

$[\alpha]_D^{20} = -40.3^\circ$ (Benzol); $F_p = 103\text{--}104^\circ\text{C}$). Die unterschiedlichen UV-Spektren (in Cyclohexan) der Verbindung (1) ($\lambda_{\text{max}} = 277\text{ nm}$; $\log \epsilon = 4.45$) und des Salzes ($\lambda_{\text{max}} = 281\text{ nm}$; $\log \epsilon = 3.03$) zeigen, daß ein Ammonium- (und kein Phosphonium-)Salz vorliegt.

Das mit verdünnter KOH freigesetzte (–)-Enantiomere von (1) wurde mit CHCl_3 extrahiert und nach Entfernung des Lösungsmittels zweimal aus n-Heptan umkristallisiert ($[\alpha]_D^{20} = -69.4^\circ$ (0.6 mol/l in Benzol). Die ORD-Kurve ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

Die konstitutionelle Ähnlichkeit von (–)-(1) und racemischem (1) wurde durch IR-, UV-[^{5, 6}] und NMR-Spektren^[4, 6] [$\tau = 5.88\text{ ppm}$ (Vinyl-H), $J_{\text{PH}} = 25\text{ Hz}$] sowie durch Elementaranalyse^[2] nachgewiesen.

Eingegangen am 23. März 1971 [Z 412]

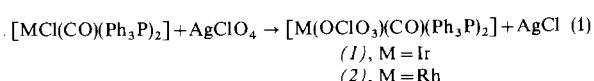
- [1] M. J. Gallagher u. I. D. Jenkins in E. L. Eliel u. N. L. Allinger: Topics in Stereochemistry. Wiley, New York 1968, Bd. 3, S. 1.
 [2] G. Ostrogojich, F. Kerek, A. Buzas u. N. Doca, Tetrahedron 25, 1875 (1969).
 [3] L. Quin et al. [4] zeigten, daß die von uns [2] beschriebenen Verbindungen 2-Phospholene sind.
 [4] L. D. Quin u. T. P. Barket, Chem. Commun. 1967, 914; L. D. Quin, J. P. Gratz u. B. Barket, J. Org. Chem. 33, 1034 (1968).
 [5] V. Hasserodt, K. Hunger u. F. Korte, Tetrahedron 19, 1563 (1963); H. Weitkamp u. F. Korte, Z. Anal. Chem. 204, 245 (1964).
 [6] G. Ostrogojich u. F. Kerek, unveröffentlicht.
 [7] Für die ORD-Messungen danken wir Herrn Prof. K. Schlägl, Wien.

Kovalente Perchlorato-Komplexe von Iridium(I), Rhodium(I) und Kobalt(I)^[**]

Von J. Peone jr. und L. Vaska^[*]

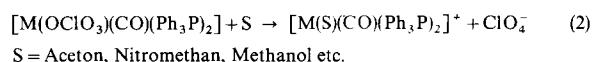
Perchlorato- $\text{M}^{\text{I}}(\text{d}^8)$ -Komplexe von Übergangsmetallen waren bisher nicht bekannt. Wir berichten im folgenden über die Synthese und einige Eigenschaften von *trans*-Perchlorato-carbonyl-bis(triphenylphosphan)-iridium(I) (1) und -rhodium(I) (2) sowie Perchlorato-dicarbonyl-bis(triphenylphosphan)-kobalt(I) (3). Diese neuartigen Verbindungen sind nicht nur wegen ihrer kovalenten Metall-

(1) und (2) entstehen bei der Umsetzung gesättigter Lösungen der entsprechenden Chloro-Verbindungen von Iridium(I)^[2] bzw. Rhodium(I) in Benzol mit Silberchlorat im Molverhältnis 1:1 unter Stickstoff bei 25°C .



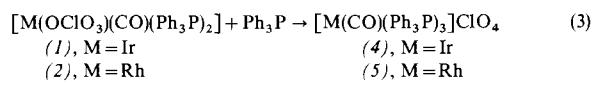
Das Reaktionsgemisch wird unter Ausschluß von Licht 15 min gerührt. Nach Entfernen des Silberchlorids durch Filtration bewirkt Zugabe von Hexan die Kristallisation der Perchlorato-Verbindung; Ausbeute 80–95%^[3]. Die gelben Kristalle von (1) sind empfindlich gegenüber Sauerstoff und nur unter Stickstoff oder im Vakuum haltbar, die Kristalle von (2) hingegen sind an der Luft beständig. Sie wurden durch Elementaranalyse und anhand von IR-Spektren sowie Leitfähigkeitsmessungen identifiziert (Tabelle).

Die Komplexe (1) und (2) sind mit den bekannten Verbindungen vom Typ $[\text{MA}(\text{CO})\text{L}_2]$ (A = einwertiger anionischer Ligand, L = einzähniger neutraler Ligand; z.B. $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2]$)^[2, 4–7] in den meisten ihrer physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich, ihr chemisches Verhalten ist jedoch beträchtlich vielseitiger [vgl. Gl. (2) und (3)]^[1, 7]. Sie lösen sich nicht in Wasser oder Hexan, wohl aber in polaren organischen Lösungsmitteln unter vollständiger Ionisation



wie aus den Leitfähigkeitsdaten (Λ_M ; Tabelle) hervorgeht.

Triphenylphosphan reagiert mit benzolischen Lösungen von (1) oder (2) zu den schwerlöslichen, orangefarbenen bzw. gelben Carbonyl-tris(triphenylphosphan)metall(I)-perchloraten (4) bzw. (5).



Elementaranalyse, Löslichkeitsverhalten (unlöslich in unpolaren, löslich in polaren Solventien) und andere Eigenschaften (Tabelle) weisen (4) und (5) als Salze tetragonaler d^8 -Kationenkomplexe aus (vgl. [8]).

Tabelle. Eigenschaften der Komplexe (1) bis (5).

Komplex [a]	$\Lambda_M(\Omega^{-1})$ in CH_3OH [b]	IR in CHCl_3 (cm^{-1}) $\nu(\text{CO})$ [c]	IR in Nujol, $\text{OCIO}_3(\text{C}_{3v})$ - und $\text{ClO}_4(\text{T}_d)$ -Absorptionen [d]
(1) $[\text{Ir}(\text{OCIO}_3)(\text{CO})\text{L}_2]$	110	1990	1160 (m) 1130 (st) 1050 (mst) 920 (s) 620 (mst)
(2) $[\text{Rh}(\text{OCIO}_3)(\text{CO})\text{L}_2]$	100	2000	1160 (m) 1130 (st) 1070 (mst) 920 (s) 620 (mst)
(3) $[\text{Co}(\text{OCIO}_3)(\text{CO})_2\text{L}_2]$		1950, 2000	1160 (m) 1125 (st) 1080 (mst) 928 (ms) 623 (mst)
(4) $[\text{Ir}(\text{CO})\text{L}_3]\text{ClO}_4$	120	2020	1100 (sst, br) [e] 620 (mst)
(5) $[\text{Rh}(\text{CO})\text{L}_3]\text{ClO}_4$	105	2030	1100 (sst, br) [e] 620 (mst)

[a] $\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$.

[b] 10^{-4} bis 10^{-5} M Lösungen der Komplexe. Zum Vergleich: die molare Leitfähigkeit (Λ_M) eines 1:1-Elektrolyten $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]^{+}[\text{PF}_6]^{-}$ in CH_3OH beträgt $110\text{ }\Omega^{-1}$. In Aceton und in Nitromethan sind die Komplexe ebenfalls praktisch vollständig ionisiert. In Chlorbenzol beträgt Λ_M für (1) bzw. (4) 0.7 bzw. $5.2\text{ }\Omega^{-1}$.

[c] Spektrum von (3) in Nujol aufgenommen. Alle Banden sehr stark. Zum Vergleich: $\nu(\text{CO})$ von $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2]$ in CHCl_3 beträgt 1967 cm^{-1} .

[d] Vollständige Analyse der Spektren und Zuordnung der Banden siehe [7]; vgl. auch [9].

[e] Breite Bande mit Zentrum bei 1100 cm^{-1} , die mit einer nahegelegenen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ -Banden überlappt.

OCIO₃-Bindung von Interesse, sondern auch aufgrund ihrer vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten zur Darstellung weiterer Komplexe [vgl. z. B. Gl. (3)]^[11].

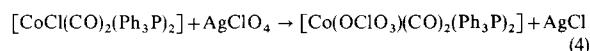
[*] Prof. Dr. L. Vaska und Dr. J. Peone jr.
 Department of Chemistry, Clarkson College of Technology
 Potsdam, New York 13676 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health und der Environmental Protection Agency unterstützt.

Der wichtigste Beweis für die koordinative Bindung der OCIO₃-Liganden in den Kristallen von (1), (2) und (3) läßt sich den IR-Spektren entnehmen (Tabelle). In Analogie zu den Spektren verwandter Komplexe^[9] enthalten diese Verbindungen eine OCIO₃-Gruppe mit C_{3v}-Symmetrie, (4) und (5) hingegen eine unkoordinierte ClO₄(T_d)-Einheit. Wie die Elektronenspektren in Benzol zeigen, liegen (1) und (2) auch in Lösungen mit unpolaren

Solventien als Moleküle vor; diese Spektren sind sowohl identisch mit den entsprechenden Spektren der Kristalle als auch sehr ähnlich den Spektren der Komplexe *trans*-[MA(CO)₂] (Lösung und Kristall)^[7] bekannter Struktur. In die gleiche Richtung weist der frappierende Unterschied der Löslichkeit in Benzol: die ionischen Komplexe (4) und (5) sind unlöslich, die kovalenten Perchlorato-Komplexe (1) und (2) hingegen löslich. (1) und (2) gehen in Analogie zu *trans*-[MA(CO)₂]^[4] oxidative Additionen zu hexakoordinierten kovalenten Komplexen mit dreiwertigem Metall ein^[1, 7].

Der pentakoordinierte Komplex Perchlorato-dicarbonyl-tris(triphenylphosphan)kobalt(I) (3) bildet sich in benzolischer Lösung und kann mit Hexan gefällt werden.



Anscheinend eröffnet die Methode zur Darstellung von (1), (2) und (3) allgemein einen Zugang zu Organometall-Perchlorato-Komplexen^[10].

Eingegangen am 13. Januar 1971 [Z 417]

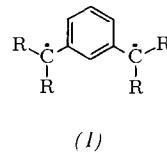
- [1] *J. Peone jr. und L. Vaska*, noch unveröffentlicht.
- [2] *L. Vaska u. J. W. DiLuzio*, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2784 (1961).
- [3] (1) und (2) können auch aus [MF(CO)(Ph₃P)₂] und NaClO₄ [5] dargestellt werden, aber in schlechteren Ausbeuten.
- [4] *L. Vaska*, Accounts Chem. Res. 1, 335 (1968), und dort zit. Lit.
- [5] *L. Vaska u. J. Peone jr.*, Chem. Commun. 1971, 418.
- [6] *W. Strohmeier*, Structure and Bonding 5, 96 (1968), und dort zit. Lit.
- [7] *J. Peone jr.*, Dissertation, Clarkson College of Technology 1971.
- [8] *L. Vaska u. D. L. Catone*, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5324 (1966).
- [9] *H. Cohn*, J. Chem. Soc. 1952, 4282; *A. R. Davis, C. J. Murphy u. R. A. Plane*, Inorg. Chem. 9, 423 (1970); *K. Nakamoto*: Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 2. Aufl. Interscience, New York 1970, S. 175, 176, und dort zit. Lit.
- [10] Obgleich bei unseren Arbeiten mit diesen Komplexen bis jetzt keine Zwischenfälle auftraten, sollte darauf hingewiesen werden, daß kristallines *trans*-[Ir(OCIO₃)(CO)(Ph₃P)₂] heftig mit gasförmigem Chlor reagiert. Alle diese Verbindungen sind potentiell gefährlich. Man sollte nur kleine Mengen verwenden, hohe Temperaturen vermeiden, hinter Schutzhüllen arbeiten und andere Sicherheitsmaßnahmen treffen; siehe *M. Burton*, Chem. Eng. News 28, Nr. 53, S. 55 (1970).

Über die energetische Lage des niedrigsten Singulett- und Triplettzustandes beim Schlenkschen und beim Müllerschen Kohlenwasserstoff

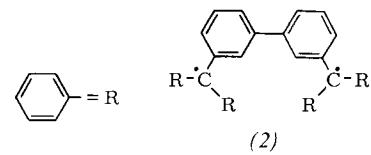
Von Reinhard Schmidt und Hans-Dieter Brauer^[*]

π -Elektronensysteme mit einer geraden Zahl von Zentren und π -Elektronen, bei denen in der HMO-Näherung die beiden obersten besetzten HMOs miteinander entartet sind, besitzen in der Regel einen Triplett-Grundzustand^[1, 2]. Dies trifft nach neueren Untersuchungen auch für den Schlenkschen Kohlenwasserstoff (1) zu^[2, 3]. Eine Ausnahme von dieser Regel könnte nach *Hückel*^[4] beim Schlenkschen Kohlenwasserstoff (2) vorliegen. Nach den Abschätzungen von *Hückel* ist nämlich in diesem Fall das Austauschintegral, das die Aufspaltung einander entsprechender Singulett- und Triplettzustände bestimmt, sehr klein; innerhalb der Gültigkeit des Näherungsverfahrens ergibt sich für den niedrigsten Singulett- und Triplettzustand von (2) dieselbe Energie. Demnach sollte (2) also einen Biradikal-Grundzustand besitzen und sich

ähnlich wie ein „verdoppeltes“ Triphenylmethyl verhalten^[5].

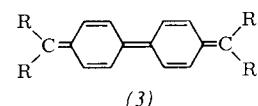


(1)

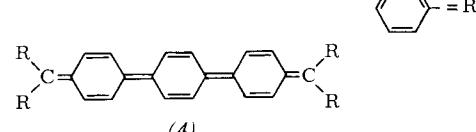


(2)

Das Auftreten zweier ungepaarter Elektronen im Grundzustand der Verbindungen (1) und (2) läßt sich im Rahmen der klassischen Valenzlehre als Folge der Nichtexistenz *m*-chinoider Systeme verstehen; der innermolekulare Valenzausgleich ist danach bei (1) und (2) nicht möglich. Ganz andere Verhältnisse liegen dann vor, wenn die Topologie des Systems einen innermolekularen Valenzausgleich erlaubt. So sollte z. B. der zu (2) isomere Tschitschibabsche Kohlenwasserstoff (3) sowohl nach den Vorstellungen der klassischen Valenzlehre als auch nach der HMO-Theorie bei ebener Atomanordnung einen Singulett-Grundzustand besitzen, da das oberste besetzte HMO nicht entartet ist^[1, 4]. Dies stimmt mit den Erfahrungen überein. Der niedrigste Triplettzustand von (3) liegt allerdings energetisch so tief, daß dieser schon bei mittleren Temperaturen merklich angeregt ist. Nach den ESR-spektroskopischen Untersuchungen des Festkörpers beträgt die Energiedifferenz ΔE zwischen niedrigstem Triplett- und Singulett-Grundzustand von planarem (3) 5.5 ± 1.0 kcal/mol^[6]. Eine noch kleinere Energiedifferenz ΔE ist nach den quantentheoretischen Berechnungen von *Seel*^[7] für den Müllerschen Kohlenwasserstoff (4) zu erwarten.



(3)



(4)

Um zu prüfen, ob die theoretischen Vorstellungen bezüglich der Lage des niedrigsten Singulett- und Triplettzustandes bei (2) und (4) zutreffen, wurden an diesen Verbindungen ESR-spektroskopische Messungen durchgeführt.

Die Kohlenwasserstoffe (2) und (4) wurden nach *Schlenk* und *Brauns*^[8] bzw. nach *Müller* und *Pfanz*^[9] synthetisiert. Zum Nachweis von Molekülen im Triplettzustand wurden eine 0.5-proz. Lösung von (2) und eine 0.1-proz. Lösung von (4) in Toluol unter reinstem Stickstoff bei tiefen Temperaturen untersucht. Beide Kohlenwasserstoffe assoziieren in Lösung nachweislich zu Polymeren, wodurch die Messungen erschwert werden. Um eine vollständige Assoziation zu vermeiden, wurden die Lösungen kurzzeitig auf 60°C erhitzt und danach mit flüssigem Stickstoff rasch abgekühlt.

Abbildung 1 zeigt das ESR-Spektrum der glasartig erstarnten toluolischen Lösung von (2) bei -120°C. Dieses weist neben einem sehr intensiven $^2\Sigma_{1/2}$ -Signal bei 3260 G auch mehrere für Triplett-Moleküle charakteristische ($\Delta m = 1$)-Signale auf. Das Triplett-Spektrum ordnen wir monomerem (2) zu. Die aus den ($\Delta m = 1$)-Übergängen berechneten Werte für die Nullfeldaufspaltungsparameter^[10] sind $|D| = 0.0049 \text{ cm}^{-1}$, $|E| \leq 0.0003$

[*] Dipl.-Chem. R. Schmidt und Priv.-Doz. Dr. H.-D. Brauer
Institut für physikalische Chemie der Universität
6 Frankfurt/Main, Robert-Mayer-Straße 11