

Dieses Heft und seine Beiträge sind

CARL WURSTER

zum 60. Geburtstag am 2. Dezember 1960 gewidmet

Anionische Kohlenoxyd-Komplexe

Von Prof. Dr. Dr. h.c. WALTER HIEBER

Unter Mitwirkung von Dr. WOLFGANG BECK und Dr. GERHARD BRAUN

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

In den letzten zehn Jahren wurden in unserem Arbeitskreis unter anderem anionische Kohlenoxyd-Komplexe, Carbonylmetallate homogenen und heterogenen Typs, eingehend untersucht. Homogene Carbonylmetallate mit negativer Oxydationszahl des Metall-Atoms entstehen bei der Reaktion von Metallcarbonylen mit Alkalilaugen, mit N- und O-Basen oder durch unmittelbare Reduktion von Carbonylen. Übergangsmetalle gerader Ordnungszahl (Cr, Fe, Ni) bilden ein- oder mehrkernige, negativ zweiwertige Kohlenoxyd-Komplexe, während von Elementen ungerader Ordnungszahl (V, Mn, Co) bisher nur edelgas-konfigurierte, einkernige und einfach geladene Anionen bekannt sind. Als heterogene Kohlenoxyd-Komplexe treten Hydroxo-, Halogeno- oder Cyano-, sowie Nitrosyl- und phosphin-substituierte Carbonylmetallate auf. Die ionogene Struktur der Carbonylmetallate wird durch ihr chemisches Verhalten, durch Leitfähigkeitsmessungen sowie durch magnetochemische und IR-Untersuchungen ermittelt.

A. Systematik

Metallcarbonyle zeigen eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung von anionischen Komplexen; sie werden als Carbonylmetallate bezeichnet. Charakteristisch ist die Reaktion von Eisenpentacarbonyl mit Alkalilaugen, die quantitativ zu Tetracarbonylferrat(–II), $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$, bzw. zur Hydrogenverbindung $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]^-$, führt¹⁾. Solche stets sauerstoff-empfindlichen Carbonylmetallate mit nega-

ein- und mehrkernigen Carbonylmetallaten zu unterscheiden. Übergangsmetalle mit ungerader Ordnungszahl bilden nach bisherigen Ergebnissen nur einkernige, einfach geladene Anionen, während von Metallen mit gerader Ordnungszahl auch mehrkernige, stets zweifach negativ geladene Typen existieren. Man kann geradezu von einer Stabilisierung der Metall-Kohlenoxyd-Bindung in Carbonylmetallaten sprechen, zumal eine An-

Zentralmetall	Metallcarbonyl	Carbonylmetallat-Anion			
		einkernig	zweikernig	dreikernig	vierkernig
V	$\text{V}(\text{CO})_5$	$[\text{V}(\text{CO})_5]^-$			
Cr	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$[\text{Cr}(\text{CO})_6]^{2-}$	$[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$	$[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]^{2-}$	
Mo	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	$[\text{Mo}(\text{CO})_6]^{2-}$	$[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$	$[\text{Mo}_3(\text{CO})_{14}]^{2-}$	
W	$\text{W}(\text{CO})_6$	$[\text{W}(\text{CO})_6]^{2-}$	$[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$		
Mn	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	$[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$			
Re	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	$[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$			
Fe	$\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	$[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$	$[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$
Co	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$	$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$			$[\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}]^-$ ³⁾
Ni	$\text{Ni}(\text{CO})_4$		$[\text{Ni}_2(\text{CO})_8]^{2-}$		$[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]^{2-}$

Tabelle 1. Carbonylmetallat-Anionen von Übergangsmetallen der 5. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems

tiver Oxydationszahl des Metall-Atoms sind von nahezu sämtlichen Metallcarbonylen nachgewiesen worden, während Metall-Kationen, die nur komplex gebundenes Kohlenoxyd enthalten, bisher nicht isoliert werden konnten²⁾. Wie bei den Metallcarbonylen selbst ist zwischen

¹⁾ W. Hieber u. F. Leutert, Naturwissenschaften 19, 360 [1931]; Z. anorg. allg. Chem. 204, 145 [1932].

²⁾ W. Hieber u. A. Wirsching, Z. anorg. allg. Chem. 245, 41 [1940]. — Hingegen sind kationische Komplexe mit (dem Kohlenoxyd

zahl von mehrkernigen Anionen existiert, die sich von unbekannten neutralen Metallcarbonylen ableiten. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die bisher bekannten Carbonylmetallate.

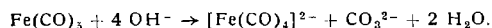
— isoelektronischen, mehr polaren) Isonitrilen wohl bekannt, vgl. ^{32, 33)}.

³⁾ P. Chini, Diskussionsvortrag, XV11. Internat. Kongr. Reine Angew. Chemie, München 1959. — Dieses Anion ist isoelektronisch mit $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$.

B. Carbonylmetallate homogenen Bautyps

I. Umsetzung der Metallcarbonyle mit Alkaliläugen

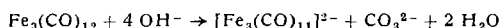
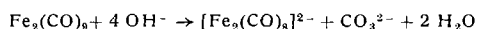
Schon frühzeitig wurde die „Basenreaktion“ des $\text{Fe}(\text{CO})_5$, d. h. sein Verhalten gegenüber Alkaliläugen untersucht, die zum farblosen Tetracarbonylferrat(—II)—Anion führt:



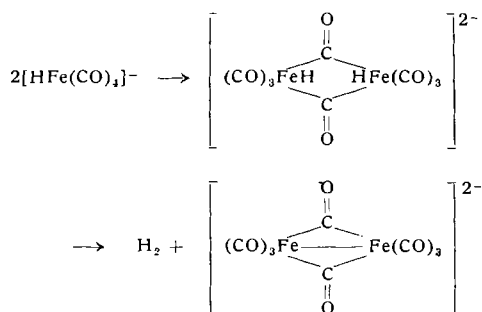
Hierbei erfolgt die Reduktion zu Eisen(—II) durch 1 Mol koordinativ gebundenes CO, das zu CO_3^{2-} oxydiert wird:



Infolge Hydrolyse des sekundären Alkalisalzes tritt selbst in stark alkalischen Lösungen Hydrogen-tetracarbonylferrat $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ auf⁴⁾. Ebenso verläuft die analoge Reaktion mehrkerniger Eisencarbonyle mit alkoholischen Alkaliläugen⁵⁾. Dabei entstehen rote bis braune, mehrkernige Carbonylferrate(—II):



Sternberg und Mitarbb.⁶⁾ führen die chemischen und gewisse katalytische Eigenschaften der aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit wäßrigem Alkali erhaltenen Lösungen auf die Bildung zweikerniger Anionen $[\text{H}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ und $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ zurück. Danach ist die Beobachtung, daß die anfangs gelben Tetracarbonylferrat-Lösungen nach einigen Tagen unter H_2 -Entwicklung dunkelrot werden, mit einer Dimerisierung von $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ zu erklären:



Diese mehrkernigen Carbonylferrate schließen sich dem einkernigen Tetracarbonylferrat(—II) an. Sie sind isoelektronisch mit den entsprechenden Carbonylen; im Carbonylferratanion ist jeweils ein CO-Molekül durch zwei Elektroden ersetzt (Tabelle 2).

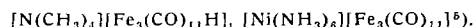
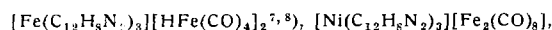
Ungeladenes Carbonyl	Carbonylferrat-Anion
$\text{Fe}(\text{CO})_5$, hellgelb	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$, Tetracarbonylferrat, farblos
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, goldgelb	$[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$, Oktacarbonyl-diferrat, hellbraun
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, tiefgrün	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$, Hendekacarbonyl-triferrat, dunkel-rotbraun
$(\text{Fe}_4(\text{CO})_{14})$, unbekannt	$[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$, Tridekacarbonyl-tetraerrat, schwarzbraun*)

*) Vgl. Kap. B IIa.

Tabelle 2. Eisencarbonyle und Carbonylferrat-Anionen

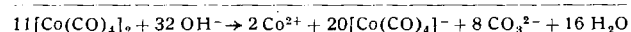
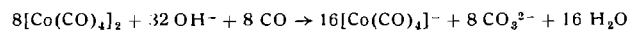
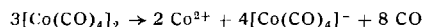
Die Existenz dieser Anionen wird durch Fällung mit komplexen Kationen sichergestellt. Dabei werden je nach Acidität des Reaktionsgemisches Hydrogen- oder Neutral-Salze erhalten, deren ionogener Charakter durch Leitfähig-

keitsmessungen bestätigt wird⁵⁾. Für jeden Fall wurden Salze mit verschiedenartigen Kationen isoliert, z. B.



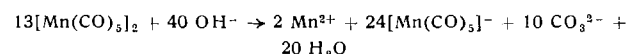
Durch Umsetzung der Carbonyle mit äquivalenten Mengen KOH lassen sich die reinen Kaliumsalze $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, $\text{K}_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ und $\text{K}_2[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$ isolieren⁹⁾.

Die Reaktion mit (alkoholischen) Alkaliläugen nimmt bei Metallcarbonylen der Übergangselemente mit ungerader Ordnungszahl, wie beim Dikobalt-octacarbonyl¹⁰⁾, einen anderen Verlauf, da hier die CO-Koordination im Carbonyl- und Carbonylmetallat-Anion dieselbe ist:



Der Disproportionierung bei der ersten Teilreaktion schließt sich ein Redoxvorgang, die eigentliche Basenreaktion, an; unter Bildung von Carbonat entsteht das Carbonylkobaltat(—I)-Anion zu 90% des Gesamt-Kobalts.

Sinngemäß — auch im kinetischen Ablauf — erfolgt die Basenreaktion des Dimangan-dekacarbonyls¹¹⁾:

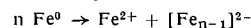


II. Reaktionen von Metallcarbonylen mit N- und O-Basen

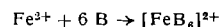
a) Carbonylmetallate von Elementen gerader Ordnungszahl

1. Carbonylferrate

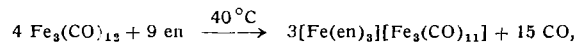
Zur Charakterisierung der Metallcarbonyle als Elementkomplexe wurden die Umsetzungen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Aminen, wie Äthylendiamin, Pyridin, o-Phenanthrolin, untersucht¹²⁾. Die isolierten Verbindungen wurden zunächst als Substitutionsprodukte aufgefaßt. Diese Interpretation ließ sich indessen nicht aufrecht erhalten. Anschließend an die viel einfacheren Verhältnisse bei den entsprechenden Reaktionen des Kobaltcarbonyls^{10, 13)} war vielmehr anzunehmen, daß es sich auch bei den amin-haltigen Eisencarbonylen um ionogene Verbindungen handelt^{7, 8)}. Das wegen der Vielzahl der Umsetzungsprodukte in den Systemen Eisencarbonyl/Basen oft recht verwickelte Reaktionsbild ließ sich erst unter der Annahme der Entstehung mehrkerniger Carbonylferrate entwirren. Die primäre Disproportionierung des Carbonylmetalls



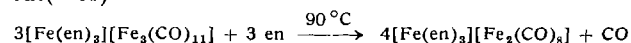
ist mit der Bildung des meist hexakoordinierten Kationenkomplexes $[\text{FeB}_6]^{2+}$ (B = Amin usw.) verbunden,



Die Reaktion des trimeren Eisentetracarbonyls mit Äthylendiamin („en“)¹⁴⁾ führt so zunächst zum Triäthylendiamin-eisen(II)-hendekacarbonyl-triferrat(—II):



das durch Temperaturerhöhung über Oktacarbonyl-diferrat(—II)



⁷⁾ F. Feigl u. P. Krumholz, Z. anorg. allg. Chem. 215, 242 [1933].

⁸⁾ W. Hieber u. E. Fack, ebenda 236, 86 [1938].

⁹⁾ G. Wagner, Diplomarbeit, T. H. München 1956.

¹⁰⁾ W. Hieber, W. Abeck u. J. Sedlmeier, Angew. Chem. 64, 480 [1952]; Chem. Ber. 86, 705 [1953].

¹¹⁾ W. Hieber u. G. Wagner, Z. Naturforsch. 12b, 478 [1957]; 13b, 339 [1958].

¹²⁾ W. Hieber u. Mitarbb., Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 558 [1928]; 63, 973, 1405 [1930]; 65, 1082 [1932].

¹³⁾ W. Hieber, J. Sedlmeier u. W. Abeck, Chem. Ber. 86, 700 [1953]; 87, 25 [1954].

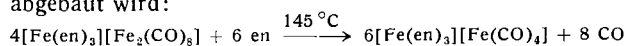
¹⁴⁾ W. Hieber, J. Sedlmeier u. R. Werner, ebenda 90, 278 [1957].

⁴⁾ P. Krumholz u. H. M. A. Stettiner, J. Amer. chem. Soc. 71, 3035 [1949].

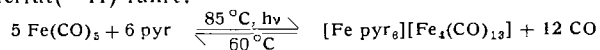
⁵⁾ W. Hieber u. G. Brendel, Z. anorg. allg. Chem. 289, 324 [1957].

⁶⁾ H. W. Sternberg, R. Markby u. I. Wender, J. Amer. chem. Soc. 79, 6116 [1957].

zum stabilen Endprodukt, dem Tetracarbonylferrat(—II) abgebaut wird:

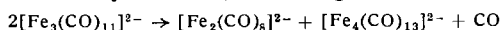


Besondere Beachtung verdient die Reaktion im System Eisenpenta- oder -tetracarbonyl/Pyridin¹⁵⁾, die zu der tief schwarzbraunen Verbindung mit dem vierkernigen Anion, dem Hexapyridin-eisen(II)-tridekacarbonyl-tetra-ferrat(—II) führt:



Der durch Temperaturerhöhung und Belichtung begünstigte Vorgang ist reversibel. Das Anion $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ ist isoelektronisch mit dem (unbekannten) vierkernigen Carbonyl $\text{Fe}_4(\text{CO})_{14}$, wie es sich nach den für Metallcarbonyle geltenden Bauprinzipien (Regel von *Sidgwick* und *Bailey*¹⁶⁾) formal ableiten läßt (Tabelle 2).

Dadurch erklärt sich auch die Rolle des Pyridins als sog. „Schrittmacher“, d. h. die Beobachtung, daß gewisse Reaktionen der Eisencarbonyle mit Aminen erst bei Anwesenheit von Pyridin ablaufen. So entsteht bei der Umsetzung von Eisenpentacarbonyl mit gasförmigem Ammoniak¹⁷⁾ erst bei Anwesenheit von Pyridin Hexammineisen(II)-oktadecarbonyldiferrat(—II), $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$. Mit flüssigem Ammoniak bildet Eisentetracarbonyl primär Hendekacarbonyl-triferrat, das sich gemäß



disproportioniert. Unter Einbeziehung der schon früher⁸⁾ nachgewiesenen Verbindung $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6][\text{FeH}(\text{CO})_4]_2$ sind somit die Hexamineisen(II)-Salze aller bekannten ein- und mehrkernigen Carbonylferrate(—II) erhalten worden. Auch die vollständige Reihe der Tri-o-phenanthrolin-eisen(II)-Salze mit ein- und mehrkernigen Carbonylferrat-Anionen ist bekannt¹⁸⁾.

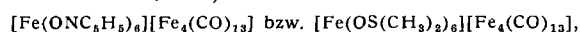
Zahlreiche weitere Reaktionen der Eisencarbonyle mit N-Basen zeigen den spezifischen Einfluß des Amins auf den Reaktionstyp. α - und γ -Picolin geben z. B. zum Unterschied von Pyridin Octacarbonyl-diferrate¹⁹⁾; mit Dipyridyl-(2,2') oder o-Phenylendiamin bildet sich Hendekacarbonyl-triferrat²⁰⁾. Es läßt sich somit nicht voraussehen, ob Verbindungen mit ein-, zwei-, drei- oder vierkernigem Anion entstehen; letztere sind besonders häufig¹⁹⁾. Ferner wird das zu erwartende Kohlenoxyd bei Reaktionen mit primären und sekundären Aminen oft nicht quantitativ entbunden, vielmehr wird die Amin-Komponente carbonyliert. Dies läßt sich durch Isolierung von Produkten nachweisen, deren Kation substituiertes Formamid enthält¹⁹⁾, z. B. im System $\text{Fe}(\text{CO})_5$ /Piperidin $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}-\text{CHO})_6][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$.

Sinngemäß verlaufen die Reaktionen mit O-Basen. Bei der Umsetzung von Eisentetracarbonyl mit Methanol²¹⁾ oder Äthanol²²⁾ bildet sich ein komplexes Hendekacarbonyl-triferrat:



Bei der Reaktion mit Äthanol wurde ein Abbau des primär gebildeten Anions $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$ zu $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ und schließlich zu $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ beobachtet.

Pyridin-N-oxyd und Dimethylsulfoxyd reagieren mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu Carbonyltetraferraten mit hexakoordiniertem Kation,



¹⁵⁾ W. Hieber u. R. Werner, ebenda 90, 286 [1957].

¹⁶⁾ N. V. Sidgwick u. R. W. Bailey, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 144, 521 [1934]. Für Eisencarbonyle $\text{Fe}_x(\text{CO})_y$ gilt $y = \frac{1}{2}(11x - x^2)$, $x \leq 4$; für Nickelcarbonyle $\text{Ni}_x(\text{CO})_y$ gilt $y = \frac{1}{2}(9x - x^2)$.

¹⁷⁾ W. Hieber u. R. Werner, Chem. Ber. 90, 1116 [1957].

¹⁸⁾ W. Hieber u. J. G. Floss, ebenda 90, 1617 [1957].

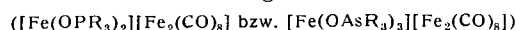
¹⁹⁾ W. Hieber u. N. Kahlen, ebenda 91, 2223, 2234 [1958].

²⁰⁾ W. Hieber u. A. Lipp, ebenda 92, 2075 [1959].

²¹⁾ W. Hieber u. G. Brendel, Z. anorg. allg. Chem. 289, 338 [1957].

²²⁾ A. Lipp, Diplomarbeit, T. H. München 1957.

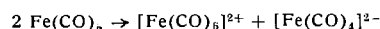
während Triphenylphosphin- und -arsinoxyd Octacarbonyldiferrate mit zwei oder drei Liganden im Kation



liefern²³⁾.

Die Konstitution der oft pyrophoren Verbindungen wurde durch eine Reihe von Umsetzungen gestützt. So läßt sich das kationische Eisen im allgemeinen als Sulfid (mit Na_2S) oder Hydroxyd (mit Lauge) vom anionischen Eisen, das gegenüber diesen Agentien stabil ist, abtrennen; das Carbonylferrat kann dann durch andere komplexe Kationen gefällt werden. Schließlich lassen sich häufig die Liganden im Kation durch stärkere Komplexbildner verdrängen.

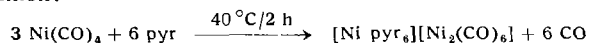
Den Mechanismus der Reaktionen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Aminen, speziell mit Piperidin, haben *Sternberg* u. Mitarbb.²⁴⁾ auf Grund von IR- und Leitfähigkeitsmessungen im Sinne einer Valenzdisproportionierung nach



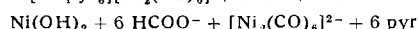
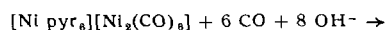
zu deuten versucht. Doch konnte bisher die Existenz eines $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$ -Kations nicht eindeutig nachgewiesen werden. Hingegen lassen sich bei diesen Umsetzungen primär praktisch unpolare, häufig intensiv farbige Addukte des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Aminen isolieren, z. B. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -o-Phenanthrolin¹⁸⁾, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -3 Piperidin, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -2 Pyrrolidin¹⁹⁾ 2 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Pyridinaldehyd-(2)-anil²⁰⁾. Schon früher²⁵⁾ wurde auf die grundsätzliche Bedeutung der primär anzunehmenden Anlagerung von N-Basen an Eisenpentacarbonyl als einleitender Schritt der Reaktion hingewiesen, die letzten Endes unter Disproportionierung zu den ionogenen Verbindungen führt.

2. Carbonylniccolate

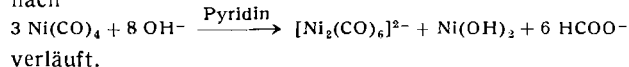
Nickelcarbonyl zeigt bei der Reaktion mit N-Basen hinsichtlich des Bildungsvermögens mehrkerniger Carbonylniccolate enge Beziehungen zu den Eisencarbonylen²⁶⁾. Bisher konnten zwei- und vierkernige Carbonylniccolate $[\text{Ni}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ und $[\text{Ni}_4(\text{CO})_{12}]^{2-}$ isoliert werden, deren Bau mit der Regel von *Sidgwick* und *Bailey*¹⁶⁾ übereinstimmt. So bildet sich im System Nickel-carbonyl-Pyridin-alkoholische KOH unter milden Bedingungen das zweikernige Anion:



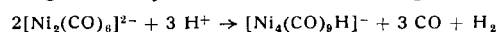
CO wird infolge Formiat-Bildung nicht entbunden, das kationische Nickel der primär gebildeten Verbindung wird in der alkalischen Lösung als Hydroxyd niedergeschlagen:



Das Hexacarbonyl-diniccolat kann mit Tri-o-phenanthrolinnickel(II)- und -eisen(II)-Salzen gefällt werden. Auch hier erweist sich — wie bei den Eisencarbonylen — Pyridin als „Schrittmacher“ der Reaktion, die somit summarisch nach



Unter der Einwirkung von H^+ -Ionen aggregiert sich das zweikernige Carbonylniccolat zum vierkernigen:



Das Hydrogen-eneacarbonyl-tetraniccolat läßt sich wiederum durch Fällung mit komplexen Kationen nachweisen. Vierkernige Carbonylniccolate entstehen auch unmittelbar

²³⁾ W. Hieber u. A. Lipp, Chem. Ber. 92, 2085 [1959].

²⁴⁾ H. W. Sternberg, R. A. Friedel, S. L. Shufler u. I. Wender, J. Amer. chem. Soc. 77, 2675 [1955].

²⁵⁾ W. Hieber u. F. Mühlbauer, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1084 [1932].

²⁶⁾ W. Hieber, W. Kroder u. E. Zahn, Z. Naturforsch. 15b, 325 [1960]. H. W. Sternberg, R. Markby u. I. Wender, J. Amer. chem. Soc. 82, 3638 [1960], diskutieren auch ein dreikerniges Anion $[\text{Ni}_3(\text{CO})_9]^{2-}$.

bei der Umsetzung von Nickelcarbonyl mit Aminen wie Pyridin, Morpholin, Piperidin u. a.:



Diese Reaktionen sind als Synproportionierungen im CO-Strom auch umkehrbar.

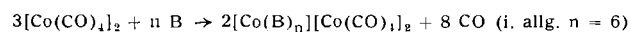
3. Verhalten der Hexacarbonyle der Chrom-Gruppe

Die Umsetzungen der Hexacarbonyle der Chrom-Gruppe mit N-Basen, soweit überhaupt beobachtet, führen i. allg. zu Substitutionsverbindungen²⁷⁾, z. B. $\text{Me(CO)}_3\text{pyr}_3$, $\text{Me(CO)}_3(\text{NH}_3)_3$, $\text{Me(CO)}_4\text{dipyr}$ u. a. (Me = Cr, Mo, W). Carbonylmetallate treten hierbei nicht auf (vgl. aber Kap. B, III). Solche Substitutionen mit Aminen usw. wurden im übrigen auch bei den Carbonylhalogeniden von Fe, Mn und Re festgestellt²⁸⁾.

b) Carbonylmetallate von Elementen mit ungerader Ordnungszahl

1. Carbonylkobaltate

Bei den Carbonylen von Co, Mn und V führt die Einwirkung von N- und O-Basen — im Gegensatz zu den Metallcarbonylen mit gerader Ordnungszahl — stets zur Bildung von edelgas-konfigurierten, einkernigen, einfach negativen Carbonylmetallat-Anionen. Kobalt-tetracarbonyl^{10, 13)} reagiert unter Valenzdisproportionierung des Metalls und Abgabe von CO:

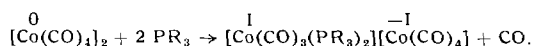


Diese Disproportionierung tritt auch beim tetrameren Kobalt-tricarbonyl^{10, 13)} ein:

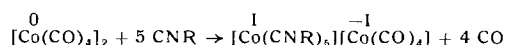


Es werden so komplexe Kobalt(II)-bis-[tetracarbonylkobaltate(—I)] gebildet. Über derartige Umsetzungen der Kobaltcarbonyle liegt ein umfangreiches Versuchsmaterial vor; die Reaktionen mit den bereits bei den Eisencarbonylen erwähnten N-Basen wurden — oft schon früher — auch mit Kobaltcarbonyl durchgeführt^{10, 13, 29)}.

Die große Bildungstendenz des Tetracarbonylkobaltats(—I) zeigt sich besonders eindrucksvoll in der Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Verbindungen des dreibindigen Phosphors und seiner Homologen^{30, 31)}. Phosphine und Arsine geben wegen ihrer Fähigkeit, wie das Kohlenoxyd Doppelbindungen zum Metall auszubilden, mit allen Carbonylen echte Substitutionsverbindungen. Zusätzlich tritt nun beim Kobaltcarbonyl mit diesen Basen Disproportionierung des Carbonylmetalls ein, wobei die Bildung des komplexen CO-haltigen Co(I)-Kations besondere Beachtung verdient:



Mit Isonitrilen werden nur ionogen gebaute Verbindungen mit pentakoordinierten Co(I)-Kationen und Tetracarbonylkobaltat-Anionen erhalten³²⁾:



²⁷⁾ W. Hieber, F. Mühlbauer u. E. Romberg, Z. anorg. allg. Chem. 221, 337, 349 [1935]; W. Hieber, W. Abeck u. H. Platzer, ebenda 280, 252 [1955].

²⁸⁾ W. Hieber u. Mitarbb., ebenda 190, 193 [1930]; 248, 269 [1941]; 287, 214 [1956]; Z. Naturforsch. 14b, 460 [1959].

²⁹⁾ W. Hieber, J. Sedlmeier u. R. Wiesboeck, Chem. Ber. 87, 789 [1954]; 91, 1146, 1156 [1958]; G. Franz, Diss., T. H. München 1959.

³⁰⁾ A. Sacco, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 21, 442 [1956].

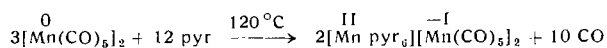
³¹⁾ W. Hieber u. W. Freyer, Chem. Ber. 91, 1230 [1958]; 93, 462 [1960].

³²⁾ A. Sacco, Gazz. chim. ital. 83, 632 [1953]; W. Hieber u. J. Sedlmeier, Chem. Ber. 87, 789 [1954].

Diese Reaktionsweise ist spezifisch für Kobaltcarbonyl, denn Isonitrile reagieren mit Eisen- und Nickelcarbonylen nur unter Substitution³³⁾.

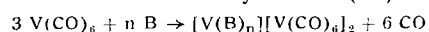
2. Carbonylmanganate und -vanadate

Das dimere Manganpentacarbonyl reagiert mit Pyridin analog unter Valenzdisproportionierung des Mangans und Freisetzung von CO zu Pentacarbonylmanganat(—I)³⁴⁾:



Mit anderen Aminen wie Morpholin, γ -Picolin, Diäthylentriamin bildet $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ schon bei niedrigerer Temperatur derartige Verbindungstypen mit Elektrolytcharakter³⁵⁾. Im Gegensatz dazu erhält man bei der Umsetzung mit o-Phenanthrolin in Pyridin-Lösung eine unpolare Substitutionsverbindung, $(\text{CO})_5\text{Mn-Mn(CO)}_5\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, deren bemerkenswertes photochemisches Verhalten in letzter Zeit eingehend untersucht wurde³⁴⁾.

Auch das erst vor kurzem beschriebene Vanadinhexacarbonyl, das als einkernige, paramagnetische Verbindung V(CO)_6 von den sonst für Metallcarbonyle geltenden Bauprinzipien¹⁶⁾ abweicht, bildet mit Lewis-Basen komplexe Salze mit Hexacarbonylvanadat(—I)-Anionen³⁶⁾:



3. Mechanismus

Zum Mechanismus dieser Reaktionen^{10, 13, 37)} wird angenommen, daß primär das im Grundzustand symmetrische Molekül im Dipolfeld der Base polarisiert wird, z. B. $(\delta+) (\delta-)$ $(\text{CO})_5\text{Mn-Mn(CO)}_5$. Die Lewis-Base greift nunmehr nucleophil am so vorgebildeten komplexen Kation an. Wender und Sternberg³⁸⁾ postulieren im Falle des Kobalts eine Anlagerung der Base und Disproportionierung gemäß $[\text{BCo(CO)}_4]^+ + [\text{Co(CO)}_4]^-$. Solche Tetracarbonylkobalt(I)-Kationen konnten allerdings bisher nicht gefaßt werden, doch spricht die Existenz des bei der Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Phosphinen isolierten $[\text{Co(CO)}_3(\text{PR}_3)_2]^+$ -Kations für einen derartigen Reaktionsverlauf. Bei N- und O-Basen erfolgt nunmehr völlige Substitution des Kohlenoxyds im Co(I)-Kation, das i. allg. durch Übergang in Co^{2+} unter gleichzeitiger Reduktion der äquivalenten Menge Carbonyl stabilisiert wird. Das Carbonylmetallat-Anion bleibt hingegen als solches erhalten, da hier, wie aus IR-Spektren hervorgeht, die Me—C—O-Bindung durch Ausbildung mesomerer Doppelbindungsstrukturen zusätzlich stabilisiert ist. Die summarische Disproportionierungsreaktion $3 \text{ Co}^0 \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2 \text{ Co}^-$ zerfällt hiernach in eine eigentliche Disproportionierung $2 \text{ Co}^0 \rightarrow \text{Co}^+ + \text{Co}^-$ und in einen Redoxvorgang $\text{Co}^+ + \text{Co}^0 \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Co}^-$. Sinngemäß kann die Reaktion von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit Lewis-Basen formuliert werden.

c) Konstitutionsermittlung

1. Magnetochemische Untersuchungen

Die ionogene Struktur der Carbonylmetallate konnte außer durch Leitfähigkeitsmessungen durch magnetochemische Untersuchungen³⁹⁾ gesichert werden. Messungen an den Alkali-Salzen ergaben, daß die Carbonyl-

³³⁾ Vgl. die zusammenfassende Darst. von L. Malatesta, Progress in Inorganic Chemistry, Interscience Publishers, New York-London 1959, Bd. I, S. 283, und die dort zitierte Literatur.

³⁴⁾ W. Hieber u. W. Schropp jr., Z. Naturforsch. 15b, 271 [1960].

³⁵⁾ G. Zeidler, Diss., T. H. München 1960.

³⁶⁾ R. Ercoli, F. Calderazzo u. A. Alberola, J. Amer. chem. Soc. 82, 2966 [1960].

³⁷⁾ A. A. Vilek, Z. anorg. allg. Chem. 298, 270 [1959].

³⁸⁾ H. W. Sternberg, I. Wender, R. A. Friedel u. M. Orchin, J. Amer. chem. Soc. 74, 1216 [1952]; 75, 3148 [1953].

³⁹⁾ W. Hieber u. J. G. Floss, Z. anorg. allg. Chem. 291, 314 [1957].

metallat-Anionen selbst diamagnetisch sind. Carbonylmetallate mit paramagnetischen Komplexkationen zeigen nun tatsächlich das Moment des Kations, wodurch sich Formeltyp und Ionenstruktur festlegen läßt. So zeigen z. B. $[\text{Fe}(\text{en})_3][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{39)}$ und $[\text{Mn}(\text{pyr})_6][\text{Mn}(\text{CO})_5]^{34)}$ die für die komplexen Kationen zu erwartenden Momente von 5,36 bzw. 6,02 B. M. Weiter erwies sich u. a. die ionogen gebaute Verbindung $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ als diamagnetisch, während für das Reinecke-Salz $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ ein Moment von 3,84 B. M. festgestellt wurde, wie es diesem komplexen Chromat(III)-Anion mit 3 ungepaarten Elektronen zukommt³¹⁾.

2. IR-Spektren

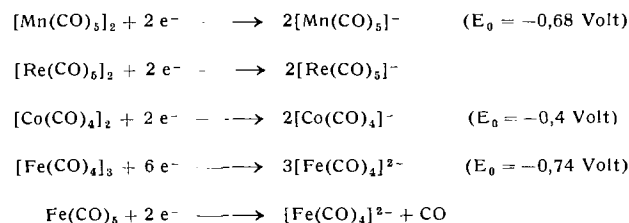
Als wichtiges Kriterium für das Vorliegen ionogen gebauter Carbonylmetallate haben sich ferner die IR-Spektren dieser Verbindungen erwiesen. I. allg. kann aus der Lage der C—O-Valenzschwingungen zwischen anionischen Kohlenoxyd-Komplexen und den reinen Carbonylen bzw. deren Substitutionsprodukten unterschieden werden⁴⁰⁾. Die Zuordnung erfolgt leicht unter dem Gesichtspunkt, daß bei den Carbonylmetallaten mit der hier größeren (formalen) negativen Aufladung des zentralen Metallatoms eine Frequenzverminderung der CO-Schwingungen eintritt, entsprechend einem höheren Anteil der mesomeren Grenzformel $\text{Me}=\text{C}=\text{O}$. Direkt vergleichbar sind die C—O-Valenzfrequenzen isosterer Verbindungen (Tab. 3).

Verbindung	$\nu_{\text{C-O}}[\text{cm}^{-1}]$	Verbindung	$\nu_{\text{C-O}}[\text{cm}^{-1}]$	Verbindung	$\nu_{\text{C-O}}[\text{cm}^{-1}]$
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	2057 ⁴¹⁾	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	2074, 2015, 1972 ⁴²⁾	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	2034, 2014 ⁴¹⁾
$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	1886	$[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$	1945, 1922, 1897	$[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$	1898, 1863
$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	1786	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	2049, 2013, 1983		
		$[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$	1944, 1906, 1882		

Tabelle 3. C—O-Valenzfrequenzen isosterer Carbonyl-Verbindungen

III. Carbonylmetallate durch Reduktion von Metallcarbonylen

Eine elegante Methode zur Darstellung von Carbonylmetallaten ist die Reduktion der ungeladenen Carbonyle mit Metall (i. allg. Natrium) oder Metallamalgam, dessen Redoxpotential negativer liegt als das System Carbonylmetallat-Anion/Metallcarbonyl. Als Lösungsmittel eignet sich nach H. Behrens⁴³⁾ besonders flüssiges Ammoniak; im Falle der bei ca. 20 °C verlaufenden Reduktion mit Metallamalgam^{41, 44)} werden indifferente Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran, Dimethyl- oder Diäthyläther verwendet. Auf diese Weise lassen sich die Alkali- und Erdalkalisalze, häufig als lockere Additionsverbindungen mit Äther, einfach und praktisch quantitativ gewinnen, z. B.:



⁴⁰⁾ O. Vohler, Chem. Ber. 91, 1161, 1235 [1958]; W. Hieber u. W. Beck, ebenda 93, 458 [1960].

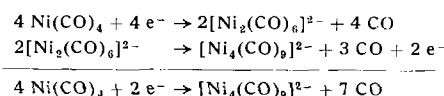
⁴¹⁾ W. F. Edgell, J. Huff, J. Thomas, H. Lehmann, C. Angell u. G. Asato, J. Amer. chem. Soc. 82, 1254 [1960].

⁴²⁾ W. Beck, unveröffentl.

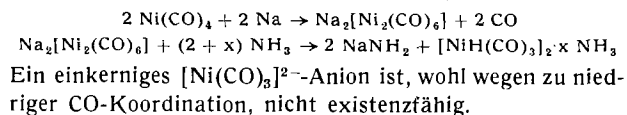
⁴³⁾ H. Behrens u. R. Weber, Z. Naturforsch. 7b, 321 [1952]; Z. anorg. allg. Chem. 281, 190 [1955].

⁴⁴⁾ W. Hieber, O. Vohler u. G. Braun, Z. Naturforsch. 13b, 192 [1958]; 14b, 132 [1959]; G. Braun, Diplomarbeit, T. H. München 1958.

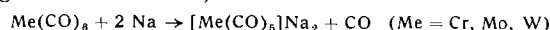
Bei der Reduktion des Nickelcarbonyls mit Natriumamalgam²⁶⁾ in organischen Solventien entsteht — vermutlich über das zweikernige Anion — orangerotes Enneacarbonyl-tetraniccolat:



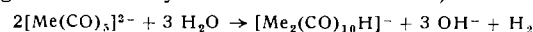
Hingegen wird mit einer Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak Hexacarbonyl-diniccolat gebildet; das Natrium-Salz kann jedoch nicht gefaßt werden, da unter Ammonolyse Nickelcarbonylwasserstoff entsteht⁴⁵⁾:



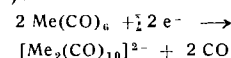
Durch Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak konnten erstmals auch Carbonylmetallate von Cr, Mo und W gewonnen werden⁴⁶⁾:



Diese Alkali-pentacarbonylmetallate werden durch H₂O unter H₂-Entbindung oxydiert, wobei über die primär auftretenden Hydrogensalze $[\text{Me}(\text{CO})_5\text{H}]^-$ zweikernige Hydrogen-dekacarbonyl-dimetallate entstehen⁴⁷⁾:

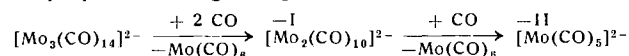


Kürzlich konnten die zweikernigen Dekacarbonyl-dimetallate unmittelbar aus den Hexacarbonylen der Chrom-Gruppe durch Reduktion mit Natriumborhydrid in flüssigem Ammoniak dargestellt werden⁴⁸⁾:



Läßt man $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit NaBH_4 in Tetrahydrofuran reagieren, so erhält man die dreikernigen Carbonylmetallate

$\text{Na}_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$ und $\text{Na}_2[\text{Mo}_3(\text{CO})_{14}]$ ⁴⁹⁾. Entscheidend für die Bildung dieser Salze ist die Entfernung des freierwerdenden Kohlenoxyds, da andernfalls Rückreaktion unter Disproportionierung erfolgt:



IV. Bildung von Carbonylmetallaten aus Metall-Verbindungen in wäßriger Phase

Auch durch Reduktion von Metallsalzen in wäßriger Phase bei Anwesenheit von Kohlenoxyd lassen sich Carbonylmetallate gewinnen^{50 a)}. CO kann selbst als Reduktionsmittel wirken, wie bei der auch technisch bedeutsamen Darstellung von Tetracarbonylkobaltat(-I) und -ferrat(-II) nach Reppe⁵¹⁾. Eingehend untersucht wurden die Kohlenoxyd-Reaktionen schwefel-haltiger Nickel- und Kobalt-Verbindungen, besonders der Sulfide dieser Metalle⁵²⁾ oder ihrer Komplexe mit organischen Thiosäuren^{50 a)} (bei Nickel wird hierbei ausschließlich $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gebildet). Besonders glatt verlaufen Umsetzungen dieser Art unter Anwendung starker Reduktionsmittel wie Dithionit oder

⁴⁵⁾ H. Behrens u. F. Lohöfer, Z. Naturforsch. 8b, 691 [1953].

⁴⁶⁾ H. Behrens u. R. Weber, Z. anorg. allg. Chem. 291, 122 [1957].

⁴⁷⁾ H. Behrens u. W. Klek, ebenda 292, 151 [1957].

⁴⁸⁾ H. Behrens u. W. Haag, Z. Naturforsch. 14b, 600 [1959].

⁴⁹⁾ H. Behrens u. W. Haag, Chem. Ber. 94, [1961], im Druck.

⁵⁰⁾ a) Zusammenfassende Darstellung: W. Hieber, Angew. Chem. 64, 465 [1952]; b) E. O. Fischer u. W. Hieber, Z. anorg. allg. Chem. 271, 229 [1953].

⁵¹⁾ W. Reppe: Neue Entwicklungen auf dem Gebiet des Acetylens und Kohlenoxyds, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949, S. 118.

⁵²⁾ H. Behrens u. E. Eisenmann, Z. anorg. allg. Chem. 278, 155, 165 [1955].

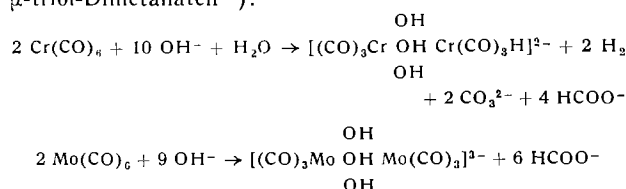
Formamidinsulfinsäure^{50a, b}). Schließlich konnte die Kohlenoxyd-Reaktion im System Kobalt(II)-Salz-KCN, die über Cyano-carbonylkobaltate(-I) zum $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ führt, aufgeklärt werden⁵³).

C. Carbonylmetallate heterogenen Bautyps

Neben den „reinen“ Carbonylmetallaten sind noch eine Reihe von Anionen aufgefunden worden, die neben CO andere Liganden enthalten.

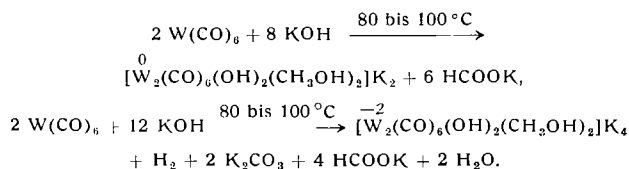
I. Basenreaktionsprodukte der Hexacarbonyle der Chrom-Gruppe und des Dirhenium-dekacarbonyls

Die Hexacarbonyle der Chrom-Gruppe nehmen in ihrem Verhalten gegenüber alkoholischen Laugen eine typische Sonderstellung ein. Sie bilden dabei nicht einfach gebaute Carbonylmetallate des Typs $[\text{Me}(\text{CO})_5]^{2-}$ ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), vielmehr entstehen mehrkernige, meist dimere Carbonylmetallate mit komplex gebundenen OH- bzw. Methoxyl-Gruppen. So reagieren Chromcarbonyl – vermutlich über das Anion $[\text{CrH}(\text{CO})_5]^-$ – und Molybdäncarbonyl im System Äthanol-Alkalilauge zu zweikernigen Hexacarbonyl- μ -triol-Dimetallaten⁵⁴):

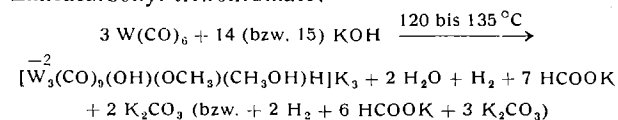


Bei den aus Methanol anfallenden Verbindungen sind eine oder zwei OH-Gruppen durch OCH_3 ersetzt.

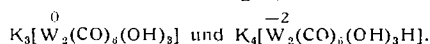
Zum Unterschied von diesen Umsetzungen, die zu Produkten mit der Oxydationsstufe 0 des Carbonylmetalls führen, liefert die entsprechende Reaktion des $\text{W}(\text{CO})_6$ unter teilweiser Reduktion ein Anion mit negativer Oxydationszahl der Wolfram-Atome⁵⁵). Bei 100 °C entsteht aus Methanol/KOH ein Gemisch von Hexacarbonyl- μ -diol-dimethanol-diwolfram(0) und (-II):



Bei höheren Temperaturen bilden sich hingegen dreikernige Enneacarbonyl-triwolframate:

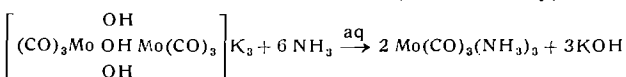


Bei Anwendung von äthanolischer KOH erhält man wieder alkoholfreie Verbindungen, nämlich

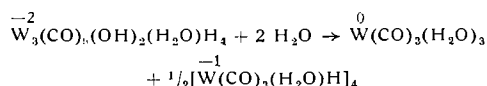


Der ionogene Bau der diamagnetischen Basenreaktionsprodukte wird durch die Leitfähigkeit ihrer wäßrigen Lösungen, durch potentiometrische Titration der Kalium-Salze sowie durch die Möglichkeit, die Anionen mit Kationen wie $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ bzw. die Kalium-Ionen mit $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ auszufällen, sichergestellt. Die Struktur der zweikernigen Komplexe mit koordinativ sechszähligen Metall-Atomen erklärt in einfacher Weise ihr Verhalten gegenüber wäßrigem Ammoniak und Aminen. Unter Lösung der μ -ol-Brük-

kenbindungen und Abspaltung von Kaliumhydroxyd entstehen Verbindungen vom Tricarbonyltriammin-Typ, z. B.

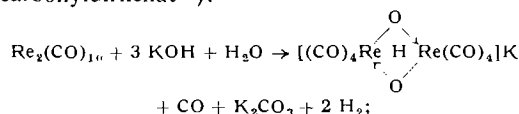


Zudem weisen die IR-Spektren keine für CO-Brücken charakteristischen Frequenzen auf; es müssen daher μ -ol-Brücken vorliegen. Durch Umsetzungen der Basenreaktionsprodukte mit der äquivalenten Menge Mineralsäure werden die entsprechenden zwei- und dreikernigen Wasserstoff-Verbindungen gewonnen. Beim Erhitzen einer wäßrigen Lösung wird der dreikernige Wolframcarbonylwasserstoff unter Abspaltung von Tricarbonylwolfram(0)-Verbindungen und Bildung eines polymeren (vierkernigen) Hydrids aufgespalten⁵⁶):

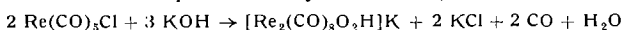


Von diesem vierkernigen Wolframcarbonylwasserstoff lassen sich gleichfalls Salze, z. B. mit Hexamminnickel(II)-Kation, isolieren.

Auch die Umsetzung des Rheniumcarbonyls mit wäßrig-alkoholischer KOH führt nicht zu dem erwarteten Pentacarbonylrhenat(-I), das nach neueren Untersuchungen als äußerst starke Base im wäßrigen System praktisch vollkommen zu $\text{HRe}(\text{CO})_5$ hydrolysiert. Vielmehr entsteht in einer Ausweichreaktion zweikerniges μ -Dioxohydrogen-octacarbonyldirhenat⁵⁷):

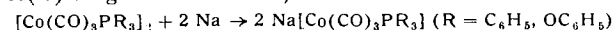
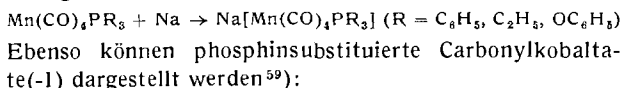


das entbundene Kohlenoxyd reagiert unter Formiat-Bildung. Dieselbe Verbindung erhält man bei der Basenreaktion des Chloro-pentacarbonylrheniums⁵⁷):



II. Phosphin-substituierte Carbonylmanganate(-I) und -kobaltate(-I); Nitrosylcarbonylferrat

Bei den ionogen gebauten Carbonylmetallaten konnte bisher eine Substitution des koordinativ gebundenen Kohlenoxyds durch Phosphine und ähnliche Liganden – wegen der schon erwähnten Verfestigung der $\text{Me}-\text{C}-\text{O}$ -Bindung – nicht beobachtet werden. Die Darstellung substituierten Carbonylmetallate gelingt jedoch, wenn man von den ungeladenen Metallcarbonyl-Derivaten ausgeht und sie mit Alkali amalgam in indifferentem Medium reduziert. Speziell die phosphin-substituierten Mangancarbonyle werden mit Natrium amalgam in Tetrahydrofuran oder Dimethyläther leicht und quantitativ reduziert⁵⁸), da sie oft einkernig sind und ein ungepaartes Elektron aufweisen:



Eisennitrosylcarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$, liefert durch Reduktion mit Natrium amalgam in indifferenten Mitteln ein Carbonylmetallat heterogenen Typs, das Natrium-nitrosyl-tricarbonylferrat, $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]$ ⁶⁰). Es entsteht auch bei der Reaktion von Eisennitrosylcarbonyl mit alkoholischer Alkalilauge sowie aus Tetracarbonylferrat und Nitrit oder bemerkenswerterweise fast quantitativ, durch Einwirkung

⁵⁶) W. Hieber u. K. Englert, ebenda 300, 311 [1959].

⁵⁷) W. Hieber u. L. Schuster, ebenda 285, 205, 214 [1956].

⁵⁸) W. Hieber, G. Faulhaber u. F. Theubert, Z. Naturforsch. 15b, 326 [1960].

⁵⁹) E. Lindner, Diplomarbeit, T. H. München 1960.

⁶⁰) W. Hieber u. H. Beutner, Z. Naturforsch. 15b, 323 [1960].

⁵³) W. Hieber u. Chr. Bartenstein, ebenda 276, 1 [1954].

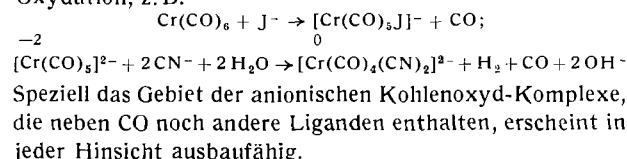
⁵⁴) W. Hieber, K. Englert u. K. Rieger, ebenda 300, 288, 295 [1959].

⁵⁵) W. Hieber, K. Englert u. K. Rieger, ebenda 300, 304 [1959].

von Hydroxylamin auf Tetracarbonylferrat⁶¹). Das tiefgelbe Ion $[\text{Fe}(\text{CO})_5\text{NO}]^-$ entspricht in Bau und Ladung sowie in seinem chemischen Verhalten, namentlich hinsichtlich der Salzbildung, dem $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$.

III. Überblick über heterogene Carbonylmetallate

Von Carbonylmetallaten heterogenen Bautyps sind weiterhin eine große Anzahl von cyan-, halogen- sowie auch cyclopentadien-haltigen Anionen bekannt, deren wichtigste Typen in Tabelle 4 zusammengestellt wurden. Sie entstehen häufig aus neutralen Carbonylen durch Substitution oder aus Carbonylmetallaten unter gleichzeitiger Oxydation, z. B.



V	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3]^{2-62)}$
Cr	$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]^-$ ⁶³⁾ , $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]^-$, $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]^{2-64)}$, $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^{3-65)}$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$ ⁶⁶⁾ $[\text{Cr}_2(\text{CO})_8(\text{OH})_3\text{H}]^{2-54,67)}$
Mo	$[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{J}]^-$ ⁶⁸⁾ , $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$ ⁶⁹⁾ , $[\text{Mo}_2(\text{CO})_8(\text{OH})_3]^{3-54,67)}$
W	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]^-$ ⁶⁶⁾ , $[\text{W}_2(\text{CO})_6(\text{OH})_3]^{3-}$, $[\text{W}_2(\text{CO})_6(\text{OH})_3\text{H}]^{4-}$, $[\text{W}_2(\text{CO})_6(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{2-}$, $[\text{W}_2(\text{CO})_6(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{4-}$, $[\text{W}_3(\text{CO})_9(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{H}]^{3-}$, $[\text{W}_4(\text{CO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-55,56)}$
Mn	$[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PR}_3]^-$ ⁵⁸⁾ , $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]^-$ ⁶⁸⁾
Re	$[\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{O}_2\text{H}]^-$ ⁵⁷⁾ , $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CN})_3]^-$ ⁵⁷⁾
Fe	$[\text{Fe}(\text{CO})_5\text{NO}]^-$ ⁶⁰⁾ , $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ ⁶⁹⁾ , $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]^{3-70)}$
Co	$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3]^-$ ⁵⁹⁾ , $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{CN})(\text{NO})]^-$, $[\text{Co}(\text{CO})(\text{CN})_2(\text{NO})]^{2-71)}$, $[\text{Co}(\text{CO})(\text{CN})_3]^{2-53)}$
Ir	$[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{J}_4]^-$ u. a. ⁷²⁾
Ni	$[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{CN})_2]^{2-}$, $[\text{Ni}_2(\text{CO})_4(\text{CN})_5]^{4-73)}$
Pt	$[\text{Pt}(\text{CO})\text{X}_3]^-$ ⁷⁴⁾ (X = Halogen)

Tabelle 4. Carbonylmetallate heterogenen Bautyps

D. Schlußbemerkung zum reaktiven Verhalten der Carbonylmetallate

Nichtionogene Derivate der Carbonylmetallate sind die Carbonylwasserstoffe, gewisse unpolare Schwermetall-Derivate und die Organometallcarbonyle. Seit jeher wurde den Carbonylhydriden, als deren erste Vertreter $\text{FeH}_2(\text{CO})_4$ und $\text{CoH}(\text{CO})_4$ bekannt geworden sind^{1,75)}, großes Interesse entgegengebracht. Sie entstehen allgemein durch Säurezersetzung der Carbonylmetallate; zuletzt wurden die Pentacarbonylhydride von Mn¹¹⁾ und Re⁷⁶⁾ eingehend untersucht.

⁶¹⁾ H. Beutner, unveröffentlicht.

⁶²⁾ E. O. Fischer u. S. Vigoureux, Chem. Ber. 91, 2205 [1958].

⁶³⁾ E. O. Fischer u. K. Öfele, ebenda 93, 1156 [1960].

⁶⁴⁾ H. Behrens u. J. Köhler, Z. Naturforsch. 14b, 463 [1959].

⁶⁵⁾ W. Hieber, W. Abeck u. H. K. Platzer, Z. anorg. allg. Chem. 280, 256 [1955].

⁶⁶⁾ E. O. Fischer, W. Hafner u. H. O. Stahl, ebenda 282, 47 [1955].

⁶⁷⁾ Vom gleichen Verbindungstyp existieren auch Komplexe, in denen 1 bis 3 OH-Gruppen durch OCH₃ ersetzt sind.

⁶⁸⁾ W. Hieber u. W. Schropp jr., Z. Naturforsch. 14b, 461 [1959].

⁶⁹⁾ E. O. Fischer u. R. Böttcher, ebenda 10b, 600 [1955].

⁷⁰⁾ W. Hieber, R. Nast u. Chr. Barlenstein, Z. anorg. allg. Chem. 272, 32 [1953] und die dort zit. Lit.

⁷¹⁾ R. Nast u. M. Rohmer, ebenda 285, 271 [1956].

⁷²⁾ M. Angelotta, S. Maccone, L. Malatesta u. L. M. Vallarino, Diskussionsvortrag, XVII. Internat. Kongr. Reine Angew. Chemie, München 1959; Intern. Conf. Coordination Chemistry, London 1959.

⁷³⁾ R. Nast u. H. Roos, Z. anorg. allg. Chem. 272, 242 [1953].

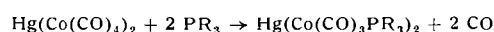
⁷⁴⁾ F. Mylius u. F. Foerster, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 2426 [1891]; L. Malatesta, Diskussionsvortrag, XVII. Internat. Kongr. Reine Angew. Chemie, München 1959.

⁷⁵⁾ W. Hieber, H. Vetter u. H. Schulten, Z. anorg. allg. Chem. 212, 145 [1933]; 232, 17, 29 [1937]; Z. Elektrochem. 40, 158 [1934].

⁷⁶⁾ W. Hieber u. G. Braun, Z. Naturforsch. 14b, 132 [1959]. — Über $\text{ReH}(\text{CO})_5$ und $\text{ReD}(\text{CO})_5$ wird demnächst an anderer Stelle eingehend berichtet.

In struktureller Hinsicht waren diese Hydrid-Komplexe Gegenstand vielfacher Diskussionen, speziell über das Problem der Lokalisierung der Wasserstoff-Atome. Nunmehr kann — vor allem auf Grund kernmagnetischer Resonanz- und IR-spektroskopischer Untersuchungen — das Vorliegen einer direkten Metall-Wasserstoff-Bindung als gesichert gelten⁷⁷⁾.

Die lange bekannten Quecksilber-Derivate⁷⁸⁾ der Metallcarbonylwasserstoffe $\text{HgFe}(\text{CO})_4$ und $\text{Hg}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$, denen sich die Manganverbindung $\text{Hg}(\text{Mn}(\text{CO})_5)_2$ anschließt⁷⁹⁾, sind typisch unpolar und sehr stabil. Die Umsetzungen des Kobaltcarbonylquecksilbers⁸⁰⁾ mit verschiedenartigen Komplexliganden gestatten die Beurteilung des jeweiligen Reaktionstyps. N- und O-Basen sowie Isonitrile geben unter Hg-Abscheidung die bekannten Basenreaktionen (Kap. B II b), mit Verbindungen des dreibindigen Phosphors und seiner Homologen hingegen treten Substitutionen ein:



Weiterhin wurden Reaktionen von Tetracarbonylferrat mit Verbindungen von Elementen der 3. bis 5. Hauptgruppe, d. h. des As, Sb, Bi, vorwiegend in ihrer dreiwertigen Form, ferner mit Zinn-, Blei- und Thalliumsalz-Lösungen untersucht⁸¹⁾. Dabei bilden sich nichtionogene mehrkernige Eisencarbonyle verschiedenen Typs, nämlich $\text{As}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$, $\text{SbFe}_2(\text{CO})_8$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_5(\text{CO})_{20}$, $\text{Sn}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{20}$, $\text{PbFe}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Ti}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Wenn es sich hier auch nicht um salzartige Verbindungen handelt, so ist doch das Bauprinzip ein- oder mehrkerniger Carbonylferrate nicht zu verkennen.

Organometall-hydroxyde oder Organometall-halogenide reagieren mit Carbonylferrat- oder -kobaltat-Lösungen unter Bildung von im allgemeinen leicht zersetzlichen Organometall-eisen-⁸²⁾ bzw. -kobaltcarbonylen⁸³⁾, z. B. $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{PbFe}(\text{CO})_4$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$. Echte Organometallcarbonyle, d. h. Verbindungen mit CO und organischem Rest am gleichen Metall-Atom, konnten erst in jüngster Zeit isoliert werden, und zwar durch Umsetzung von Alkali-carbonylmetallaten mit Alkyl- und Acylhalogeniden. Während Methyl-tetracarbonylkobalt, $\text{H}_3\text{C}-\text{Co}(\text{CO})_4$, labil ist⁸⁴⁾, zeichnen sich die Organo-mangan- und -rhenium-pentacarbonyle⁸⁴⁾, $\text{RMn}(\text{CO})_5$ und $\text{RRe}(\text{CO})_5$, durch große Beständigkeit aus. Die Verbindungen verdienen als Übergangsglieder zwischen reinen Metallcarbonylen und Metallorganen besondere Beachtung.

An der Entwicklung dieses Teilgebiets der Chemie der Metallcarbonyle haben Prof. Dr. H. Behrens und Dr. J. Sedlmeier entscheidenden Anteil gehabt. Der Autor ist seinen Mitarbeitern, deren Namen in den jeweiligen Zitaten aufgeführt sind, für ihr Geschick und ihre Einsatzfreudigkeit zu aufrichtigem Dank verbunden. Für die wertvolle Unterstützung unserer Arbeiten sprechen wir der Direktion der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik A.G., Ludwigshafen/Rhein, sowie dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unseren verbindlichsten Dank aus.

Eingegangen am 5. August 1960 [A 67]

⁷⁷⁾ Zusammenfassende Darstellung: M. L. H. Green, Angew. Chem. 72, 719 [1960].

⁷⁸⁾ Zusammenfassende Darstellung: W. Hieber, ebenda 55, 4 [1942].

⁷⁹⁾ W. Hieber u. W. Schropp jr., Chem. Ber. 93, 455 [1960].

⁸⁰⁾ W. Hieber u. R. Breu, ebenda 90, 1259 [1957].

⁸¹⁾ W. Hieber, J. Gruber u. F. Lux, Z. anorg. allg. Chem. 300, 275 [1959].

⁸²⁾ F. Hein u. E. Heuser, ebenda 255, 125 [1947].

⁸³⁾ W. Hieber u. R. Breu, Chem. Ber. 90, 1270 [1957].

⁸⁴⁾ W. Hieber u. G. Wagner, Liebigs Ann. Chem. 618, 24 [1958]; W. Hieber, G. Braun u. W. Beck, Chem. Ber. 93, 901 [1960] und die dort zitierte Literatur.