

satz mit 6 g S_4N_4); es befindet sich in der 14.–47. Fraktion (je 25 ml). Um die Verbindung in reiner Form zu erhalten, muß man aus Petroläther umkristallisieren. Verbindung (2) wird analog gereinigt.

In Isooctan zeigen die Produkte folgende UV-Absorptionen:

- (1): $\lambda_{\text{max}} = 228 \text{ m}\mu (\epsilon = 9800); 280 (13500) [2]$
(2): $\lambda_{\text{max}} = 214 \text{ m}\mu (\epsilon = 23800); 250 (10600); 295 (13100)$
(3): $\lambda_{\text{max}} = 212 \text{ m}\mu (\epsilon = 24300); 236 (38300); 257 (13000); 269 (16100); 278 (19300); 293 (19000); 304 (21100); 324 (5160); 340 (2070).$

Bei der Oxydation von (1) mit alkalischer $KMnO_4$ -Lösung in der Wärme entsteht Benzoesäure (>80%). Die Reduktion mit

Natrium in Alkohol liefert α,β -Diaminoäthylbenzol. Das NMR-Spektrum von (1) enthält Signale bei 7,25–7,45 und bei 7,80–8,00 ppm (Phenyl-Protonen) sowie bei 8,77 ppm (Proton an C-4) [Verschiebungen bezogen auf Tetramethylsilan]. Die Reduktion von (2) mit Natrium in Alkohol ergibt meso- α,α' -Diphenyläthylendiamin ($F_p = 120$ –121 °C).

Eingegangen am 14. Dezember 1964, ergänzt am 5. Februar 1965
[Z 902]

[1] F. H. Marquardt, Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.) Nr. Mic 60–6303; D. C. Sen, J. Indian chem. Soc. 15, 537 (1938); R. D. West, U.S.-Pat. 3115497 (1963); Österreichische Stickstoffwerke, Österr. Pat. 230885 (1963); J. M. Ross u. W. C. Smith, J. Amer. chem. Soc. 86, 2861 (1964).

[2] Maximum mit Feinstruktur.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Koordinations-Chemie

Die 8. Internationale Konferenz für Koordinationschemie in Wien vom 7. bis 11. September 1964 stand unter der Leitung von V. Gutmann und wurde vom Verein Österreichischer Chemiker (A. Maschka) organisiert. 850 Teilnehmer aus 34 Staaten berichteten (in 155 Vorträgen) und diskutierten über die drei Hauptprobleme: Natur der chemischen Bindung in Koordinationsverbindungen, neuartige Koordinationsverbindungen sowie neuere Methoden und Ergebnisse der Koordinationschemie in Lösung [1].

Plenarvorträge [2]

Neue Ansätze in der Theorie der Komplex-Ionen und ihre physikalische Begründung

H. Hartmann, Frankfurt/Main

Es wurde ein „United-Atom-Modell“ für Komplexverbindungen entwickelt, das Aussagen über den Bereich der Ligandenfeldtheorie (Kristallfeldtheorie) hinaus bei exakter Durchführung aller Rechnungen mit erträglichem Rechenaufwand gestattet und das auch dann wirksam ist, wenn MO-LCAO-Ansätze wegen der Nichtorthogonalität der zu verschiedenen Zentren gehörenden Funktionen versagen. In diesem Modell werden wasserstoffähnliche Einzentrenfunktionen verwendet, die hinsichtlich Art und Zahl ihrer Knotenflächen wie ihrer Symmetrie den MO-LCAO-Mehrzentrenfunktionen entsprechen. Im Hamilton-Operator tritt ein c/r_2 -Glied als Korrektur auf; als Parameter werden nur ein Variationsparameter (Zeffektiv) und ein freier Parameter (c im c/r_2 -Glied) eingesetzt. Für Ti(III)- und V(III)-Komplexe lieferte dieses Modell sehr gute Übereinstimmungen mit experimentellen Daten.

Metall-Metall-Wechselwirkungen in Koordinationsverbindungen

J. Lewis, Manchester (England)

Verbindungen mit Metall-Metall-Bindung zwischen gleichen Elementen sind bisher bei sämtlichen Übergangselementen mit Ausnahme von Zn sowie der Sc-Gruppe beobachtet worden. Hierbei können die Elemente in den Oxydationsstufen

[1] Abkürzungen: El = Elementatom, L = Ligand, M = Metall, R = Organylgruppe, THF = Tetrahydrofuran; py = Pyridin, dipy = 2,2'-Dipyridyl.

(+5) bis (−1), mit den Elektronenkonfigurationen (nicht mit Liganden oder Anionen gebundene Elektronen) d^1 – d^1 bis d^9 – d^9 sowie s^1 – s^1 (nicht beobachtet d^6 – d^6) und in den verschiedenartigsten Strukturanordnungen vorliegen, z. B. Mo in $[Mo(O\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2]_2$ (d^1 – d^1), $[Mo\text{O}_2]_x$ (d^2 – d^2), $[Mo_2\text{Cl}_9]^{3-}$ (d^3 – d^3), $[Mo\text{Cl}_2]_x$ (d^4 – d^4), $[Mo(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ (d^5 – d^5) und $[Mo_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ (d^7 – d^7). Die Tendenz zur Bildung von M–M-Bindungen ist in der 2. und 3. Übergangsreihe sowie in höheren Gruppen der Übergangsmetalle und bei niederen Oxydationsstufen der Elemente stärker ausgeprägt. Neben den direkten M–M-Bindungen treten meist zusätzliche Ligandenbrücken auf. Bisweilen finden sich Blöcke aus 3, 4, 5 oder 6 miteinander verbundenen M-Atomen in der Struktureinheit, die selbst in Lösungen zusammenhalten. So besetzen jeweils 3 Re-Atome die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks in den Teilchen $[\text{ReCl}_3]_n$, $[(\text{R}_3\text{P})_3\text{Re}_2\text{Cl}_9]$, $[\text{Re}_3\text{Cl}_{11}]^{3-}$ und $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$. Eine $M \equiv M$ -Dreifachbindung wird im diamagnetischen $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ postuliert, da der W–W-Abstand mit 2,40 Å noch wesentlich geringer ist als im W-Metall (2,74 Å). $M \equiv M$ -Vierfachbindungen liegen im $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$ vor sowie im diamagnetischen $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ mit dem ungewöhnlich kurzen Re–Re-Abstand von 2,27 Å, wobei Überlappung zwischen d_{z^2} (= σ), d_{xz} und d_{yz} (= π) sowie d_{xy} (= δ)-Orbitalen auftritt.

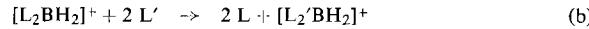
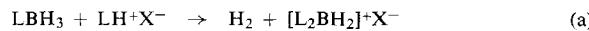
Die Zahl der Verbindungen mit σ -M–M-Bindung zwischen zwei verschiedenen Metallen ist noch relativ klein. Beobachtet wurden die Kombinationen V–Au, W–Mo, W–Au, Mo–Fe, Mn–Re, Mn–Fe, Mn–Co, Mn–Cu, Mn–Au, Fe–Co, Fe–Ni, Fe–Cu, Fe–Ag, Fe–Au, Fe–Hg, Co–Cu, Co–Ag, Co–Au, Rh–Hg, Ir–Hg, Pd–Pt und Pt–Cu. Besonders starke Bindungen zeigen die Atome mit $d^{10}s^1$ -Konfiguration. So betragen die Bindungsenergien Au–Au 51,5, Cu–Au 54,5, Ag–Au 47,6, Cr–Au 50,4 und Sn–Au 57,5 kcal/Mol. Die σ -Metall-Metall-Bindungen können infolge Elektronenrückgabe (back-donation) vom Metall zum Liganden und vom Liganden zum Metall, durch π -M–M-Bindungen, aber auch durch Abstoßungseffekte nichtbindender Orbitale und sterische Gegebenheiten stark beeinflußt werden. M–M-Bindungen werden am sichersten durch Kombination von Raman- und IR-Spektren (M–M-Frequenz < 200 cm^{-1}), Röntgenstrukturanalyse und magnetischen Messungen erkannt. Die bisher beobachteten Bindungslängen variieren bei einzelnen Elementen je nach Stärke der Bindung beträchtlich.

[2] Die vollständigen und teilweise erweiterten Plenar-Vorträge werden im Journal of Pure and Applied Chemistry gedruckt.

Tetraedrische und oktaedrische Kationenchelate der Hauptgruppenelemente

E. L. Muetterties, Wilmington, Del. (USA)

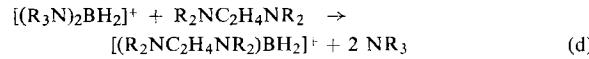
Salze wie $[\text{L}_2\text{BH}_2]^+\text{X}^-$ mit den Liganden $\text{L} = \text{R}_2\text{S}, \text{R}_3\text{N}, \text{R}_3\text{P}$ und R_3As können nach (a) und (b)



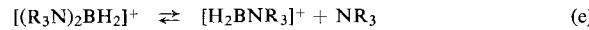
sowie durch Umsetzung von LBH_3 mit B_2H_6 , die unter H_2 -Entwicklung zu $[\text{L}_2\text{BH}_2]^+[\text{B}_2\text{H}_{11}\text{L}]^-$ führt, dargestellt werden. $[\text{L}_2\text{BH}_2]^+\text{OH}^-$ sind starke Basen, $[\text{L}_2\text{BH}_2]^+\text{Cl}^-$ starke Elektrolyte. Durch ungewöhnliche Stabilität zeichnet sich das $[(\text{R}_3\text{N})_2\text{BH}_2]^+$ -Kation aus. Es wird weder von konzentrierter Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure noch von Laugen, weder von Au^{3+} oder 30-proz. H_2O_2 bis 100°C noch von J_2 oder Friedel-Crafts-Reagentien angegriffen. Königswasser bei 100°C überführt den Komplex ohne Zerstörung in $[(\text{R}_3\text{N})_2\text{BHCl}]^+$. Die Salze zersetzen sich unterhalb 180°C nur bei Anwesenheit kleiner, kompakter Anionen nach (c) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{N}_3$).



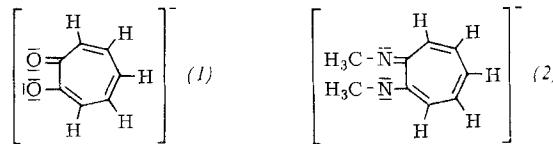
Dem über 150°C stattfindenden Amin austausch, z. B. nach (d),



kann aus theoretischen Erwägungen nur ein Dissoziationsgleichgewicht (e)



vorgelagert sein. Substitution der H-Atome gelingt nur über Radikalreaktionen. So setzt sich $[(\text{R}_3\text{N})_2\text{BH}_2]^+$ mit F_2 in wässriger Lösung zu $[(\text{R}_3\text{N})_2\text{BF}_2]^+$, mit $\text{FSO}_2\text{OOSO}_2\text{F}$ zu $[(\text{R}_3\text{N})_2\text{B}(\text{OSO}_2\text{F})_2]^+$, mit JCl zu $[(\text{R}_3\text{N})_2\text{BCl}_2]^+$ um. Die Stabilität der übrigen Komplexe nimmt in der Reihenfolge $\text{R}_3\text{N} > \text{R}_3\text{P} > \text{R}_3\text{As} > \text{R}_2\text{S}$ ab.



Mit den vom Tropolon und seinem Methylamino-methylimino-Derivat abgeleiteten Anionen (1), $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$, und (2), $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2^-$, bilden sich die pseudotetraedrischen ($\text{D}_{2\text{d}}$) Kationen $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{B}^+$ und $(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2)_2\text{B}^+$. $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{B}^+\text{Br}^-$ ist ein starker 1:1-Elektrolyt, $(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2)_2\text{B}^+\text{OH}^-$ eine starke Base. Ebenfalls starke Elektrolyte sind die pseudooktaedrischen Ionen $(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2)_3\text{El}^+\text{X}^-$ (mit $\text{El} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$).

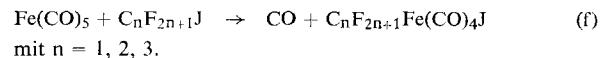
$(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3\text{SnCl}$ ist dagegen ebenso wie das sublimierbare $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3\text{SnC}_6\text{H}_5$ ein Nichteletrolyt mit 7-fach koordiniertem Sn. $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3\text{El}^+$ wird nach Versuchen mit $^{18}\text{OH}^-$ primär durch Substitution am Liganden, nicht durch Einwirkung auf das Zentralatom hydrolysiert. Dargestellt wurden ferner $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3\text{P}^{2+}$ [aus PCl_5 und 3 $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)\text{H}$], $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{As}(\text{OH})_2^+$ sowie als ebenfalls starke Elektrolyte die 8-fach koordinierten Verbindungen $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_4\text{Nb}^+\text{Cl}^-$ und $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_4\text{Ta}^+\text{Cl}^-$. $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_4\text{Nb}^+\text{Cl}^-$ hydrolysiert zu $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3\text{NbO}$, $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_4\text{Ta}^+$ dagegen nicht merklich selbst bei 140°C .

Die Rolle der Organometallverbindungen in der Entwicklung der Koordinationschemie

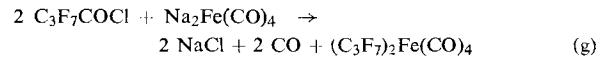
F. G. A. Stone, Bristol (England)

Ausgehend von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ wurden Komplexverbindungen mit Metall-Kohlenstoff-Bindung dargestellt, deren Erforschung neuartige Stoffklassen erschloß und die Entwicklung der Koor-

dinationschemie wie der metallorganischen Chemie entscheidend förderte. So reagiert $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ mit Cycloheptatrien zum π -Aromatenkomplex $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)$ mit V in der Oxydationsstufe Null. In dem ebenfalls über $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ gebildeten, schwach paramagnetischen $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CH}_3)_2]_2$ liegt ein Zweikernkomplex mit 4 $\text{S}(\text{CH}_3)$ -Brücken und starken V-V-Bindungen vor, wobei der paramagnetische Zustand noch innerhalb des thermischen Bereiches auftritt. Eisenpentacarbonyl wird schon bei Raumtemperatur nach (f) zu σ -Perfluoralkyl-Eisen-Komplexen substituiert:



Analog lassen sich z. B. $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})\text{J}$ oder $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})\text{J}$ darstellen. Mit Dibutyl-divinylzinn setzt sich $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnFe}(\text{CO})_4]_2$ um. Das zu $\text{Fe}(\text{CO})_5$ isostere $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{NO}$ mit trigonal bipyramidaler Struktur, eine tiefrote, luftempfindliche, diamagnetische Flüssigkeit, deren Dämpfe an Brom erinnern, bildet sich aus $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{-NCH}_3\text{-NO}$ in Äther bei 25°C im Dunkeln. Tetrafluoräthylen addiert sich in Pentan bei 20°C und 2 atm an $\text{HMn}(\text{CO})_5$ zu $\text{HCF}_2\text{-CF}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$. Analoge Reaktionen ließen sich mit Carbonylhydriden des W, Re, Fe wie mit $\text{RMn}(\text{CO})_5$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) einerseits und mit ClFC=CF_2 , $\text{Cl}_2\text{C=CF}_2$ und $\text{F}_3\text{C-C}\equiv\text{C-CF}_3$ andererseits durchführen. $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ reagiert mit $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$ oder $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ zu den Carbonylkomplexen mit covalenten Hetero-Metall-Metall-Bindung $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe-Mn}(\text{CO})_5$ bzw. $(\text{CO})_5\text{Re-Mn}(\text{CO})_5$, mit Perfluoralkylcarbonylchloriden zu $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COMn}(\text{CO})_5$, das beim Erhitzen in CO und $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{Mn}(\text{CO})_5$ zerfällt. Eine analoge Reaktion spielt sich nach (g)

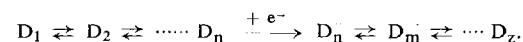


ab. Die σ -Perfluoralkyl-Metall-Komplexe sind in der Regel sehr stabil, sie bestätigten auch theoretische Voraussagen von Orgel über zusätzliche CO-Valenzfrequenzen im IR-Spektrum (Aufspaltung der E-, Auftreten einer zusätzlichen Bi-Bande) in Carbonylkomplexen mit gestörter Symmetrie.

Zwischenstufen bei Elektrodenreaktionen von Koordinationsverbindungen

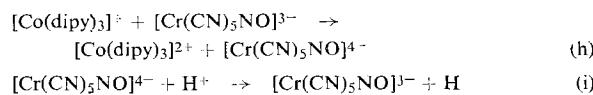
A. A. Vlček, Prag (Tschechoslowakei)

Redoxprozesse an inerten polarisierten Elektroden unterscheiden sich von denen mit Redoxreagentien in homogener Lösung. Sie laufen bisweilen auf anderen Wegen und, im Falle von Komplex-Ionen, oft nicht direkt ab, sondern während chemischer, nicht redoxbedingter Umwandlungen (z.B. Veränderung von Zahl oder Art der Liganden im Komplex)



Nur das Teilchen mit der größten Redoxaktivität (D_n) reagiert an der Elektrode. Sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der folgenden chemischen Umwandlungen $\text{D}_n^- \rightarrow \text{D}_z^-$ gering, so gelingt es, polarographisch an Quecksilbertropfelektroden sonst unerkannte Zwischenstufen nachzuweisen und in einigen Fällen auch durch Elektrolyse in Substanz darzustellen. So wird bei $-1,5\text{ V}$ in 1 M LiCl (alkoholische Lösung) $[\text{Mn}(\text{dipy})_3]^{2+}$ zu stabilem, bisher nicht in Form von Salzen isoliertem $[\text{Mn}(\text{dipy})_3]^+$ reduziert; ab $-1,6\text{ V}$ folgt die Reduktion des Dipyridyls. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ führt bei homogener Reduktion in wässrigen Systemen zu $[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]^{4-}$, in flüssigem NH_3 zu $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$. Aus Elektrodenprozessen kann geschlossen werden, daß primär stets der Komplex des Nickels in der Oxydationsstufe Null entsteht, anschließend jedoch rasch von Wasser zu $[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]^{4-}$ oxydiert wird. Das bei der Elektrodenreduktion von $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ als Primärprodukt auftretende $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{4-}$ ließ sich in 0,1 M NaOH -Lösung elektrolytisch in Substanz

isolieren, während es bei $\text{pH} < 9,5$ infolge Addition von zwei Protonen zersetzt wird oder weitere Reduktion möglich ist. Die rasche Oxydation des $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{+}$ in Gegenwart katalytischer Mengen von $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ in homogener Lösung verläuft über die Schritte (h) und (i).



Aus den Diskussionsvorträgen [3]

Der Schwerpunkt der präparativen und synthetischen Koordinationschemie liegt immer noch auf dem Gebiet der Carbonyl-, der π -Aromaten- und π -Olefin-Komplexe, doch werden jetzt auch die entsprechenden σ -Verbindungen stärker beachtet. Neue, lehrbucherweiternde Aspekte zeichnen sich in der Darstellung von σ -Metall-Metall-Verbindungen ab oder auch in der Erkennung von Mehrfachbindungen in den Oxokomplexen (z. B. VO oder CrO_2) der Übergangsmetalle, deren Struktur (z. B. im $\text{V}^{\oplus}=\text{O}^{\oplus}$ analog zum $\text{C}^{\oplus}=\text{O}^{\oplus}$) die besondere Stabilität, auch Protonen gegenüber, erkärt macht. Röntgenstrukturanalyse und magnetische Messungen (zusätzlich ESR und NMR) bleiben die wichtigsten Hilfsmittel zur Aufklärung der Feinstruktur der Koordinationsverbindungen; neuartige Möglichkeiten bietet die Anwendung des Mößbauer-Effektes (E. Fluck, Heidelberg; I. Danon, Rio de Janeiro, Brasilien). In der Folge soll ein kurzer Überblick über die wesentlichsten Ergebnisse der präparativen und synthetischen Koordinationschemie gegeben werden.

Metall-Metall-Verbindungen

Metall-Metall-Bindungen treten in Metallen (Cu), metallischen Legierungen (Cu/Zn) und salzartigen Legierungen (Cs^+Au^-) auf, ferner in Verbindungen der Übergangsmetalle mit niedrigen Oxydationsstufen („ MoCl_2 “ $\sim [\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}]$; $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14}$), in s*-Donor- $[(\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_4)]^{2-}$ und d-Donor-Verbindungen (Ni-Diacetyldioxim), schließlich in ausgesprochen kovalenten σ -Bindungsarten wie s*/s* (Hg_2Cl_2), s*/d ($[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuMn}(\text{CO})_5]$) und d/d ($[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$). Erstmalig dargestellt wurden die Verbindungsklassen $\text{LM}-\text{M}'(\text{CO})_n$, blaßgelbe bis hellbraune Verbindungen mit Schmelzpunkten zwischen 80 und 200 °C ($\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2)_3$, $\text{H}_3\text{C}-\text{As}[\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$; $\text{M} = \text{Cu}$, Ag, Au; $\text{M}' = \text{V}, \text{W}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$; $n = 4, 5, 6$) (R. S. Nyholm, London, England), $\text{L}_3\text{X}_2\text{M}-\text{HgX}'$ und $\text{L}_2\text{X}_3\text{M}'-\text{HgX}'$ ($\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCH}_3$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$; $\text{M} = \text{Rh}, \text{Os}$; $\text{M}' = \text{Ir}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CO}$; $\text{X}' = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{CN}, \text{SCN}$) (K. Vrieze, London, Englard d).

Kristallstrukturanalysen ergaben in $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \rightarrow \text{Au}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ eine lineare P-Au-Mn-Anordnung mit einem Au-Mn-Abstand von 2,47 Å ($r_{\text{Au}} = 1,2$; $r_{\text{Mn}} = 1,27$ Å), während der Mn-Bindungsradius im $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 1,46 Å, in $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{Mn}(\text{CO})_5$ 1,31 Å (beide Sn-Mn-Abstände 2,70 Å) beträgt (H. M. Powell, Oxford, England). In den violetten Kristallen der Zusammensetzung $\text{K}_{1,6}\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Pt}-\text{Pt} = 2,76$ Å) oder $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_{0,2}$ ($\text{Pt}-\text{Pt} = 2,83$ Å) liegen die Pt-Pt-Abstände ungewöhnlich niedrig (K. Krogmann, Stuttgart). Strukturbestimmungen an den Kationen $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ergaben oktaedrische Anordnung der gleichwertigen M-Atome, – formal sollten 2 M^{3+} und 4 M^{2+} vorliegen –, bei starken M-M-Bindungen (M. B. Robin, Murray Hill, N.J., USA). Molybdän(II)-chlorid reagiert mit Pyridin oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ zu den Nichtelektryten $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_4\text{L}_2$ sowie den Elektrolyten $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_3\text{L}_3]\text{Cl}$ und $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_2\text{L}_2-(\text{ROH})_2]\text{Cl}_2$ (C. J. Wilkins, Christchurch, Neuseeland).

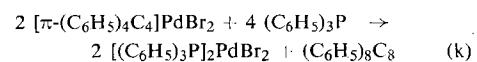
[3] Vgl. V. Gutmann, Proceedings of the 8. International Conference on Coordination Chemistry, Springer, Wien-New York 1964.

Carbonyl-Verbindungen

Vanadiumhexacarbonyl setzt sich mit Benzol unter Entwicklung von 2 Mol CO zu $[\text{V}(\text{CO})_4\text{C}_6\text{H}_6][\text{V}(\text{CO})_6]$ um, das in die Verbindungen $[\text{V}(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_6]\text{PF}_6$ und $[\text{V}(\text{CO})_4\text{C}_6\text{H}_6][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ übergeführt werden kann (E. Calderazzo, Genf, Schweiz). Trimeres $[\text{Mn}(\text{CO})_4]_3$ sowie mehrkernige Derivate $[\text{M}(\text{CO})_4]_x$ mit $\text{M} = \text{Mn}, \text{Te}, \text{Re}$ bildeten sich bei Versuchen zur Synthese von $[\text{M}(\text{CO})_5\text{H}]$ (H. Kaez, Los Angeles, Calif., USA). Neue Hydride und Carbonylhydride des Iridiums erhielt L. Malatesta (Mailand, Italien): H_3IrL_2 ($\text{Fp} = 145$ °C), $\text{H}_3\text{IrL}_2\text{py}$ ($\text{Fp} = 134$ °C), $\text{H}\text{Ir}(\text{CO})\text{L}_2$ und $\text{H}_3\text{Ir}(\text{CO})\text{L}_2$ mit den Isomeren cis-cis und trans-H, cis-L ($\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$). Carbonyl-acetylen-Komplexe des Wolframs wie $(\text{RCCR}')_3\text{W}(\text{CO})$ mit $\text{R}, \text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$ (D. Tate, Akron, Ohio, USA), des Eisens wie $(\text{RCCR}')\text{Fe}(\text{CO})_4$ (gelb), $(\text{RCCR})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, $(\text{RCCR})_3\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, $(\text{RCCR})_2\text{COFe}_2(\text{CO})_6$, $(\text{RCCR}')\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ (dunkelgrün) und $(\text{RCCR}')\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (violett und schwarz) (C. Hoogzand, Brüssel, Belgien) und des Kobalts wie $[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}]_2(\text{HCCH})\text{Co}_2(\text{CO})_4$ und $(\text{HCCH})\text{Co}_2(\text{CO})_9$ (O. S. Mills, Manchester, England) wurden dargestellt und in ihrer teilweise ungewöhnlichen Feinstruktur aufgeklärt. M. Tsutsui (New York, N.Y., USA) gelang es, durch Umsetzung von Östron mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und von Acetylergosterol und Vitamin A-acetat mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ die Derivate Östron- $\text{Cr}(\text{CO})_3$, Acetylergosterol- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ bzw. Vitamin A-acetat- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ zu isolieren. Die Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit S_8 führt in Abhängigkeit vom Co:S-Verhältnis zu $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$, $\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{S}_2$ oder $[\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{S}]_n$ (L. Markó, Veszprem, Ungarn). $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{SCN}$, aus $(\text{CO})_5\text{MnNa}$ mit CISCN dargestellt, lagert sich bei 25 °C in CH_3CN innerhalb 5 min in das bindungsisomere $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{NCS}$ um, wird daraus jedoch in Nujol-Suspension in 5 Std. bei 25 °C wieder zurückgebildet (A. Wojcicki, Columbus, Ohio, USA). $\text{NaMo}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)$ setzt sich mit $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{Cl}$ in THF bei 25 °C zu $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)$ ($\text{Fp} = 66-67$ °C) um, das durch UV-Bestrahlung in das ebenfalls gelbe und bei 66–67 °C schmelzende $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)$ übergeht. In beiden soll π -Bindung über $\text{CH}_2=\bar{S}-\text{CH}_3$ -Einheiten erfolgen. $(\text{CH}_3)_2\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{Fp} = 67-69$ °C, liegt monomer ohne S-Brücken vor (R. B. King, Pittsburgh, Pa., USA). J. A. Ibers (Upton, N.Y., USA) gelang die Aufklärung der Feinstruktur des aus den Komponenten darstellbaren, kristallinen Trägers von molekularem Sauerstoff ($\text{O}_2\text{IrCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, vergleichbar dem $\text{O}_2/\text{Oxyhämoglobin}$ -Komplex und dem analogen $(\text{SO}_2)\text{IrCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$.

π - und σ -Komplexe mit Aromaten und Olefinen

Die Umsetzung von Triphenylcyclopropenylbromid mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in CH_3OH führte zu den roten Kristallen des Brverbrückten Zweikernkomplexes $[(\pi-(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_3)\text{Ni}(\text{CO})\text{Br}]_2$ (S. F. A. Kettle, Sheffield, England). Das über Diphenylacetylen gewonnene π -Tetraphenylcyclobutadienpalladium-dibromid wird von Triphenylphosphin unter Bildung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_8\text{C}_8$ nach (k) substituiert:



Mit $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{NiBr}_2$ erfolgte Ligandenaustrausch zu $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{PdBr}_2$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{C}_4]\text{NiBr}_2$, mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ reagierte es zu $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{C}_4]\text{Fe}(\text{CO})_3$, mit $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ wurde die Cyclopentadienylgruppe übertragen und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{C}_4]\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{FeBr}_4^-$ erhalten (P. M. Maitlis, Hamilton, Kanada).

Der aus NaC_5H_5 und $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4]\text{NiCl}_2$ entstandene Komplex $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)$ konnte durch Röntgenstrukturanalyse als π -Cyclopentadienyl-1,2,3,4-tetramethyl-1-cyclopenta-1',3-dienocyclobutenyl-nickel(II), ein Vertreter eines neuen Verbindungstyps, erkannt werden (L. Dahl, Madison, Wisc., USA). – Die Reaktion von ZrCl_3 mit Cyclopentadien bei 200 °C führt zu $(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrCl}_3$. ZrCl_4 setzt sich mit NaC_5H_5

zu gelbem $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$ um. Das aus „ $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ “ mit Anilin erhaltene $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2]$ bildet mit HCl ohne H₂-Entwicklung „ $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ “ zurück; in dieser Verbindung muß sich noch ein verborgen gebliebenes Proton befinden (A. F. Reid, Melbourne, Australien). F. Jellinek (Groningen, Holland) gelang die Darstellung des purpurfarbenen $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_5)$, Fp = 118 °C, sowie des ähnlichen $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$. M. Cais (Haifa, Israel) berichtete über einige Metallkomplexe des Pentalensystems, z. B. $[(\text{C}_8\text{H}_6)\text{Mn}(\text{CO})_3]^+\text{X}^-$. Kristalline Olefinkomplexe des Silbers der allgemeinen Formel $[\text{Ag}(\text{RR}'\text{CCR}'\text{R})_2]^+\text{BF}_4^-$ zeigen π -Bindungscharakter (H. W. Quinn, Sarna, Kanada). Der aus $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ und Butadien erhaltene Cl-Brücken-Komplex $[\text{Cl}_2\text{Pd}_2(\pi\text{-C}_4\text{H}_6\text{Cl})_2]$ setzt sich mit Alkoholen rasch zu $[\text{Cl}_2\text{Pd}_2(\pi\text{-C}_4\text{H}_6\text{OR})_2]$ um. Analog läßt sich mit Allen das $[\text{Cl}_2\text{Pd}_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl})_2]$ darstellen, während Na_2PdCl_4 mit Allen den π -Komplex $[\text{Cl}_2\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl})_2]$ bildet (S. Robinson, Leeds, England). $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$ kristallisiert nach Dahl in der Raumgruppe $\text{C}_{2h}-2/m$. Über die Reaktionen der [Diolefin] (ROH)PdCl]-Komplexe (mit π -Allyl-Struktur) mit H₂ und mit CH_3COONa informierte E. J. Smutny (Emeryville, Calif., USA). Instabile Allyl-Übergangsmetall-Komplexe sind hochwirksame selektive Katalysatoren, die Butadien zu Cyclodecatrien, 4-Methyl-1,3,6-heptatrien oder 1,2-Polybutadien sowie Äthylen in Lösung zu Polyäthylen umwandeln (G. Wilke, Mülheim/Ruhr). Über einige $\sigma\text{-}\pi$ -Komplexe des Kobalts und Eisens, z. B. Tricarbonyl-octafluoro-1,3-cyclohexadieneisen, berichtete S. F. Mason (Exeter, England), über $\sigma\text{-}\pi$ -Allyl-Chrom-Komplexe und das dunkelviolette $\text{Li}_4[\text{V}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_5)_6]$ E. Kurras (Jena).

Komplex- und Additions-Verbindungen der Hauptgruppenelemente

Das nach (I) aus Methylamin und Borancarbonyl gebildete Methylammonium-N-methylboranocarbaminat



wird durch 2 Mol KOH in siedendem Alkohol unter Abspaltung von 2 Mol CH_3NH_2 und H₂O in das feinkristalline Di-kaliumboranocarbonat übergeführt: $\text{K}^{\oplus}[\ominus\text{O}-\text{CO}-\ominus\text{BH}_3]\text{K}^{\oplus}$, das sich erst > 400 °C thermisch zersetzt, durch Titration mit Säuren in das Hydrogencarbonat $\text{K}^{\oplus}[\text{HO}-\text{CO}-\ominus\text{BH}_3]$ übergeht und mit Übergangsmetallen Koordinationsverbindungen bildet (R. W. Parry, Ann Arbor, Mich., USA). Die Darstellung einer gelben, kristallinen, sublimierbaren, benzollöslichen Borazol-Additionsverbindung $[-(\text{CH}_3)\text{BN}(\text{CH}_3)_3\text{-l}_3\text{-TiCl}_4]$ gelang H. Nöth (München). Aminoborane bilden mit Jod in inerten Lösungsmitteln rotbraun gelöste 1:1-Komplexe (J. J. Lagowski, Austin, Tex., USA). Acetonitril und Tetramethyl-diboran $[\text{R}_2\text{BH}]_2$ lagern sich zu zwei Isomeren (Fp = 76 und ≈ -5 °C) des Typs $[\text{H}_3\text{C}-\text{HC}=\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$ zusammen. Analog bilden sich aus RCN und AIR₃ bei 150–250 °C die Verbindungen $[\text{RR}'\text{C}=\text{NAIR}'_2]_2$ (J. Wade, Durham, England).

B. J. Aylett (London, England) berichtete über Silyljodid-Additionsprodukte, z. B. $\text{H}_3\text{SiJ}(\text{py})_2$ und $\text{H}_3\text{SiJ}(\text{dipy})$, und ihre Reaktionen. Neuartige Komplexe des Aluminiums und Galliums mit der Koordinationszahl 4 isolierte H. Schmidbaur (Marburg) in den Verbindungstypen $[-(\text{R}_3\text{Si})\text{O}-\text{AIR}'_2\text{-l}_2]$, $\text{Na}[\text{R}'_2\text{Al}(\text{OSiR}_3)_2]$, $\text{K}[\text{Ga}(\text{OSiR}_3)_4]$; ihm gelang auch die

Darstellung von Komplexen des Lithiums mit der Koordinationszahl 2 in den Verbindungen $\text{M}[\text{Li}(\text{OSiR}_3)_2]$ mit $\text{M} = \text{Na}$ (Fp = 233–235 °C) und K (Fp = 258–262 °C). H. Bürger (Graz, Österreich) konnte bei den meist intensiv gefärbten, flüssigen oder kristallinen, destillier- bzw. sublimierbaren Übergangsmetall-bis-[trimethylsilyl]-amiden $\text{M}[\text{N}(\text{SiR}_3)_2]_n$ mit $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ über IR-Spektren und über das Verhalten gegenüber Lewis-Basen erkennen, ob und wann das freie N-Elektronenpaar π -Bindungen mit dem Si- oder mit dem Metall-Atom eingreift. Tetra- und Pentafluoroorganosilicate wie $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{CH}_3\text{SiF}_4]$, $\text{K}_2[\text{CH}_3\text{SiF}_5]$ oder $(\text{NH}_4)_4[\text{F}_5\text{Si}-\text{CHCl}-\text{SiF}_3]$, erstmalig von R. Müller (Dresden-Radebeul) erhalten, eignen sich als Zwischenstufen zur Trennung der bei der direkten Synthese anfallenden Methylchlorsilane, als Carburierungsmittel oder zur Darstellung von quecksilberorganischen Verbindungen. Je zwei Oxaring-Moleküle $[-\text{O}(\text{CH}_2)_n-]_{\text{ring}}$ mit $n = 2, 3, 4, 5$ konnte M. Onyszchuk (Montreal, Kanada) an SiF₄ und GeF₄ addieren, daneben SiF₄[O(CH₃)₂], GeF₄(CH₃OH)₂, GeF₄[OC(CH₃)₂]₂ und GeF₄O(CH₂)₄O erhalten. Die GeF₄-sind wesentlich stabiler als die SiF₄-Addukte. Einige speziell substituierte Phosphine und Phosphite wurden in ihrer Eigenschaft als komplexbildende Liganden untersucht und mit ihren Verbindungen erhalten wie $(\text{CO})_3\text{Ni} \leftarrow \text{PR}_2-\text{B}(\text{NR}_2)_2$ oder das cyclische $[\rightarrow\text{Ni}(\text{CO})_2 \leftarrow \text{PR}_2-\text{B}(\text{NR}_2)\text{B}(\text{NR}_2)-\text{R}_2\text{P} \rightarrow \text{I}_{\text{ring}}]$ (Nöth), oktaedrische Komplexe des $\text{Re}(\pm 0)$, $\text{Re}(\text{II})$, $\text{Re}(\text{III})$ und $\text{Re}(\text{V})$, z. B. $[(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{ReX}_2]^+\text{X}^-$ (E. S. Stern, Runcorn, England) oder $\text{Ni}[\leftarrow\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3]_4$ (J. G. Verkade, Ames, Iowa, USA). K. Issleib (Halle/Saale) synthetisierte so erstaunliche Verbindungen wie $\text{P}[\text{FeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$, $\text{P}[\text{Ti}(\text{PR}_2)_2]_3$ oder das cyclische $[-\text{Fe}-\text{PR}-\text{PR}-\text{PR}-\text{PR}-\text{I}_{\text{ring}}]$. Die Röntgenstrukturanalyse des $\text{K}_4[\text{As}_2\text{O}_2\text{F}_8]$ zeigte eine Raumgruppe $\text{P}2_1/n\text{-C}5_2\text{h}$ und das Vorliegen eines AsO-Vierringes an (W. Haase, Jena). XeF₆ läßt sich zur Komplexbildung mit Lewis-Säuren heranziehen. Isoliert wurden die festen, farblosen Verbindungen F_6XeBF_3 , Fp = 90 °C, F_6XeAsF_5 und $\text{F}_6\text{Xe}(\text{SbF}_5)_2$. Sie sind außerordentlich hygrokopisch und gehen dabei in das stark explosive XeO₃ über. Strukturen wie $\text{F}_6\text{Xe} \rightarrow \text{BF}_3$, $\text{F}_5\text{Xe}^+\text{AsF}_6^-$ oder $\text{F}_4\text{Xe}(\text{F}_2\text{SbF}_4)_2$ müssen in Erwägung gezogen werden (H. Selig, Argonne, Ill., USA).

Verschiedenes

W. Beck (München) stellte einige neue Fulminato-Komplexe $\text{M}(\text{CNO})_x$ (mit M-C-Bindung) her, so z. B. $\text{HPt}(\text{CNO})(\text{PR}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{CNO})_2(\text{PR}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{CNO})_2(\text{PR}_3)_2$, die sehr stabile Verbindungsklasse $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{El}(\text{CNO})$ mit El = C, Si, Ge, Sn, Pb sowie die explosiven $(\text{CH}_3)_2\text{Ti}(\text{CNO})$ und $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Pb}(\text{CNO})$. G. W. A. Fowles (Southampton, England) berichtete über Additionsverbindungen des Typs X_4TiL_2 , X_3TiL_2 und Cl_3VL_2 mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = \text{SR}_2$, $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, (\text{CH}_3)_2\text{CH}$. Ein unbeständiges $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{B}_{10}\text{H}_{13})_2$ erhielt J. C. Carter (Pittsburgh, Pa., USA) aus $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ mit $\text{NaB}_{10}\text{H}_{13}$. Dipolmessungen an den Verbindungen $[\text{Cl}_3\text{ReNC}_6\text{H}_5(\text{PR}_3)_3]$ und $[\text{Cl}_3\text{ReO}(\text{PR}_3)_3]$ ließen starke $\pi\text{-Re} \equiv \text{O}^-$ - und $\text{-Re} \equiv \text{N}^{\oplus}$ -Bindungen, vergleichbar dem $|\text{C} \equiv \text{O}|$ bzw. dem $|\text{C} \equiv \text{N}^{\oplus}\text{C}_6\text{H}_5|$, erkennen (J. Chatt, Welwyn, England). $\text{Fe}(\text{dipy})_3$ mit formal nullwertigem Fe, – tiefgrüne bis schwarze Kristalle aus der Reaktion von $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]_2$ mit $\text{Li}_2(\text{dipy})$ in THF oder von FeCl_3 mit Dipyridyl und $\text{Li}_2(\text{dipy})^-$, löst sich in Benzol mit violetter Farbe und ist sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich (S. Herzog, Greifswald). [VB 874]