Zur Elektrochemie von Metall(O)-Verbindungen, V [1] Reaktionen von Diazadien-Metall(VIb)-carbonylkationen und -anionen

Electrochemistry of Metal(O) Compounds, V [1]

Reactions of Diazadiene Metal(VIb) Carbonyl Cations and Anions

Heindirk tom Dieck* und Ewald Kühl

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Herrn Prof. Dr. Reinhard Nast zum 70. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **37b**, 324–331 (1982); eingegangen am 27. Oktober 1981

Cyclic Voltammetry, Diazadiene Chromium, Molybdenum and Tungsten Carbonyls,
Oxidation States +I and –I

Carbonyl complexes of chromium, molybdenum and tungsten of the type $\text{DAD M}(\text{CO})_4$ with $\text{DAD} = \text{diazadiene}$ ($\text{R}-\text{N}=\text{CR}'-\text{CR}'=\text{NR}$) are shown by cyclic voltammetry to undergo electron transfer reactions to $[\text{DAD M}(\text{CO})_4]^+$ and $[\text{DAD M}(\text{CO})_4]^-$. The rate of subsequent chemical reactions with nucleophiles or by loss of ligands depend on the solvent, the metal and the ligands' electronic and steric properties. Chromium(+I) is more readily stabilized than Mo(+I) or W(+I) while the opposite is true for the stability of the anions formed. The dimerisation of a low-coordinate species $\text{DAD Mo}(\text{CO})_3$ from the reduction of $\text{DAD Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})$ is detected electrochemically. The stabilization of oxidation states +I and –I is briefly discussed in view of the DAD ligand properties.

Einleitung

Substitutionsreaktionen an Metallcarbonylen der VI. Nebengruppe folgen im allgemeinen einem $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus, wobei die Aktivierungsenthalpien in der Reihe der Hexacarbonyle $\text{Cr}(\text{CO})_6 < \text{W}(\text{CO})_6 < \text{Mo}(\text{CO})_6$ zunehmen [2]. Die Substitution von Derivaten $\text{M}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$ erfolgt mit Donorliganden in der Regel stereospezifisch [3] und führt zu *cis*- bzw. *fac*-Isomeren, allerdings können intramolekulare Umlagerungen, wie wir sie für $\text{L}_2\text{M}(\text{CO})_4$ nachgewiesen haben, dies verschleiern [4]. Die Aktivierungsbarrieren für die CO-Substitution liegen in $\text{LM}(\text{CO})_5$ und $\text{L}_2\text{M}(\text{CO})_4$ wegen verstärkter Rückbindung auf die CO-Gruppen im allgemeinen eher höher als in $\text{M}(\text{CO})_6$. Wir haben am Beispiel der Komplexe $\text{DAD M}(\text{CO})_4$ ($\text{DAD} = \text{Diazadien}$, $\text{R}-\text{N}=\text{CR}'-\text{CR}'=\text{NR}$) nun untersucht, wie sich das Substitutionsverhalten bei elektrochemischer Oxidation und Reduktion ändert.

Cyclische Voltammetrie an Komplexen $\text{DAD M}(\text{CO})_4$

Verbindungen in formal niedrigen Oxidationsstufen, wie sie bei Derivaten der Metall(VIb)-hexa-

carbonyle vorliegen, sind meist leicht oxidierbar und können daher elektrochemisch untersucht werden [5a]. Andererseits konnte für Diazadien-Molybdän-tetracarbonyl durch Reduktion an Alkalimetallspiegeln ESR-spektroskopisch das Auftreten von radikal-anionischen Komplexen nachgewiesen werden [1]. Mit cyclischen Voltammogrammen (CV) sollte die Reversibilität beider Vorgänge lösungsmittelabhängig studiert werden.

Abb. 1 zeigt die CV von drei Komplexen gleicher Zusammensetzung $\text{DAD M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Cr}$ 1, Mo 2, W 3) ($\text{DAD} = \text{Glyoxalbis}(\text{tert-butylimin})$).

Hier, wie in allen anderen untersuchten Komplexen (s. Tabelle), lassen sich die Cr-Verbindungen in Acetonitril reversibel zu Cr^+ -Spezies oxidieren, während der Oxidation von Mo^0 und W^0 eine rasche chemische Reaktion folgt. Umgekehrt sehen in diesem Beispiel die Reduktionen $\text{M}^0 \rightarrow \text{M}^-$ alle nahezu reversibel aus. Man erkennt indes bei ca. 0,5 V unterhalb der Oxidationsstufe eine weitere, kleine Stufe, deren Ausbildung für Cr ganz anders erfolgt als für Mo und W. Es handelt sich in allen Fällen um die Redoxstufe der Spezies $[(\text{CH}_3\text{CN})(\text{DAD})\text{M}(\text{CO})_3]^0 \rightleftharpoons [\text{M}]^+$, die bei Cr auf dem anodischen Scan-Teil, also nach Reduktion zu $[\text{DADCr}(\text{CO})_4]^-$ erscheint, bei Mo und W dagegen auf dem kathodischen Scan-Teil, also erstmals nach der Oxidation zu $[(\text{DAD})\text{M}(\text{CO})_4]^+$ auftaucht. Die dabei

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. tom Dieck.

Abb. 1. Cyclische Voltammogramme von Glyoxalbis(*tert*-butylimin)-Chrom-, -Molybdän- und -Wolfram-tetra-carbonyl in Acetonitril (oben) und Methylenchlorid (unten). Gestrichelt sind für Cr und Mo in Acetonitril auch die Oxidationsstufen von $\text{DAD}(\text{CH}_3\text{CN})\text{M}(\text{CO})_3$ angegeben ($v = 100 \text{ mV/s}$).

in Acetonitril ablaufenden Reaktionen können wie folgt beschrieben werden:

Der Komplex (5) wird in der Gleichung bereits als neutrale Spezies geschrieben, da er naturgemäß schwerer zu reduzieren ist als (1), also bei Potentialen um $-1,8 \text{ V}$ schon wieder von (5) $^-$ zu (5) oxidiert wird.

In dieser Gleichung wird das durch Acetonitril-Substitution gebildete neue Komplexion als (6) $^+$ geschrieben, da bei den Bildungspotentialen von (2) $^+$ auch (6) bereits oxidiert wird (s.u.). Der durch Elektronenübertragung aktivierte Komplex (1) $^-$ wird als formaler 19-Elektronenkomplex vermutlich nur dissoziativ über (4) $^-$ zu (5) abreagieren können, (6) $^+$ könnte aus (2) $^+$ dagegen auch in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion gebildet werden. Die „Reversibilität“ der Redox-Reaktionen von (1) und (2) müßte danach lösungsmittelabhängig sein. Im unteren Teil der Abb. 1 sind die CV der gleichen Verbindungen in Methylenchlorid abgebildet. Tatsächlich ist die Stabilität des Molybdän-Kations (2) $^+$ nun wesentlich größer (bei 200 mV/s Vorschubgeschwindigkeit „reversibel“), während die Oxidation des Wolfram-Komplexes (3) $\rightleftharpoons$ (3) $^+$ noch nicht völlig reversibel erscheint (Verhältnis der kathodischen und anodischen Ströme $i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}}(\text{OX}) = 0,68$). (1) wird weiterhin völlig reversibel oxidiert. Umgekehrt ist die Reduktion der Chrom-Verbindung (1) $\rightarrow$ (1) $^-$ völlig irreversibel, da dissoziativ gebildetes (4) $^-$ nun nicht mehr durch Koordination eines in beliebiger Konzentration vorhandenen Solvensmoleküls zu einem (5)-Analogon stabilisiert werden kann. Die Stabilität des Komplexanions (3) $^-$ ist in Übereinstimmung mit der Größe des Reduktionspotentials größer als die von (2) $^-$. Je weiter die Reduktionspotentiale zu

negativen Werten verschoben sind, desto instabiler sind die Radikalanionen; umgekehrt folgt auch die Oxidation dem Trend: je schwerer oxidierbar, desto weniger reversibel die Oxidation.

Das läßt sich auch an einer Komplexreihe mit verschiedenen DAD-Liganden und damit unterschiedlichen Redoxpotentialen am gleichen Zentralatom aufzeigen. So wird das $(DAD)Cr(CO)_4$ **16**

Tab. I. Redoxpotentiale einiger DAD-Metalltetracarbonyle in Acetonitril/0,1 m TEAP^a; $v = 100$ mV/s. [$E_{pa, Ox}$ = anodisches Peakpotential des 1. Oxidationsschritts; $E_{pc, Red}$ = kathodisches Peakpotential des 1. Reduktionsschritts; Bezugselektrode: Ag/Ag⁺ 0,01 m (s. Text).]

Nr. Cr			Nr. Mo			Nr. W		
R'	R		$E_{pa, Ox}$	$E_{pc, Red}^c$		$E_{pa, Ox}^c$	$E_{pc, Red}^d$		$E_{pa, Ox}^c$	$E_{pc, Red}^d$
H		1	0,100	—1,81	2	0,367	—1,688	3	0,398	—1,588
H		7	0,084	—1,825	8	0,355	—1,648	9	0,365	—1,562
H		10	0,148	—1,781	11	0,427	—1,631	12	0,398	—1,527
H		13	0,070	—1,813	14	0,353	—1,658	15	0,351	—1,557
H		16	0,130	—1,328	17	0,362	—1,157	18	0,369	—1,105
H		19	0,166	—1,426	20	0,391	—1,228	21	0,384	—1,198
H		22	0,258	—1,430	23	0,467	—1,262	24	0,389	—1,221
H		25	0,290	—1,438	26	0,498	—1,252	27	0,477	—1,219
H		28	0,234	—1,500	29	0,466	—1,279	30	0,467	—1,244
CH ₃		31	—0,010	—2,057 ^b	32	0,291	—1,934	—	—	—
CH ₃		33	0,010	—1,714	34	0,256	—1,573	—	—	—
CH ₃		35	0,195	—1,724	36	0,434	—1,611	—	—	—

^a TEAP = Tetraethylammoniumperchlorat; ^b völlig irreversibel, kein Umkehrpeak; ^c nicht völlig reversibel; ^d N-Aryl-Komplexe zeigen noch eine zweite Reduktionsstufe, die um 0,4–0,6 V negativer liegt.

(DAD = Glyoxalbis(4-methylphenylimin)) bereits bei $E_{pc} = -1,33$ V reduziert, die Reduktion in Acetonitril ist reversibel. Die gleichfalls reversible Oxidation ($E_{pa} = +0,13$ V) ist gegenüber (1) nur wenig erschwert, die Liganden- π -Systeme tragen zur Stabilisierung des d^6 -Komplexes gegenüber dem kationischen d^5 -Komplex nur wenig bei; bei den Kationkomplexen handelt es sich daher um Verbindungen, in denen nicht nur formal dem Metall die Oxidationsstufe + I zuzuordnen ist (vgl. Tab. 1). Die Stereochemie der Komplexe spielt, wie schon an anderen Beispielen früher von uns gezeigt wurde, für die Lage der Redoxpotentiale eine Rolle [6].

Relativ kleine Substituenten (7–9, 13–15) können bei Oxidation noch am ehesten zu kürzeren M-N-Bindungen führen und so das Kation (7^+-9^+) stabilisieren, sie zeigen die niedrigsten Oxidationspotentiale in einer Metallreihe. Coplanare Arylsubstituenten in 16–18 unterscheiden sich von Alkylsubstituenten kaum. o-Substitution der N-Aryle hat dagegen einen erheblichen Effekt auf die Oxidation, der bei Cr (16–19–22–25) deutlicher ist als bei Mo und W. Vermutlich wird hier die Kontraktion bei Oxidation und damit die relative Stabilisierung von M^+ stärker behindert. Der induktive Einfluß der Alkylsubstituenten am aromatischen Ring, der zu leichter Oxidierbarkeit führen muß ähnlich wie der Ersatz von $R' = H$ gegen CH_3 (s. Tab.), wird durch diesen sterischen Effekt weit überkompensiert, wie der Vergleich 25/28 zeigt; die dritte sterisch unwirksame Isopropylgruppe hat den elektronisch erwarteten Effekt, der sich dann auch in ähnlicher Größenordnung in den E_{pc} , Red-Werten wiederfindet.

Daß die chemische Reversibilität z. B. der Reduktion in einem bestimmten Lösungsmittel nicht überbewertet werden darf, zeigt sich daran, daß etwa in Dimethoxyethan bei Raumtemperatur für alle drei Verbindungen 7, 8 und 9 am Kaliumspiegel Radikalanionen erhalten werden [1], [7], die sich während der Aufnahme hochaufgelöster ESR-Spektren nicht verändern (Abb. 2). Ihre isotropen g-Faktoren liegen nur wenig über dem Wert des freien Elektrons (7– 2,0031; 8– 2,0039; 9– 2,0056; Ligandanion L^- 2,0034).

CV-Untersuchungen an DAD-Ligand-Metall-tricarbonylen

Diazadien-Ligand-Metall-tricarbonyle werden für Chrom und Molybdän leicht aus den entsprechenden

Tris(acetonitril)tricarbonylen erhalten; beim Wolfram eignet sich hierfür besonders das Triammin-tricarbonyl-wolfram $(NH_3)_3W(CO)_3$ bzw. das $[W_2(CO)_6Cl_3]^{3-}$ [8]. Bereits bei den cyclischen Voltam-

Abb. 2. ESR-Spektren von Glyoxalbis(isopropylimin)-Metall-tetracarbonyl-Radikalanionen (Cr: Gegenion K^+ in DME, $-20^\circ C$; $a_N = 7,4$, $a_H = 4,0$, $a_H(i-pr) 1,6$ G), (Mo: Gegenion K^+ in THF, $25^\circ C$; $a_N = 6,84$, $a_H = 4,1$, $a_H(i-pr) 1,52$ G), (W: Gegenion K^+ in DME, $25^\circ C$; $a_N = 6,75$, $a_H = 4,1$, $a_H(i-pr) 1,6$ G).

mogrammen der Tetracarbonyl-Derivate in Acetonitril (Abb. 1 oben) war deutlich geworden, daß je nach Metall die entstehenden Kationen oder Anionen weit leichter Substitutionsreaktionen eingehen als die Neutralkomplexe. Um die dabei postulierte Bildung von Acetonitrilkomplexen zu beweisen, wurden sie unabhängig synthetisiert [6] und elektrochemisch vermessen. Abb. 3 zeigt außer dem Gesamtvoltammogramm auch die CV der Oxidationsstufe und der Reduktionsstufe in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Spannungsvorschubs v am Beispiel des von Komplex 8 abgeleiteten DAD $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3\text{CN}$ 37 in Acetonitril.

Die Peakpotentiale E_{pa} und E_{pc} sowie das Verhältnis der Ströme i_{pa}/i_{pc} sind für die Oxidationsstufe unabhängig von v , die Oxidation von 37 ist also völlig reversibel. Dies kann auch chemisch erwartet werden, da 37 eine in Lösung stabile Verbindung ist und 37^+ nach Aussage des CV am Tetracarbonyl 2 bzw. 8 stabiler ist als 2^+ oder 8^+ . Nach chemischer Erfahrung sind Nitrile im Vergleich zu CO gute Liganden für Metalle in positiven Oxidationsstufen.

Die Reduktion $37 \rightarrow 37^-$ ist dagegen nicht mehr als reversibel anzusehen. Nach Nicholson und Shain [9] kann man aus dem Peakstromverhältnis (hier: $i_{pc,Red}/i_{pa,Red}$) als Funktion von $k_f \cdot t$ (k_f = Geschwindigkeitskonstante der Folgereaktion; t =

Zeitspanne von $E_{1/2}$ bis E (Potentialumkehr)) k_f ermitteln. Voraussetzung ist allerdings, daß die Rückreaktion $k_r \ll k_f$ und das Folgeprodukt Z elektrochemisch indifferent ist. K_f wird so zu $0,37 \pm 0,02 \text{ s}^{-1}$ bestimmt.

Nach chemischer Erfahrung wird die Folgereaktion $\text{Red} \rightarrow \text{Z}$ der Verlust des am schlechtesten rückbindenden Liganden aus $[(\text{DAD})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3\text{CN}]^-$, 37 $^-$, sein, und das ist sicher Acetonitril. Dies muß erneut deutlicher werden, wenn man in einem anderen Meßmedium arbeitet. In Methylenchlorid ist der Zerfall von 37 $^-$ wesentlich schneller, die Reaktion ist auch bei $v = 200 \text{ mV/s}$ völlig irreversibel. Infolge der nun sehr großen Zerfallsgeschwindigkeitskonstante k_f ist die Reduktionsstufe so weit zu anodischen Potentialen hin verschoben, daß E_{pc} (Red 37) praktisch mit $E_{pc}(\text{Red } 8)$ zusammenfällt. Eines der Produkte von 37 $^-$ bzw. des daraus entstehenden $[(\text{DAD})\text{Mo}(\text{CO})_3]$ sollte das stabile Tetracarbonyl 8 sein. Bei Verringerung von v wird die Reduktionsstufe von 8 tatsächlich bei negativeren Potentialen sichtbar. 37 wird wegen der Irreversibilität aber nur scheinbar leichter oxidiert. Von besonderer Bedeutung ist das Auftreten eines anderen

Abb. 3. Cyclisches Voltammogramm von 37 in Acetonitril (100 mV/s); zusätzlich Oxidationsstufe und Reduktionsstufe in verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (V/s).

Folgeprodukts nach vorangegangener Reduktion von **37**, welches im 1. Cyclus (Abb. 4a) nicht, da-

nach aber als relativ stabiles Teilchen mit einer Stufe bei $-0,55$ V sichtbar wird.

Abb. 4 Cyclische Voltammogramme in Methylenchlorid von **39** (oben) im Vergleich mit dem DAD Mo(CO)(CH₃CN)-Komplex **37** (unten). Die mit **38** indizierte Stufe des Reduktionsfolgeprodukts wird auf Zusatz von wenig CH₃CN unterdrückt (gestrichelt).

Dabei handelt es sich vermutlich um das Dimere [DAD Mo(CO)₃]₂ **38**, welches in langsamer Folge-reaktion zum Isomeren **39** abreagiert. **39** ist auf chemischem Wege durch gesteuerte Oxidation von [DAD M(CO)₄]⁻ von Vrieze *et al.* dargestellt und röntgenographisch charakterisiert worden [10]. Im

Falle analoger Rutheniumcarbonyl-Komplexe ist eine umgekehrte Isomerisierung eines **39**-Analogon zu einem Dimeren vom Typ **38**, ebenfalls von Vrieze und Mitarbeitern, strukturell abgesichert worden [11]. Im folgenden Schema ist der elektrochemisch induzierte Zerfall von **37**⁻ zusammengefaßt:

Die Reaktionsfolge **37**⁻ → **38** → **39** wird durch die CV-Untersuchung des Vriezeschen Dimeren **39** be-

stätigt [12]. Außerdem konnte durch Reduktion (-2 V, in CH₂Cl₂/Tetrabutylammoniumperchlorat

0,1 m) von **37** bei -20° ein Radikal mit einem g-Faktor von 2,30 erhalten werden, welches auf das Vorliegen der 17-Elektronen-Spezies $[\text{DAD Mo}(\text{CO})_3]$ -schließen läßt.

Elektrochemisch lassen sich, wie im vorstehenden an einem relativ einfachen Beispielsystem gezeigt wurde, Folgereaktionen bei Oxidation oder Reduktion metallorganischer Verbindungen bequem verfolgen. Während die zunehmende Stabilität etwa von Komplexen mit einem reinen Donatorliganden (z. B. Nitril) bei der Oxidation nicht überrascht, ist der Verlust von CO bei Reduktion (Fall Chrom in CH_3CN , allgemein in CH_2Cl_2) nicht trivial und zeigt die Möglichkeit auf, über eine vorgeschaltete Reduktion fünffach koordinierte, reaktionsfähige Zwischenverbindungen unter milden thermischen Bedingungen zu erzeugen und abzufangen [10]. Während bei Reduktion nach Ausweis der ESR-Spektren Verbindungen entstehen, die als Radikalanionen von Metall(O)-Komplexen aufzufassen sind, müssen die Komplexkationen als echte Metall(+I)-Verbindungen angesprochen werden. Dennoch sind Metall(+I)-Verbindungen offenbar auf das Vorhandensein von stabilisierenden Liganden wie DAD angewiesen. Die Oxidation des zu **11** tautomeren Komplexes **40**

verläuft in allen untersuchten Lösungsmitteln ähnlich irreversibel wie die eines entsprechenden Ethylendiaminkomplexes, ebenso natürlich die Reduktion zu 40^- . Die besonderen Fähigkeiten zur Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen durch DAD kommen auch in der Existenz von Komplexen wie $(\text{DAD})_2\text{Cr}$ [13] (mit DAD wie in **10**), $(\text{DAD})_3\text{Cr}$ und $(\text{DAD})_3\text{Mo}$ [14] (mit DAD wie in **7**, **8**) zum Ausdruck.

Experimenteller Teil

Der Syntheseweg für Tetracarbonylkomplexe **1** bis **36** aus Hexacarbonyl und Diazadien-Ligand wurde bereits an anderer Stelle beschrieben [6]. Für die Synthese von Acetonitrildiazadien-Chrom- bzw.

Molybdän-tricarbonylen wird der entsprechende Tris(acetonitril)komplex mit der äquivalenten Menge DAD-Ligand in Acetonitril bei Raumtemperatur 3 h gerührt, und durch Einengen werden die meist tiefblauen bis violetten Verbindungen zur Kristallisation gebracht. Eine geeignete Ausgangsverbindung für Komplexe $\text{DAD}(\text{L})\text{W}(\text{CO})_3$ ist das Triammintricarbonylwolfram.

Triammintricarbonylwolfram

Entsprechend [8] werden 7 g $\text{W}(\text{CO})_6$ (18 mmol) und 5 g Tetraethylammoniumchlorid (30 mmol) in ca. 60 ml Dioxan unter Schutzgas 12 h unter Rückfluß erhitzt, bis die entsprechende Menge CO entwichen ist. Der ausgefallene gelbe Niederschlag von $(\text{NEt}_4)_3\text{W}_2(\text{CO})_6\text{Cl}_2$ wird abfiltriert, in Methanol gelöst und mit 10 ml konz. Ammoniaklösung versetzt. Dabei fällt sofort Triammin-tricarbonylwolfram in Form feiner, gelber Kristalle aus, die im Vakuum nach Filtration getrocknet werden (ν_{CO} : 1868, 1700 cm^{-1}).

$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3\text{W}$ (319,0)

Ber.	C 11,30	H 2,84	N 13,17,
Gef.	C 11,6	H 2,9	N 12,9.

Acetonitril-glyoxalbis(isopropylimin)-tricarbonylmolybdän (37)

2,56 g $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ und 1,19 g Glyoxalbis(isopropylimin) (je 8,5 mmol) werden in 50 ml Acetonitril bei RT 1 d gerührt. Aus dem dicken violetten Reaktionsgemisch isoliert man nach Filtration zunächst ca. 50% Ausbeute, die durch Einengen des Filtrats auf fast 100% gesteigert werden kann (3 g = 98%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{MoN}_3\text{O}_3$ (361,3)

Ber.	C 43,22	H 5,30	N 11,63,
Gef.	C 43,4	H 5,5	N 11,7.

Andere Komplexe $\text{DAD M}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})$ werden ähnlich einfach erhalten; in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol ist bei Solvatochromieuntersuchungen manchmal Zersetzung zu entsprechenden Tetracarbonylen beobachtet worden; in Acetonitril und Methylenchlorid ist die Verbindung **37** dagegen auch bei Rückflußtemperatur stabil.

1.1.6.6-Tetraisopropyl-2.5-diazaheptadien-(1.5)-tetracarbonylmolybdän (40)

Beim Erwärmen von 1,0 g (4 mmol) Ligand (Produkt der Chem. Werke Hüls) mit 1,05 g $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in Benzol auf 60°C unter Belichtung (Lampe Philips HPK 125 W) wird im Verlauf von 20 h das gelbe **40** erhalten, das in ca. 45% Ausbeute auskristallisiert.

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{MoN}_2\text{O}_4$ (460,4)

Ber.	C 52,17	H 7,01	N 6,08,
Gef.	C 51,1	H 6,9	N 6,3.

Elektrochemische Messungen

Sie wurden mit einem Princeton Applied Research (PAR) Electrochemistry System Model 170 durchgeführt. Acetonitril wurde zur Reinigung nacheinander mit AlCl_3 , $\text{KMnO}_4/\text{Li}_2\text{CO}_3$, KHSO_4 und CaH_2 behandelt und in Umlaufapparaturen unter Stickstoff aufbewahrt [15]. Die Qualität des Methylenchlorids ist für elektrochemische Untersuchungen weniger bedeutsam. Vortrocknung geschah mit CaCl_2 , die Endtrocknung mit CaH_2 . Die Leitelektrolyte Tetraethylammoniumperchlorat und Tetra-butylammoniumperchlorat wurden nach [16] aus den Bromiden mit 70-proz. HClO_4 hergestellt.

Die Messungen wurden an einer Platinelektrode (Draht $\varnothing$ 3 mm in AR-Glas eingeschmolzen) vorgenommen; sie wurde spätestens nach 5 Messungen, ggf. nach 1 Cyclus, entweder mit 8 m HNO_3 und schwefelsaurer FeSO_4 -Lösung behandelt oder mit feinstem Schmirgelleinen poliert. Die nach der erstgenannten Methode gereinigte Elektrode wurde zunächst bei 0 V vs. Ag/Ag^+ 10^{-2} m/ CH_3CN vorpolarisiert, der nachfolgende Blind-scan durfte keinen Verunreinigungspeak mehr zeigen. Bei Messungen in Methylenchlorid wurde gleichfalls eine Ag/Ag^+ 10^{-2} m/ CH_3CN -Referenz verwendet, die Salzbrücke enthielt in diesem Fall $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0,1$ m TBAP. Das resultierende „Junction Potential“ wurde mittels der Pilot-Ion-Methode (Ferrocen) ermittelt. Die Zelle für die CV-Messungen bestand aus einem

Zellenoberteil der Fa. Metrohm (ident. mit „Polarographic Cell“ Top Model 9300 PAR) mit 5 NS 14,5-Bohrungen; die Geometrie des selbstgefertigten, thermostatisierten Zellenunterteils wurde so gewählt, daß 5 ml Meßlösung für eine Messung ausreichten.

Die Referenzelektrode bestand aus einem Schmucksilberdraht (Legierung 925), auf dem elektrolytisch reines Silber abgeschieden wurde, in 10^{-2} m $\text{AgNO}_3/10^{-1}$ m TEAP Lösung in Acetonitril. Ihr Potential gegenüber NWE ist +0,503 V [17]. Die Verbindung zur Salzbrücke und von dieser zur Meßlösung erfolgte über ein Diaphragma aus einer eingeschmolzenen dünnen Asbestschnur. Für Messungen in Acetonitril bei höheren Scangeschwindigkeiten wurde eine Salzbrücke mit Luggin-Kapillare verwendet.

Als Hilfelektrode fand eine Pt-Draht-Spirale in einem Glasrohr mit Druckausgleichsöffnung Verwendung. Alle Elektroden wurden wegen der kleinen Zellabmessungen selbst angefertigt.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Der BASF AG, Ludwigshafen, der Hoechst AG, Frankfurt, und der Chemischen Werke Hüls AG, Marl, danken wir für die Überlassung von Chemikalien sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

- [1] IV. Mitteil.: K. D. Franz, H. tom Dieck, K. A. Ostojka Starzewski und F. Hohmann, *Tetrahedron* **31**, 1465 (1975).
- [2] J. R. Graham und R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **6**, 7082 (1967).
- [3] D. J. Darensbourg und A. Salzer, *J. Organomet. Chem.* **117**, C 90 (1976).
- [4] W. Majunke, D. Leibfritz, Th. Mack und H. tom Dieck, *Chem. Ber.* **108**, 3025 (1975); Dissertation Th. Mack, Frankfurt 1978.
- [5] I. Ionisierungsenergie von $\text{Cr}(\text{CO})_6$: 8,4 eV (B. R. Higginson, D. R. Lloyd, P. Burroughs, D. M. Gibbons und A. F. Orchard, *J. C. S. Faraday II*, **69**, 1659 (1973)); $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}(\text{CH}_3)_3$: 7,45 eV (B. R. Higginson, D. R. Lloyd, J. A. Connor und I. H. Hillier, *J. Chem. Soc. Faraday II*, **70**, 1418 (1974); DAD $\text{Cr}(\text{CO})_4$ 7: 6,9 eV (Dissertation K. D. Franz, Frankfurt 1975).
- [5a] Vgl. z.B. D. De Montauzon, R. Poilblanc, P. Lemoine und M. Gross, *Electrochim. Acta* **23**, 1247 (1978).
- [6] H. tom Dieck und I. W. Renk, *Chem. Ber.* **104**, 110 (1971); **105**, 1403 (1972); **105**, 1419 (1972).
- [7] K. D. Franz, H. tom Dieck, U. Krynitz und I. W. Renk, *J. Organomet. Chem.* **64**, 361 (1974).
- [8] F. Hohmann und H. tom Dieck, *J. Organomet. Chem.* **118**, C 35 (1976).
- [9] R. S. Nicholson und I. Shain, *Anal. Chem.* **37**, 179 (1965).
- [10] L. H. Staal, A. Oskam, K. Vrieze, E. Rosendaal und H. Schenk, *Inorg. Chem.* **18**, 1634 (1979).
- [11] L. H. Staal, L. H. Polm, R. W. Balk, G. van Koten, K. Vrieze und A. M. F. Brouwers, *Inorg. Chem.* **19**, 3343 (1980).
- [12] E. Kühl, H. tom Dieck, L. H. Staal und K. Vrieze, in Vorbereitung; Dissertation E. Kühl, Frankfurt 1979.
- [13] H. tom Dieck und A. Kinzel, *Angew. Chem.* **91**, 344 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 324 (1979).
- [14] Dissertation A. Kinzel, Hamburg 1979; Diplomarbeit B. Runge, Hamburg 1979.
- [15] M. Walter und L. Ramaley, *Anal. Chem.* **45**, 165 (1975).
- [16] H. O. House, E. Feng und N. P. Peet, *J. Org. Chem.* **36**, 2371 (1971).
- [17] J. F. Coetzee und J. J. Campion, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2613 (1967).