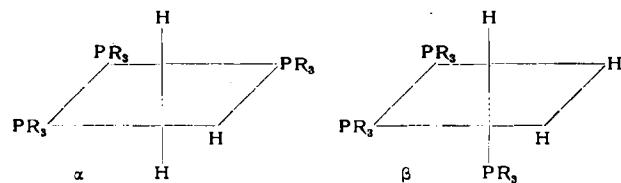


## Neue Hydrid-Komplexe des Iridiums

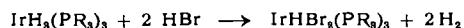
Von Prof. Dr. L. MALATESTA, Dr. M. ANGOLETTA,  
Dr. A. ARÀNEO und Dr. F. CANZIANI

Istituto di Chimica Generale ed Inorganica della Università  
Milano (Italien)

Behandelt man eine äthanolische Lösung von Iridiumtribromidhydrat mit einem Überschluß (4 Mol) Triphenylphosphin ( $\text{PR}_3$ ) und gibt nach und nach  $\text{NaBH}_4$  zu, so erhält man ein Gemisch aus zwei isomeren Verbindungen ( $\alpha$  und  $\beta$ ). Diese lassen sich durch fraktionierte Kristallisation trennen. Zusammensetzung und Molekulargewicht entsprechen der Formel  $\text{IrH}_3(\text{PR}_3)_3$ . Das wenig lösliche Isomere ( $\alpha$ ) erscheint in farblosen, durchsichtigen, prismatischen Kristallen ( $\text{Fp} 173^\circ\text{C}$ ), die gegen Luft und Wasser stabil, aber lichtempfindlich sind. Das besser lösliche Isomere ( $\beta$ ) besitzt analoge Eigenschaften und schmilzt bei  $152-153^\circ\text{C}$ . Das  $\alpha$ -Isomere besitzt im IR-Spektrum zwei intensive Banden bei  $2130$  und  $1750 \text{ cm}^{-1}$ , die der Ir-H-Valenzschwingung zugeschrieben werden. Das  $\beta$ -Isomere zeigt eine intensive Bande bei  $2075 \text{ cm}^{-1}$ . Auf Grund des Dipolments von  $2,75$  bzw.  $4,3$  Debye ordnen wir den beiden Isomeren folgende Strukturformeln zu:



Diese Verbindungen reagieren mit Halogenwasserstoffsäuren unter Freisetzung von 2 Mol Wasserstoff und Bildung des gleichen Dihalogenhydrids; dieses gehört der kürzlich von *Chatt*<sup>1)</sup> beschriebenen Serie zu:



Mit Perchlorsäure in Alkohol entsteht das Monoperchlorat  $\text{IrH}_2(\text{PR}_3)_3\text{ClO}_4$ , welches in Aceton-Lösung den elektrischen Strom leitet. Mit organischen Mono- oder Dicarbonsäuren bilden sich kristalline, in organischen Lösungsmitteln lösliche Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{IrH}_3(\text{PR}_3)_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Acetat}, \text{Hydrogenoxalat}, \text{Hydrogenmalonat}, \text{Hydrogentartrat}$ ), wobei 1 Mol Wasserstoff frei wird. Analoges Trihydride erhält man mit Triphenylaisatin.

Eingegangen am 20. März 1961 [Z 69]

<sup>1)</sup> *J. Chatt u. B. L. Shaw, Chem. and Ind. 1960, 931.*

## Hydrid-Komplexe des Rheniums

Von Prof. Dr. L. MALATESTA, Dr. M. FRENI  
und Dr. V. VALENTI

Istituto di Chimica Generale ed Inorganica della Università  
Milano (Italien)

Bis-triphenylphosphin-rheniumdihalogenide,  $\text{ReX}_3(\text{PR}_3)_2$ , liefern mit  $\text{NaBH}_4$  in Äthanol eine rote, kristalline, diamagnetische, an der Luft stabile Substanz der Zusammensetzung  $\text{ReH}_3(\text{PR}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_2$  vom  $\text{Fp} 155^\circ\text{C}$ . Beim Umkristallisieren aus Benzol geht sie in  $\text{ReH}_3(\text{PR}_3)_3$  über. Diese Hydride besitzen im IR-Spektrum eine Bande bei  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , die der Re-H-Valenzschwingung zugeordnet wird.

Mit überschüssigem Triphenylphosphin entsteht eine gelbe, kristalline, diamagnetische, an der Luft stabile Verbindung der Zusammensetzung  $\text{ReH}_3(\text{PR}_3)_4$ ,  $\text{Fp} 147^\circ\text{C}$ . Sie besitzt eine Bande bei  $2050 \text{ cm}^{-1}$ .

Beide Hydride liefern mit Jod in Xylool 1,5 Mol Wasserstoff pro Rhenium-Atom; mit Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoff-Gas in Benzol entstehen 3,5 Mol Wasserstoff:



Die Verbindungen des Typs  $\text{ReX}_4(\text{PR}_3)_2$  sind kristallin und paramagnetisch mit  $\mu = 3,84 \text{ BM}$ . Sie bilden sich auch durch Reaktion der beiden Hydride mit Chlor oder Brom in siedendem Tetrachlorkohlenstoff.

Erhitzt man die Hydride unter Stickstoff in  $\text{PR}_3$  als Lösungsmittel, so wird fast quantitativ Wasserstoff freigesetzt.

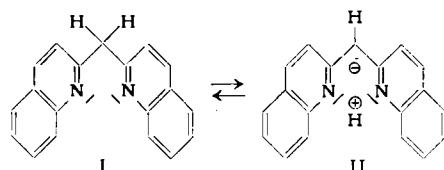
Eingegangen am 20. März 1961 [Z 70]

## Chelatkomplexe mit Dichinolyl-(2)-methan

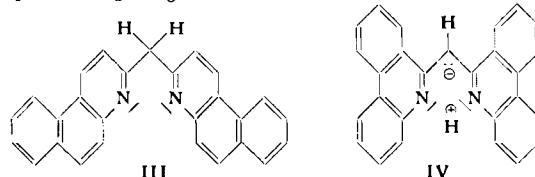
Von Prof. Dr. G. SCHEIBE, Dr. H. J. FRIEDRICH,  
Dipl.-Chem. W. GÜCKEL und Dipl.-Chem. H. H. CREDNER

Physikalisch-Chemisches Institut der T. H. München

Dichinolyl-(2)-methan tritt farblos als I und rot als II auf, wobei die tautomeren rote Form II ein zwitterionisches N-H...N-Wasserstoffbrücken-Chelat ist<sup>1,2)</sup>.

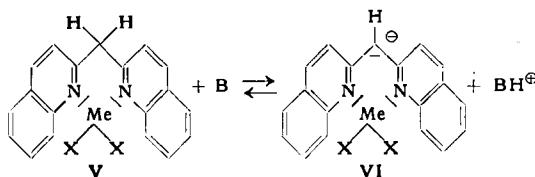


I bildet mit Halogeniden geeigneter zweiwertiger Metalle ( $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$ ) tetraedrische Chelatkomplexe vom Typ der Dihalogendi-ammine, wobei sterische Effekte bestimmen sind: Das Zentralmetall darf keinen wesentlich größeren Ionenradius als  $0,70 \text{ \AA}$  haben und im vierfach koordinierten Zustand muß eine tetraedrische Bindungskonfiguration möglich sein<sup>3)</sup>. Analog Dichinolyl-(2)-methan verhält sich III, im Gegensatz zu IV, da nur die farblose Form mit freien Elektronenpaaren an beiden N-Atomen zur Komplexbildung fähig ist.

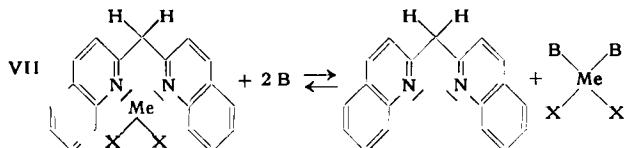


III liegt nämlich weitgehend in der farblosen Form, IV in der roten Form mit durch das Proton blockierten N-Atomen vor<sup>4)</sup>. Auch das in tautomeren Formen existierende Trichinolyl-(2)-methan<sup>1)</sup> bildet keine Komplexe, da – wahrscheinlich begründet durch den Raumannspruch des dritten Chinolin-Rings in der farblosen Form mit tetraedrischem Brücken-C-Atom – die Komplexbildung sterisch gehindert wird<sup>4)</sup>.

Die farblosen Komplexe V sind CH-Säuren und bilden mit organischen Basen B durch Dissoziation rote Anionen VI mit charakteristischen Absorptionsspektren<sup>5)</sup>.

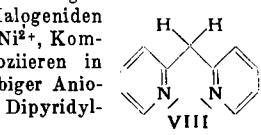


Die Geschwindigkeit der Dissoziation und der Dissoziationsgrad sind meßbar und von der Art der Liganden des Zentralmetalls abhängig<sup>5)</sup>. Der Dissoziationsgrad kann durch steigende Basizität der Base B erhöht werden, wobei schließlich eine Konkurrenzreaktion (VII) eintritt<sup>6)</sup>.



Auch Dichinolyl-(2)-amin bildet mit  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  Chelatkomplexe<sup>3)</sup>.

Dipyridyl-(2)-methan (VIII), welches als Base selbst im Gegensatz zu anderen Angaben<sup>6)</sup> nur in der I analogen farblosen Form VIII existiert<sup>7)</sup>, bildet ebenfalls mit Halogeniden von  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$ , aber auch mit  $\text{Ni}^{2+}$ , Komplexe<sup>7)</sup>. Auch diese Komplexe dissoziieren in organischen Basen unter Bildung farbiger Anionen<sup>7)</sup>. Analog VIII verhält sich das Dipyridyl-(2)-amin<sup>8)</sup>.



Eingegangen am 30. März 1961 [Z 71]

<sup>1)</sup> G. Scheibe u. W. Riess, Chem. Ber. 92, 2189 [1959]. – <sup>2)</sup> G. Scheibe u. H. J. Friedrich, Chem. Ber., im Druck. – <sup>3)</sup> Dieselben, Z. Elektrochem. 64, 720 [1960]. – <sup>4)</sup> H. J. Friedrich, Dissertation. T. H. München 1961. – <sup>5)</sup> E. Leete u. L. Myarion, Canad. J. Chem. 30, 563 [1952]. – <sup>6)</sup> E. Bayer, Angew. Chem. 72, 566 [1960]. – <sup>7)</sup> W. Gückel, Dipl.-Arb., T. H. München 1961. – <sup>8)</sup> H. H. Credner, Dipl.-Arb., T. H. München 1961.