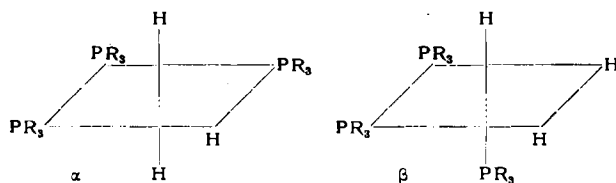


Neue Hydrid-Komplexe des Iridiums

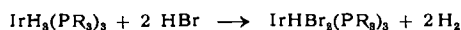
Von Prof. Dr. L. MALATESTA, Dr. M. ANGOLETTA,
Dr. A. ARÀNEO und Dr. F. CANZIANI

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

Behandelt man eine äthanolische Lösung von Iridiumtribromid-hydrat mit einem Überschuß (4 Mol) Triphenylphosphin (PR_3) und gibt nach und nach NaBH_4 zu, so erhält man ein Gemisch aus zwei isomeren Verbindungen (α und β). Diese lassen sich durch fraktionierte Kristallisation trennen. Zusammensetzung und Molekulargewicht entsprechen der Formel $\text{IrH}_3(\text{PR}_3)_3$. Das wenig lösliche Isomere (α) erscheint in farblosen, durchsichtigen, prismatischen Kristallen (Fp 173 °C), die gegen Luft und Wasser stabil, aber lichtempfindlich sind. Das besser lösliche Isomere (β) besitzt analoge Eigenschaften und schmilzt bei 152–153 °C. Das α -Isomere besitzt im IR-Spektrum zwei intensive Banden bei 2130 und 1750 cm^{-1} , die der Ir-H-Valenzschwingung zugeschrieben werden. Das β -Isomere zeigt eine intensive Bande bei 2075 cm^{-1} . Auf Grund des Dipolmoments 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 Chatt¹⁾ beschriebenen Serie zu:



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

Eingegangen am 20. März 1961 [Z 69]

¹⁾ I. 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, $\text{ReX}_2(\text{PR}_3)_2$, liefern mit NaBH_4 in Äthanol eine rote, kristalline, diamagnetische, an der Luft stabile Substanz der Zusammensetzung $\text{ReH}_3(\text{PR}_3)_2$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) vom Fp 155 °C. Beim Umkristallisieren aus Benzol geht sie in $\text{ReH}_3(\text{PR}_3)_2$ über. Diese Hydride besitzen im IR-Spektrum eine Bande bei 2000 cm^{-1} , die der Re-H-Valenzschwingung zugeordnet wird.

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

Beide Hydride liefern mit Jod in Xylol 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 $\mu = 3,84$ BM. Sie bilden sich auch durch Reaktion der beiden Hydride mit Chlor oder Brom in siedendem Tetrachlorkohlenstoff.

Erhitzt man die Hydride unter Stickstoff in PR_3 als Lösungsmittel, so wird fast quantitativ Wasserstoff freigesetzt.

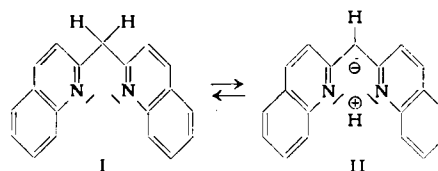
Eingegangen am 20. März 1961 [Z 70]

Chelatkomplexe mit Dichinoly(2)-methan

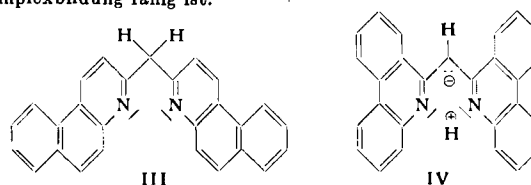
Von Prof. Dr. G. SCHEIBE, Dr. H. J. FRIEDRICH,
Dipl.-Chem. W. GÜCKEL und Dipl.-Chem. H. H. CREDNER

Physikalisch-Chemisches Institut der T. H. München

Dichinoly(2)-methan tritt farblos als I und rot als II auf, wobei die tautomere rote Form II ein zwitterionisches N-H...N-Wasserstoffbrücken-Chelat ist^{1,2)}.

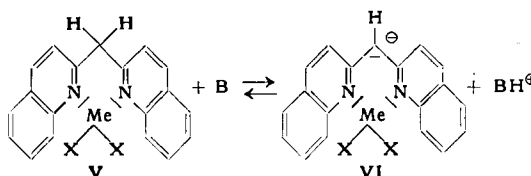


I bildet mit Halogeniden geeigneter zweiwertiger Metalle (Zn^{2+} und Co^{2+}) tetraedrische Chelatkomplexe vom Typ der Dihalogendiammine, wobei sterische Effekte bestimmend sind: Das Zentralmetallion darf keinen wesentlich größeren Ionenradius als 0,70 Å haben und im vielfach koordinierten Zustand muß eine tetraedrische Bindungskonfiguration möglich sein³⁾. Analog Dichinoly(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.

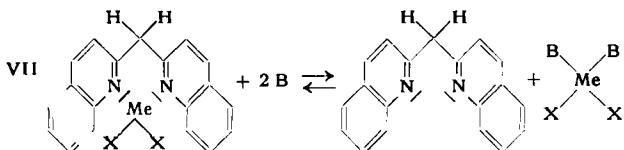


III liegt nämlich weitgehend in der farblosen Form, IV in der roten Form mit durch das Proton blockierten N-Atomen vor⁴⁾. Auch das in tautomeren Formen existierende Trichinoly(2)-methan¹⁾ bildet keine Komplexe, da – wahrscheinlich begründet durch den Raumanpruch des dritten Chinolin-Rings in der farblosen Form mit tetraedrischem Brücken-C-Atom – die Komplexbildung sterisch gehindert wird⁴⁾.

Die farblosen Komplexe V sind CH-Säuren und bilden mit organischen Basen B durch Dissoziation rote Anionen VI mit charakteristischen Absorptionsspektren⁵⁾.



Die Geschwindigkeit der Dissoziation und der Dissoziationsgrad sind meßbar und von der Art der Liganden des Zentralmetalls abhängig⁶⁾. Der Dissoziationsgrad kann durch steigende Basizität der Base B erhöht werden, wobei schließlich eine Konkurrenzreaktion (VII) eintritt⁴⁾.



Auch Dichinoly(2)-amin bildet mit Zn^{2+} und Co^{2+} Chelatkomplexe³⁾.

Dipyridyl(2)-methan (VIII), welches als Base selbst im Gegensatz zu anderen Angaben⁶⁾ nur in der I analogen farblosen Form VIII existiert⁷⁾, bildet ebenfalls mit Halogeniden von Zn^{2+} und Co^{2+} , aber auch mit Ni^{2+} , Komplexe⁷⁾. Auch diese Komplexe dissoziieren in organischen Basen unter Bildung farbiger Anionen⁷⁾. Analog VIII verhält sich das Dipyridyl(2)-amin⁸⁾.

Eingegangen am 30. März 1961 [Z 71]

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