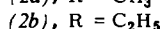
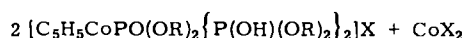
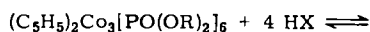
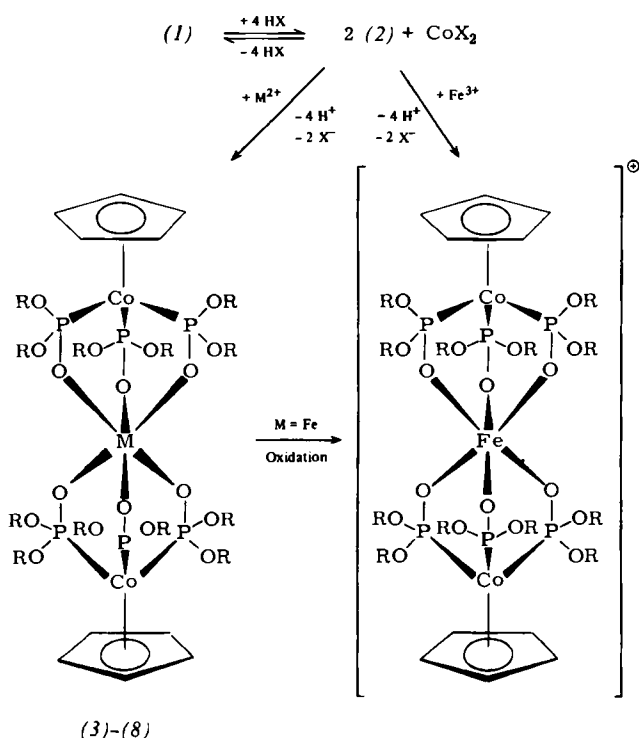


Wie die Kristallstrukturbestimmung der Verbindung (1a) gezeigt hat<sup>[1]</sup>, sind die drei Cobaltatome linear angeordnet. Zwei von ihnen sind äquivalent und jeweils mit einem Cyclopentadienylring und den Phosphoratomen von drei Phosphonatgruppen koordiniert; das dritte (mittlere) Cobaltatom befindet sich in einem Symmetriezentrum und ist oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben. (1a) und (1b) sind luftbeständig und thermisch so stabil, daß sie bei 250°C im Hochvakuum unzersetzt sublimiert werden können.

Bei Untersuchungen zur Reaktivität der Dreikernkomplexe (1a) und (1b) hatten wir kürzlich gefunden, daß sie mit konzentrierten Mineralsäuren HX unter Protonierung an den PO-Sauerstoffatomen reagieren. Leitfähigkeitsmessungen und NMR-Daten ließen darauf schließen, daß sich ein Gleichgewicht einstellt<sup>[2]</sup>:



Es ist uns jetzt gelungen, auch die Rückreaktion von (2a) bzw. (2b) ( $\text{X} = \text{BF}_4$ ) mit  $\text{Co}^{2+}$  zu realisieren und die Dreikernkomplexe (1a) bzw. (1b) aus der entsprechenden kationischen Monocyclopentadienylcobalt-Verbindung aufzubauen. Anstelle der Verbindungen (2) können die daraus erhältlichen Salze  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}\{\text{PO}(\text{OR})_2\}_3\text{BF}] \text{BF}_4$ <sup>[3]</sup> verwendet werden. Analog wie  $\text{Co}^{2+}$  reagieren auch andere Übergangsmetallionen  $\text{M}^{2+}$ , so daß auf diesem Wege (siehe Schema 1) Dreikernkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2\text{M}[\text{PO}(\text{OR})_2]_6$  ((3b),  $\text{M} = \text{Mn}$ ; (4b),  $\text{M} = \text{Fe}$ ; (5a,b),  $\text{M} = \text{Ni}$ ; (6a,b),  $\text{M} = \text{Cu}$ ; (7a,b),  $\text{M} = \text{Zn}$ ; (8b),  $\text{M} = \text{Cd}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3$  (a),  $\text{C}_2\text{H}_5$  (b)) mit zwei verschiedenen Metallen als Koordinationszentren im gleichen Molekül zugänglich sind. Als Lösungsmittel eignet sich wäßriges Methanol, in dem die salzartigen Ausgangsverbindungen gut, die neutralen Dreikernkomplexe hingegen sehr schlecht löslich sind. Die Synthese von (3)–(8) wird daher bevorzugt als Fällungsreaktion durchgeführt.



Schema 1

Wie aus den Röntgenpulverdiagrammen von (1b) und (3b)–(8b) hervorgeht, sind alle diese Verbindungen isotyp und besitzen somit wahrscheinlich eine ähnliche Struktur wie (1a)<sup>[1]</sup>. Die Dreikernkomplexe, mit Ausnahme von (4b) hellgelbe, luftbeständige, leicht kristallisierende Feststoffe, sind in  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mäßig bis gut löslich. (4b) ist braunviolett und wird in festem Zustand an Luft langsam, in Lösung dagegen rasch oxidiert. Bei der Oxidation entsteht quantitativ das gelbe Kation  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2\text{Fe}\{\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_3]^+$ , das formal  $\text{Fe}^{3+}$  als Zentralatom enthält und auch direkt durch Umsetzung von (2b) ( $\text{X} = \text{BF}_4$ ) oder  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}\{\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{BF}] \text{BF}_4$  mit  $\text{FeCl}_3$  (siehe Schema 1) erhalten werden kann. Das Tetrafluoroboratsalz dieses Kations weist ähnliche Lösungseigenschaften wie  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}\{\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{BF}] \text{BF}_4$  auf, d. h. es löst sich gut in Aceton, Methanol und Methylenchlorid, während es in  $\text{CCl}_4$  und Kohlenwasserstoffen unlöslich ist.

Die Dreikernkomplexe (3)–(6) sind ebenso wie (1) paramagnetisch. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der diamagnetischen Spezies (7b) und (8b) sind praktisch identisch und zeigen keinen Einfluß des zentralen Metalls ( $\text{Zn}^{2+}$  bzw.  $\text{Cd}^{2+}$ ) auf die chemischen Verschiebungen der  $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ - und  $\text{OC}_2\text{H}_5$ -Signale.

Orientierende Experimente haben ergeben, daß auch die Erdalkalimetallionen  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  sowie überraschenderweise  $\text{Hg}^{2+}$  mit dem organometallischen Chelatbildner  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}\{\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_3]^-$  (erzeugt aus  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}\{\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{P}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]^+$  oder  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}\{\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{BF}]^+$ ) gefällt werden. Laufende Untersuchungen sollen klären, wie selektiv das Fällungsvermögen des neuartigen Chelatbildners ist und ob in jedem Fall (d. h. auch mit den größeren  $\text{M}^{2+}$ -Ionen) Dreikernkomplexe entstehen, in denen – wie in (1a) – die sechs Sauerstoffatome der Phosphonatgruppen ideal oktaedrisch am zentralen Metallatom koordiniert sind.

#### Arbeitsvorschrift:

125 mg (0.19 mmol)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}\{\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{BF}] \text{BF}_4$  werden in 10 ml Methanol gelöst. Nach Verdünnen mit 10 ml dest. Wasser gibt man dazu unter Rühren langsam 6 ml einer 0.02 M wäßrigen Lösung von  $\text{MCl}_2$  oder  $\text{MSO}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ). Der dabei entstehende Niederschlag wird nach 30 min abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bis im Filtrat kein  $\text{Cl}^-$  bzw.  $\text{SO}_4^{2-}$  mehr nachweisbar ist. Das Produkt wird am Hochvakuum getrocknet, nochmals mit Methanol gewaschen, wieder getrocknet und schließlich aus  $\text{CCl}_4$  umkristallisiert. Ausbeute: 40 bis 95% (3b)–(8b).

Eingegangen am 29. Dezember 1975 [Z 381]

[1] V. Harder, E. Dubler u. H. Werner, J. Organometal. Chem. 71, 427 (1974).

[2] W. Kläui, H. Neukomm, A. Salzer u. H. Werner, unveröffentlicht.

[3] G. Huttner, W. Kläui u. H. Werner, unveröffentlicht.

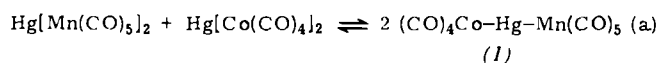
#### Tetracarbonylcobalto-pentacarbonylmanganio-quecksilber, $(\text{CO})_4\text{Co}-\text{Hg}-\text{Mn}(\text{CO})_5$

Von Manfred Zöller und M. L. Ziegler<sup>[\*]</sup>

Metall-Metall-Bindungen enthaltende Verbindungen von Quecksilber, Cadmium oder Zink des Typs  $\text{Mm}_2$  ( $\text{m} = \text{Carbonylmetallgruppe}$ , z. B.  $\text{Co}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ ) sind bekannt<sup>[1]</sup>. Entsprechende unsymmetrische Spezies  $\text{mMm}'$  konnten bisher nur dargestellt werden, wenn im Carbonylmetallsubstituenten

[\*] Prof. Dr. M. L. Ziegler und Dipl.-Chem. M. Zöller  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, 6900 Heidelberg 1

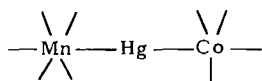
m' zugleich ein  $\eta$ -Cyclopentadienylligand vorkommt (z. B.  $\eta$ - $C_5H_5Fe(CO)_2$ —Cd— $Co(CO)_4$ )<sup>[2]</sup>. Bei der Umsetzung von  $Mn(CO)_5Br$  mit  $NaCo(CO)_4$  in Gegenwart von Quecksilber fanden wir Hinweise darauf, daß neben  $MnCo(CO)_9$  sehr geringe Mengen  $(CO)_4CoHgMn(CO)_5$  (1) entstehen. Als besserer Zugang zu dieser Verbindung erwies sich die Austauschreaktion:



Versuche, die homologen Zink- und Cadmiumverbindungen herzustellen, blieben bisher erfolglos.

Das Gleichgewicht (a) läßt sich durch zweidimensionale Schichtchromatographie nachweisen: Trägt man analysenreines (1) auf eine DC-Platte auf und entwickelt ein normales Chromatogramm, so ist nur eine Zone zu beobachten; chromatographiert man aber nach ca. 15 min senkrecht zur ursprünglichen Laufrichtung weiter, so treten neben (1) auch  $Hg[Mn(CO)_5]_2$  und  $Hg[Co(CO)_4]_2$  als getrennte Zonen auf.

Die Zusammensetzung von (1) ist gesichert durch Elementaranalyse und Massenspektrum (rel. Molekülmasse mit PFK 567.7987 (4.6 ppm)). Das IR-Spektrum (n-Pentan) zeigt im  $\nu_{CO}$ -Bereich sechs Banden. Unter der Annahme, daß in Lösung freie Rotation um die Mangan-Quecksilber- bzw. Cobalt-Quecksilber-Bindung möglich ist, gilt die Symmetrie der „Liganden“  $Mn(CO)_5$  bzw.  $Co(CO)_4$ , d. h. für



$C_{4v}$ - bzw.  $C_{3v}$ -Punktsymmetrie mit je drei IR-aktiven CO-Valenzschwingungen ( $2A_1 + 1E$  bzw.  $2A_1 + 1E$ ), was mit dem beobachteten Spektrum übereinstimmt. Die trigonal-pyramidale Anordnung am Cobaltatom ist auch im Hinblick auf die Ergebnisse einer Röntgen-Strukturanalyse von  $\eta$ - $C_5H_5Fe(CO)_2$ — $Hg$ — $Co(CO)_4$  plausibel<sup>[2]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift:

296 mg (0.5 mmol)  $Mn_2Hg(CO)_{10}$  und 272 mg (0.5 mmol)  $Co_2Hg(CO)_8$  werden in 120 ml Aceton 12 h unter Sieden und unter  $N_2$  gerührt. Nachdem sich alles  $Mn_2Hg(CO)_{10}$  gelöst hat, tritt eine Farbvertiefung von gelb nach orange ein. Die filtrierte Lösung wird zur Trockne eingedampft und der orangefarbene Rückstand mit Cyclohexan (30 ml) extrahiert, wobei nicht umgesetztes  $Mn_2Hg(CO)_{10}$  zurückbleibt. Die Trennung von (1) und  $Co_2Hg(CO)_8$  gelingt durch präparative Schichtchromatographie unter  $N_2$  (Kieselgel  $PF_{254}$ , Cyclohexan, Schichtdicke 1 mm): Die erste Zone ( $R_F = 2.85$ ) enthält nicht umgesetztes  $Co_2Hg(CO)_8$ , die zweite ( $R_F = 1.61$ ) das Produkt (1). – Die Lösung von (1) in Aceton (30 ml) wird bei 0°C im Wasserstrahlvakuum eingedampft, der Rückstand mit 1 ml Aceton und 4 ml n-Pentan aufgenommen. Bei –18°C scheiden sich aus dieser Lösung blaßgelbe Kristalle ab [Ausbeute 40 mg (14%);  $F_p = 115^\circ C$  (Zers.); IR-Daten ( $\nu_{CO}$  in  $cm^{-1}$ ): 2098 s, 2075 Sch, 2061 st, 2002 sst, 1998 sst, 1979 m]. – Alle Manipulationen müssen rasch und unter Stickstoff ausgeführt werden, da (1) schon bei Raumtemperatur nach ca. 1 h merklich in die symmetrischen Ausgangsverbindungen dismutiert ist.

Eingegangen am 23. Oktober,  
in veränderter Form am 22. Dezember 1975 [Z 373]

[1] W. Hieber, E. O. Fischer u. E. Böckly, Z. Anorg. Allg. Chem. 69, 309 (1952).

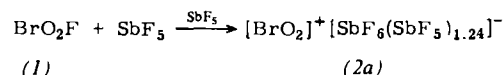
[2] R. F. Bryan u. H. P. Weber, Acta Crystallogr. 21, A 138 (1966).

## Bromyl-Kation, $[BrO_2]^+ [^{**}]$

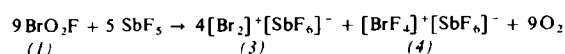
Von Eberhard Jacob<sup>[\*]</sup>

Professor Josef Goubeau zum 75. Geburtstag gewidmet

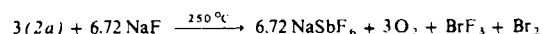
Die Cokondensation sehr reaktiver Partner bei tiefen Temperaturen<sup>[1]</sup> bietet die Möglichkeit, anderenfalls unkontrollierbare Reaktionen zu mäßigen und in präparativ interessante Bahnen zu lenken. So gelang nun erstmalig die Erzeugung und Stabilisierung des Bromyl-Kations als Fluoroantimonat (2a) durch langsames Erwärmen eines bei –196°C hergestellten Mischkondensats aus Bromylfluorid (1)<sup>[2]</sup> und überschüssigem Antimonpentafluorid im Hochvakuum auf Raumtemperatur.



Eine inhomogene Verteilung<sup>[3]</sup> von (1) im Mischkondensat gibt sich durch Rotfärbung infolge Bildung des thermisch stabileren Dibromsalzes (3) zu erkennen:



$[BrO_2]^+$  bildet sich bereits unterhalb –80°C in einer Festkörperreaktion. (2a) ist nur schwierig farblos zu erhalten (meist gelblich durch Spuren des tiefroten (3)). Bei Raumtemperatur ist diese Verbindung stabil (Dissoziationsdruck  $< 10^{-3}$  Torr). Luftfeuchtigkeit oder Erwärmen auf 80°C bewirken rasche Zersetzung. Der thermische Zerfall führt unter Sauerstoffentwicklung zunächst zu (3) und (4). Die Vakuumpyrolyse von (2a) in Gegenwart von überschüssigem Natriumfluorid erlaubt eine Präzisionsbestimmung des Anteils von  $[BrO_2]^+$  in (2a).



Der salzartige Charakter von (2a) geht aus seinen IR- und Raman-Spektren hervor. Neben den für  $[Sb_2F_{11}]^-$  und  $[Sb_3F_{16}]^-$  charakteristischen Schwingungsbanden<sup>[4]</sup> wurden nur solche gefunden, die bei Isotopensubstitution die für ein gewinkeltes  $[BrO_2]^+$  der Symmetrie  $C_{2v}$  berechneten Frequenzverschiebungen<sup>[5]</sup> zeigen. Die Grundschnwingungen des Kations lassen die für isoelektronische Spezies erwarteten Ähnlichkeiten mit denen des monomeren Selendioxids (vgl. Tabelle 1) erkennen.

Tabelle 1. Grundschnwingungen [ $cm^{-1}$ ] des Bromyl-Kations und von Selendioxid [a].

	$\nu_1(A_1)$		$\nu_2(A_1)$		$\nu_3(B_1)$	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
$[Br^{18}O_2]^+$	832 ss	825 st	354 st	355 m	897 st	889 m
$[BrO_2]^+$	876 ss	865 st	375 st	375 m	930 st	932 m
$SeO_2$ [6]	922 s	933 st	373 st	382 m	965 st	967 m

[a] Monomeres  $SeO_2$  in Argonmatrix.

Bromyl-hexafluoroarsenat,  $[BrO_2]^+ [AsF_6]^-$  (2b), entsteht durch Cokondensation von (1) und Arsenpentafluorid bei –196°C und Erwärmen auf –50°C. (2b) verflüchtigt sich

[\*] Dr. E. Jacob

Institut für Kernverfahrenstechnik des Kernforschungszentrums  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

Abteilung für Anorganische Chemie der Universität  
Oberer Eselsberg O 26, 7900 Ulm

[\*\*] Tieftemperaturcokondensation von Fluorverbindungen, I. Mitteilung.