ und $\text{K}_3[\text{Me}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$ sind farblos bis weißgrau; sie leiten sich von den Hexacarbonylen durch Ersatz von ein, zwei oder drei CO-Molekülen durch CN^- -Gruppen ab und sind daher diamagnetisch. Die Penta- und Tetracarbonylverbindungen erweisen sich als lufempfindlich, während die Tricarbonylverbindungen im trockenen Zustand an der Luft beständig sind. In der Reihe $\text{Na}[\text{Me}(\text{CO})_5\text{CN}]$, $\text{Na}_2[\text{Me}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]$ und $\text{K}_3[\text{Me}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$ nimmt somit die Luftbeständigkeit deutlich zu.

Sämtliche Penta- und Tetracarbonylmetallate sind in Wasser, flüssigem NH_3 , Methanol und THF leicht löslich, während sich die Tricyanotricarbonylmetallate nur in Wasser gut lösen; auf die Ätherlöslichkeit des $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_5\text{CN}]$ wurde bereits hingewiesen. In den Verbindungen $\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CN})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_5\text{CN}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ läßt sich das Kristallwasser ohne Zersetzung nicht entfernen.

Das IR-Spektrum des $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]$ zeigt zwei CN^- -Valenzfrequenzen sowie zwei sehr intensive CO-Absorptionsbanden bei 1878 und 1737/cm und eine Schulter bei 1935/cm. Dies läßt darauf schließen, daß sich die beiden CN^- -Gruppen in *cis*-Stellung befinden. Bei der *trans*-Form (Punktgruppe D_{4h}) wäre nämlich nur eine IR-aktive μ -CO- und μ -CN-Bande zu erwarten. Die sehr langwelligen CO-Absorptionen sind charakteristisch für anionisch gebundenes CO.

Die Tricyanotricarbonylmallate des Molybdäns und Wolframs weisen die CN^{\ominus} -Frequenzen bei 2095/cm auf. Die CO-Absorptionen liegen bei 1900 (s) und 1754/cm (ss). Das Intensitätsverhältnis der beiden CO-Banden weist darauf hin, daß es sich um eine A_1 - und E-Schwingung handelt. Deshalb liegt hier C_{3v} -Symmetrie vor⁸⁾.

Im Anschluß an die Darstellung der Cyanocarbonylmallate mit ein, zwei und drei CN^{\ominus} -Gruppen ist schließlich noch die Frage von Interesse, ob die Substitution von CO durch CN^{\ominus} bei den Tricyanotricarbonylmallaten stehenbleibt oder ob es möglich ist, bei Variation der Reaktionsbedingungen noch weiteres CO durch CN^{\ominus} zu ersetzen. Diesbezügliche Versuche haben ergeben, daß die Darstellung von Verbindungen mit mehr als 3 CN^{\ominus} -Gruppen auch in sehr langen Reaktionszeiten und bei extremem Cyanid-Überschuß nicht gelingt.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, sind wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Darstellung und Reaktionen von $Na_2[W_2(CO)_{10}]$ und $Na_2[W(CO)_5]$

$Na_2[W_2(CO)_{10}]$: 1.055 g (3 mMol) $W(CO)_6$ und 0.125 g (3 mMol) 90-proz. $NaBH_4$ werden in flüssigem NH_3 bei 60° in starkwandigen Einschlüßrohren aus Jenaer Glas zur Reaktion gebracht. Nach 6 Wochen werden die Röhre geöffnet und die entstandenen Gasmengen (H_2 und CO) quantitativ bestimmt. Die beim Abdampfen des NH_3 hinterbleibende dunkelbraune Schmiere kristallisiert beim Trocknen i. Hochvak. Schließlich wird mit THF aufgenommen, von schwerlöslichen Borverbindungen abfiltriert und mit trockenem Petroläther wieder ausgefällt. Nach 2maligem Umkristallisieren erhält man gelbes, analysenreines $Na_2[W_2(CO)_{10}]$.

$Na_2[W_2(CO)_{10}]$ (693.9) Ber. Na 6.63 W 52.95 C 17.31 Gef. Na 6.21 W 52.60 C 17.49

Die gasanalytische Untersuchung des Reaktionsverlaufs zeigt nach verschiedenen Zeiten folgende Ergebnisse:

Reaktionszeit	Mole H_2 /Mol $W(CO)_6$	Mole CO/Mol $W(CO)_6$
3 Tage	1.74	0.53
6 Tage	1.99	0.45
10 Tage	2.08	0.31
6 Wochen	2.38	0.27

Umsetzung mit $[N(CH_3)_4]_2$: $Na_2[W_2(CO)_{10}]$ wird mit N_2 -gesätt. Wasser aufgenommen und mit währ. $[N(CH_3)_4]_2$ -Lösung versetzt, wobei ein Gemisch der Verbindungen $[N(CH_3)_4][W_2(CO)_{10}H]$ und $[N(CH_3)_4]_2[W_2(CO)_{10}]$ ausfällt. Man nimmt dieses mit

⁸⁾ Für die Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren danken wir Herrn Dr. W. BECK am hiesigen Institut.

Aceton auf, in welchem beide Komponenten gut löslich sind, und fällt die erstgenannte Verbindung mit Äther aus:

[N(CH ₃) ₄][W ₂ (CO) ₁₀ H] (723.1)	Ber. W 50.87 C 23.28 H 1.81 N 1.94
	Gef. W 50.40 C 23.57 H 2.11 N 1.93

Das Filtrat wird i. Hochvak. eingeengt, der Rückstand mit Aceton aufgenommen und das orangefarbene [N(CH₃)₄]₂[W₂(CO)₁₀] mit Wasser ausgefällt.

[N(CH ₃) ₄] ₂ [W ₂ (CO) ₁₀] (796.9)	Ber. W 46.20 C 27.18 H 3.04 N 3.50
	Gef. W 45.87 C 27.20 H 3.16 N 3.47

Umsetzung mit CO: 0.117 g (0.169 mMol) Na₂[W₂(CO)₁₀] werden 10 Tage lang mit trockenem, sauerstofffreiem CO im Einschlußrohr auf 130° erhitzt. Nach beendeter Umsetzung wird evakuiert, das Gefäß wieder abgeschmolzen und das gebildete W(CO)₆ in einen seitlichen Ansatz sublimiert. Darin kann es direkt ausgewogen werden. Gef. 0.053 g (0.154 mMol) W(CO)₆, entsprech. 0.91 Mol/Mol Na₂[W₂(CO)₁₀] (ber. 1.00 Mol). Das entstandene hellgelbe Na₂[W(CO)₅] wird zur Reinigung aus THF/Petroläther umkristallisiert.

Na₂[W(CO)₅] (370.0) Ber. Na 12.40 W 49.70 C 16.23 Gef. Na 11.72 W 49.90 C 16.83

Umsetzung von Na₂[W(CO)₅] mit währ. [N(CH₃)₄]J: Aus einer währ. Lösung von Na₂[W(CO)₅] fällt bei Zugabe von [N(CH₃)₄]J-Lösung hellgelbes [N(CH₃)₄][W(CO)₅H].

[N(CH ₃) ₄][W(CO) ₅ H] (399.1)	Ber. W 46.10 C 27.02 H 3.28 N 3.55
	Gef. W 46.32 C 26.42 H 3.17 N 3.83

Umsetzung mit währ. Pyridin: 0.165 g (0.24 mMol) Na₂[W₂(CO)₁₀] werden mit 10-proz. währ. Pyridinlösung im Schlenkrohr umgesetzt. Dabei scheiden sich vorwiegend dunkelgelbe Kristalle von W(CO)₄pyr₂ ab, von dem sehr wenig hellgelbes W(CO)₅pyr durch Sublimation i. Hochvak. abgetrennt werden kann. Die gasanalytische Untersuchung ergibt nach 8 Tagen 4.83 ccm H₂ (0.22 mMol), entsprech. 0.92 Mol/Mol Na₂[W₂(CO)₁₀] (ber. 1.00 Mol).

W(CO)spyr (403.0)	Ber. W 45.62 C 29.80 H 1.25 N 3.84
	Gef. W 45.59 C 30.38 H 1.46 N 3.47

W(CO) ₄ pyr ₂ (454.1)	Ber. W 40.49 C 37.03 H 2.22 N 6.17
	Gef. W 40.25 C 37.46 H 2.23 N 6.13

Umsetzung mit währ. p-Phenyldiamin: 0.279 g (0.39 mMol) Na₂[W₂(CO)₁₀] werden in währ. Lösung mit ca. 50 mg (ca. 0.5 mMol) p-Phenyldiamin versetzt. Nach 20 Tagen ergibt die Analyse der entstandenen Gase 7.8 ccm H₂ (0.35 mMol), entsprech. 0.90 Mol/Mol Na₂[W₂(CO)₁₀] (ber. 1.00 Mol). Die hellgelbe Verbindung wird aus Aceton/Wasser umkristallisiert.

(p)-C ₆ H ₄ (NH ₂) ₂ W(CO) ₅ (432.1)	Ber. W 42.56 C 30.57 H 1.87 N 6.49
	Gef. W 42.81 C 31.61 H 2.18 N 6.64

Umsetzung mit währ. Ammoniak: Wie oben werden 0.088 g (0.127 mMol) Na₂[W₂(CO)₁₀] mit 3-proz. NH₃ 2–3 Tage bei 20° zur Reaktion gebracht. Aus dem abfiltrierten Niederschlag kann mit Aceton gelbes W(CO)₅NH₃ herausgelöst und mit Wasser wieder gefällt werden.

W(CO)₅NH₃ (341.0) Ber. C 17.65 H 0.89 N 4.12 Gef. C 17.68 H 0.88 N 3.68

Umsetzung mit währ. NaN₃: Etwa 0.5 g Na₂[W₂(CO)₁₀] werden mit überschüss. NaN₃-Lösung versetzt. Unter H₂-Entwicklung erhält man hellgelbes W(CO)₅NH₃.

W(CO) ₅ NH ₃ (341.0)	Ber. W 54.00 C 17.65 H 0.89 N 4.12
	Gef. W 53.25 C 17.60 H 1.05 N 4.11

Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$ mit währ. Aminen: Bei der Reaktion von 0.444 g (0.86 mMol) $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$ mit 10-proz. währ. Pyridin bildet sich dunkelgelbes $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{pyr}_2$. Die gasanalytische Untersuchung ergibt nach 8 Tagen 15.5 ccm H_2 (0.70 mMol), entsprech. 0.83 Mol/Mol $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$ (ber. 1.00 Mol).

$\text{Mo}(\text{CO})_4\text{pyr}_2$ (366.2)	Ber. Mo 26.20 C 45.92 H 2.75 N 7.65
	Gef. Mo 26.06 C 45.41 H 3.00 N 7.59

In analoger Weise werden 0.537 g (1.04 mMol) $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$ mit währ. NH_3 bei Raumtemperatur umgesetzt. Aus dem Reaktionsprodukt kann mit Aceton gelbes $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ herausgelöst und mit Wasser wieder gefällt werden, während der Rückstand aus analysenreinem $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ besteht. Die Gasanalyse ergibt 18.3 ccm H_2 (0.81 mMol), entsprech. 0.80 Mol/Mol $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$ (ber. 1.00 Mol).

$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ (253.0)	Ber. Mo 37.92 C 23.72 H 1.20 N 5.54
	Gef. Mo 37.70 C 23.03 H 1.26 N 5.16
$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ (231.1)	Ber. Mo 41.52 C 15.59 H 3.93 N 18.17
	Gef. Mo 41.60 C 15.77 H 4.01 N 17.84

B. Darstellung und Reaktionen von $\text{Na}_2[W_3(\text{CO})_{14}]$

In einem Dreihalskolben, versehen mit Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler mit aufgesetztem Hg-Ventil, gibt man in N_2 -Atmosphäre 4.453 g (12.65 mMol) $W(\text{CO})_6$, 0.320 g (8.40 mMol) NaBH_4 und absol. THF. Man erhitzt 3 Tage lang zum Sieden, so daß CO (neben H_2 und Borwasserstoffen) entweichen kann. Aus der entstandenen braunschwarzen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Petroläther $\text{Na}_2[W_3(\text{CO})_{14}]$ in schwarzen, glänzenden Kristallen ab, die durch mehrmaliges Lösen in THF und anschließendes Ausfällen mit Petroläther gereinigt und darauf mehrere Tage bei 90° i. Hochvak. getrocknet werden.

$\text{Na}_2[W_3(\text{CO})_{14}]$ (989.8) Ber. Na 4.65 W 55.64 C 16.97 Gef. Na 5.15 W 55.90 C 16.68

Umsetzung mit $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{J}$: Mit einer währ. Lösung von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{J}$ fällt dunkelbraunes $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[W_3(\text{CO})_{14}]$, das nach Abfiltrieren mit wenig Wasser und viel Äthanol gewaschen wird.

$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[W_3(\text{CO})_{14}]$ (1116.2) Ber. W 49.44 H 2.17 N 2.51 Gef. W 49.80 H 2.51 N 2.31

Umsetzung mit Bipyridyl-(2,2'): 0.701 g (0.71 mMol) $\text{Na}_2[W_3(\text{CO})_{14}]$ werden mit 0.334 g (2.14 mMol) Bipyridyl-(2,2') in währ./alkohol. Lösung versetzt. Nach einiger Zeit fällt dunkelrotes $W(\text{CO})_4\text{bipy}$ aus. Die Reaktion kann durch Erwärmen auf 50° erheblich beschleunigt werden. Nach 14 Tagen ergibt die Gasanalyse 16.4 ccm H_2 (0.74 mMol), entsprech. 1.04 Mol/Mol $\text{Na}_2[W_3(\text{CO})_{14}]$ (ber. 1.00 Mol).

$W(\text{CO})_4\text{bipy}$ (452.2) Ber. W 40.68 H 1.78 N 6.20 Gef. W 40.38 H 1.62 N 5.97

C. Darstellung der Cyanocarbonylmallate des Molybdäns und Wolframs

a) Aus $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$ bzw. $\text{Na}_2[W_2(\text{CO})_{10}]$ mit währ. NaCN : Zur Darstellung von $\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden 0.470 g (0.91 mMol) $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$ und 0.182 g (3.72 mMol) NaCN (Molverhältnis 1:4) 12 Stdn. lang bei 80° zur Reaktion gebracht. Um überschüss. NaCN zu entfernen, wird die entstandene farblose Lösung mit festem NaHCO_3 versetzt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit absol. Äthanol aufgenommen, vom schwerlöslichen NaHCO_3 abfiltriert und das farblose $\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Zugabe von Petroläther ausgefällt. Die Gasanalyse ergibt 17.9 ccm H_2 (0.77 mMol), entsprech. 0.86 Mol/Mol $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$ (ber. 1.00 Mol).

$\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (342.0) Ber. Na 13.45 Mo 28.05 C 21.10 H 1.17 N 8.22
Gef. Na 13.15 Mo 27.80 C 21.05 H 1.17 N 8.66

Darstellung von Na[W(CO)₅CN]·H₂O: 0.842 g (1.12 mMol) Na₂[W₂(CO)₁₀] und 0.120 g (2.42 mMol) NaCN werden in 20 ccm Wasser im Einschlußrohr 12 Stdn. bei 60° zur Reaktion gebracht. Das überschüss. Cyanid wird aus der farblosen Lösung durch Zugabe von NaHCO₃ als HCN i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird 5 mal mit je 10 ccm Äthanol extrahiert und dadurch vom NaHCO₃ getrennt. Das Filtrat wird abermals zur Trockne eingedampft und dann mit absol. Äther ausgezogen, wobei mitgebildetes Na₂[W(CO)₄(CN)₂] zurückbleibt. Anschließend engt man die Ätherlösung i. Vak. ein und gibt vorsichtig Petroläther zu, bis sich ein Niederschlag von Na[W(CO)₅CN]·H₂O bildet. Beim Abkühlen auf -40° scheiden sich weitere Kristalle der Verbindung ab, die nochmals aus Äther/Petroläther umgelöst werden. Nach mehrstdg. Trocknen bei 40° erhält man analysenreines, grauweißes Na[W(CO)₅CN]·H₂O. Gasanalyse: 27.6 ccm H₂ (1.23 mMol), entsprech. 1.02 Mole/Mol Na₂[W₂(CO)₁₀] (ber. 1.00 Mol).

Na[W(CO) ₅ CN]·H ₂ O (391.0)	Ber. Na 5.88 W 47.04 C 18.44 H 0.52 N 3.58
	Gef. Na 5.70 W 47.45 C 18.61 H 0.59 N 3.88

Darstellung von Na₂[W(CO)₄(CN)₂]: In gleicher Weise wie bei der analogen Molybdänverbindung entsteht bei der Reaktion von 1.076 g (1.55 mMol) Na₂[W₂(CO)₁₀] mit 0.390 g (6.20 mMol) NaCN farbloses, kristallisiertes Na₂[W(CO)₄(CN)₂]. Bei der Umsetzung werden 33.0 ccm H₂ (1.47 mMol), entsprech. 0.95 Mole/Mol Na₂[W₂(CO)₁₀] (ber. 1.00 Mol), frei.

Na ₂ [W(CO) ₄ (CN) ₂] (394.0)	Ber. Na 11.70 W 46.67 C 18.33 N 7.12
	Gef. Na 11.45 W 46.30 C 18.29 N 7.08

b) K₃[Mo(CO)₃(CN)₃] und K₃[W(CO)₃(CN)₃] aus Mo(CO)₆ und W(CO)₆ in flüssigem Ammoniak: Setzt man Mo(CO)₆ bzw. W(CO)₆ bei 120° mit überschüss. KCN in flüssigem NH₃ um, so bilden sich in glatter Reaktion, unter Entbindung von 3 Molen CO/Mol Hexacarbonyl, die entsprech. Tricyanotricarbonylmellattate. Die Umsetzungen werden in Einschlußrohren in Handautoklavnen mit flüssigem NH₃ zur Erzeugung von Gegendruck durchgeführt.

Zur Darstellung von K₃[Mo(CO)₃(CN)₃] werden 0.359 g (1.36 mMol) Mo(CO)₆ mit überschüss. KCN in flüssigem NH₃ zur Reaktion gebracht, wobei sich die farblose Verbindung nach 2–3 Tagen bereits teilweise abscheidet. Nach der Gasanalyse lässt man das NH₃ abdampfen und wäscht den Rückstand auf einer Fritte 3 mal mit flüssigem NH₃ zur Entfernung des leichtlöslichen KCN. Die Gasanalyse ergibt 85.4 ccm CO (3.85 mMol), entsprech. 2.83 Mole/Mol Mo(CO)₆ (ber. 3.00 Mole).

K ₃ [Mo(CO) ₃ (CN) ₃] (375.3)	Ber. K 31.28 Mo 25.58 C 19.20 N 11.20
	Gef. K 31.10 Mo 25.25 C 19.07 N 10.93

$$\text{Die Verbindung ist diamagnetisch: } \chi_{\text{Mol}}^{293^\circ\text{K}} = -85 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1},$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{195^\circ\text{K}} = -68 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}, \quad \chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = -131 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}.$$

In der gleichen Weise werden 0.770 g (2.19 mMol) W(CO)₆ mit KCN in flüssigem NH₃ umgesetzt. Nach mehrmaligem Auswaschen mit flüssigem NH₃ und Trocknen hinterbleibt auf der Fritte farbloses K₃[W(CO)₃(CN)₃]. Gasanalyse: 145.0 ccm CO (6.50 mMol), entsprech. 2.98 Mole/Mol W(CO)₆ (ber. 3.00 Mole).

K ₃ [W(CO) ₃ (CN) ₃] (463.3)	Ber. K 25.32 W 39.70 C 15.54 N 9.10
	Gef. K 25.20 W 39.41 C 15.27 N 9.37

$$\text{Die jeweiligen Molsuszeptibilitäten betragen: } \chi_{\text{Mol}}^{294^\circ\text{K}} = -168 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1},$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{195^\circ\text{K}} = -150 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}, \quad \chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = -174 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}.$$