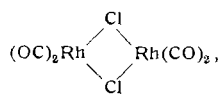
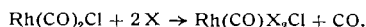


Die Untersuchungen wurden weiterhin auf das dimere Rhodiumdicarbonyl-monochlorid $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2^{5)}$ ausgedehnt. Diese wahrscheinlich plan gebaute Verbindung,

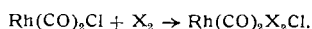


reagiert viel leichter als das polymere $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{J}_2]_n$ mit N-Basen, Phosphinen und verwandten Komplexbildnern. Bei diesen Umsetzungen entstehen in Abhängigkeit vom Liganden (X = N-Base, Phosphin u. a.) zwei verschiedene Verbindungstypen. Einerseits bilden sich unter Entbindung von 1 Mol CO und Aufspaltung der dimeren Struktur monomer gebaute, stabile Komplexe, entspr.



Solche Verbindungen existieren mit Phosphinen und Arsinen; sie sind löslich in indifferenten Mitteln und in ihren Eigenschaften wie Farbe und Stabilität in charakteristischer Weise abgestuft.

Ferner entstehen ohne CO-Abspaltung Dicarbonyl-Verbindungen, die in kristalliner Form stabil, in Lösung dagegen labil sind:



Sie treten mit Triphenylstibin und Pyridin als Liganden auf. Eigenartigerweise unterscheidet sich damit ersteres von seinen Homologen, was insbesondere durch die gegenüber den gelben Phosphin- und Arsin-Verbindungen tiefviolette Farbe des Dicarbonyl-bis-(triphenylstibin)-rhodium(I)-chlorids zum Ausdruck kommt. Mit Pyridin entsteht das intensiv gelbe Dicarbonyl-dipyridin-rhodium(I)-chlorid. Ein o-Phenanthrolin-haltiges Rhodiumcarbonyl-halogenid konnte bisher — möglicherweise infolge sterischer Verhältnisse — nicht isoliert werden.

Somit treten stabile komplexe Carbonyl-halogenide der Edelmetalle Ruthenium und Rhodium nur mit Liganden auf, die durch eine mesomere Doppelbindungsstruktur an das Metallatom gebunden werden. Über weitere Konsequenzen dieses für die Kohlenoxyd-Komplexe der Übergangsmetalle, besonders auch für Osmium und Iridium charakteristische Verhalten wird demnächst eingehender berichtet⁶⁾.

Für die Unterstützung dieser Arbeiten sprechen wir dem „Bund der Freunde“ der T. H. München und dem „Fonds der chemischen Industrie“ unseren verbindlichsten Dank aus.

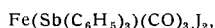
Eingegangen am 15. Oktober 1956 [Z 392]

Über neue Substitutions-Reaktionen von Eisen-carbonyl-halogeniden und Eisennitrosyl-carbonyl

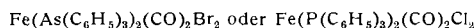
Von Prof. Dr. W. HIEBER und
Dipl.-Chem. A. THALHOFER

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der
Technischen Hochschule München

Im Anschluß an frühere Arbeiten über Substitutionsreaktionen der Eisentetracarbonyl-halogenide mit Aminen, wie besonders Pyridin und o-Phenanthrolin⁷⁾, sowie neuerdings mit Isonitrilen⁸⁾, konnte gezeigt werden, daß speziell Phosphine, Arsine und Stibine zu einem teilweisen Ersatz des Kohlenoxyds in Eisen-carbonyl-halogeniden befähigt sind. Im allgemeinen erwiesen sich die Triaryle als vorteilhafter gegenüber den entsprechenden Alkyl-Verbindungen. Es entstehen hierbei mit dem Carbonyljodid, das sich in besonderem Maß zu derartigen Substitutionsreaktionen eignet, monosubstituierte Verbindungen, z. B.



während man mit dem Carbonyl-bromid und -chlorid disubstituierte Produkte wie



erhält.

⁵⁾ W. Hieber und H. Lagally, Z. anorg. allg. Chem. 251, 96 [1943].
⁶⁾ Vgl. H. Heusinger, Diplomarbeit T. H. München 1955.
⁷⁾ W. Hieber u. G. Bader, Z. anorg. allg. Chem. 190, 193 [1930].
⁸⁾ W. Hieber u. D. v. Pigenot, Chem. Ber. 89, 193, 610, 616 [1956].

Auch Tricyclohexylphosphin und Phosphorigsäureester (Alkyl- wie Arylester) gehen derartige Substitutionsreaktionen mit Eisencarbonyl-halogeniden ein.

Die Verbindungen zeigen typisch unpolaren Charakter, Löslichkeit in indifferenten Mitteln und hydrophobes Verhalten; speziell die Brom- und Chlor-Verbindungen unterscheiden sich hierdurch wesentlich von den entsprechenden Tetracarbonyl-halogeniden. In allen Fällen handelt es sich um Nichtelektrolyt-Verbindungen mit koordinativ 6-zähligen Metallatom.

Ferner wurde festgestellt, daß auch Eisennitrosylcarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5(\text{NO})_2$ derartige Substitutionsreaktionen eingeht, wobei in Übereinstimmung mit den früheren Untersuchungen mit Pyridin oder o-Phenanthrolin⁹⁾ eine oder beide Molekeln Kohlenoxyd ersetzt werden können, niemals aber das Stickoxyd. Die betreffenden gut kristallisierten Verbindungen wie $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{COSb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ oder $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{PR}_3)_2$ verhalten sich im übrigen ähnlich wie die entsprechenden substituierten Carbonyl-halogenide.

Die IR-Spektren ermöglichen weitere Einblicke in die Bindungsart und die Struktur der aufgefundenen Substanzen. Hierüber wird demnächst an anderer Stelle eingehend berichtet¹⁰⁾.

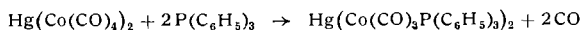
Eingegangen am 15. Oktober 1956 [Z 393]

Reaktionsweisen von Kobaltcarbonylen

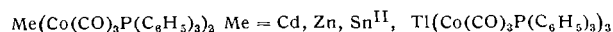
Von Prof. Dr. W. HIEBER und
Dipl.-Chem. R. BREU

Aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen
Hochschule München

Bei Untersuchungen über die Reaktionen des unpolar gebauten Kobaltcarbonyl-quecksilbers¹¹⁾ mit Komplexliganden konnten wir feststellen, daß Triphenylphosphin glatt 1 Molekel CO pro Atom Co substituiert:

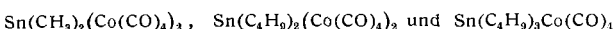


Die analogen Verbindungen mit Triphenylarsin und Triphenylstibin schließen sich an. Es handelt sich um äußerst beständige, in allen gebräuchlichen Mitteln unlösliche Substanzen. Weiterhin wurden monosubstituierte Verbindungen von Kobaltcarbonyl-Cadmium, -Zink, -Zinn sowie -Thallium dargestellt:

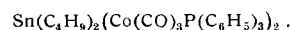


Polar gebaute Tetracarbonyl-Kobaltate wie $[\text{Co}(\text{CO})_4]\text{Na}$ reagieren nicht mit Triphenylphosphin.

Organozinn-kobaltcarbonyle wie

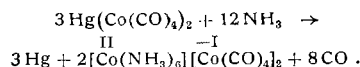


die aus den entsprechenden Organozinnhalogeniden durch doppelte Umsetzung mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ erhalten wurden, gehen ebenfalls eine Substitutionsreaktion mit Triphenylphosphin ein, z. B.



Schließlich wurde auch $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Fe}(\text{CO})_4$ mit Triphenylphosphin umgesetzt, wobei 1 Mol CO/Fe frei wird. Diese Phosphin-haltigen Verbindungen sind gut kristallisiert, unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, wenig löslich in Benzol und relativ beständig an der Luft.

Diese Substitutionsreaktionen unterscheiden sich von den Umsetzungen des $\text{Hg}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$ mit N- und O-Basen, bei denen unter Abscheidung von metallischem Quecksilber und Valenzdisproportionierung dieselben Reaktionsprodukte entstehen wie aus Kobaltcarbonyl¹²⁾, z. B.



Mit Isonitrilen findet eine ähnliche Disproportionierung unter Hg-Abscheidung und Bildung eines Salzes mit $\text{Co}(\text{I})$ -Kation statt¹³⁾.

⁹⁾ W. Hieber u. J. St. Anderson, Z. anorg. allg. Chem. 271, 132 [1933]. — Entsprechende Substitutionsreaktionen mit Isonitrilen, Phosphinen etc. wurden von uns auch am Kobaltnitrosylcarbonyl $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$ ausgeführt.

¹⁰⁾ Vgl. auch A. Thalhofer, Diplomarbeit, T. H. München 1955.

¹¹⁾ W. Hieber, E. O. Fischer u. E. Böckly, Z. anorg. allg. Chem. 269, 308 [1952].

¹²⁾ W. Hieber, J. Sedlmeier u. W. Abeck, Chem. Ber. 86, 700 [1953]; 87, 25 [1954].

¹³⁾ W. Hieber u. J. Sedlmeier, ebenda 87, 789 [1954]; dort weitere Literaturzitate.