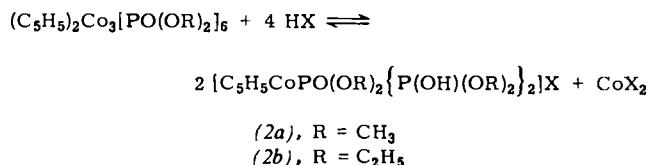
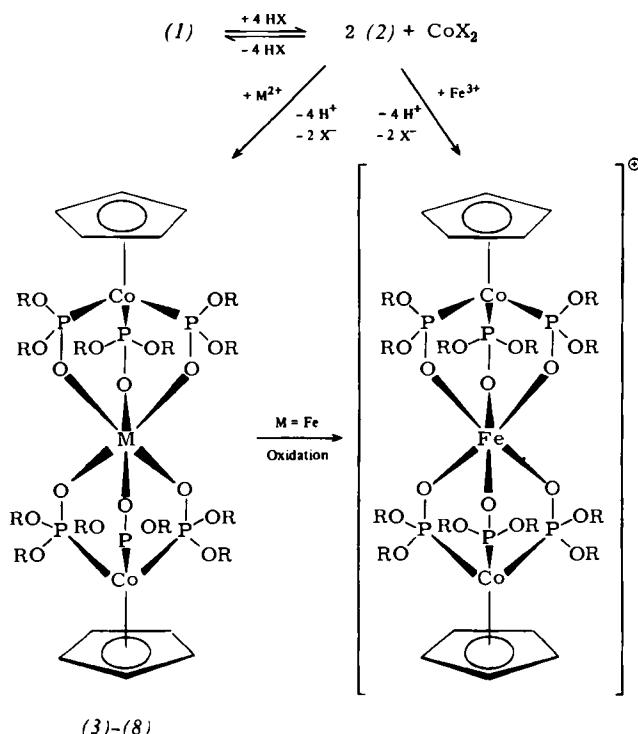


Wie die Kristallstrukturbestimmung der Verbindung (1a) gezeigt hat^[1], sind die drei Cobaltatome linear angeordnet. Zwei von ihnen sind äquivalent und jeweils mit einem Cyclopentadienylring und den Phosphoratomen von drei Phosphonatgruppen koordiniert; das dritte (mittlere) Cobaltatom befindet sich 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 sublimieren 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^[2]:



Es ist uns jetzt gelungen, auch die Rückreaktion von (2a) bzw. (2b) ($X = BF_4^-$) mit 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 $[C_5H_5Co\{PO(OR)_2\}_3BF]BF_4$ ^[3] verwendet werden. Analog wie Co^{2+} reagieren auch andere Übergangsmetallionen M^{2+} , so daß auf diesem Wege (siehe Schema 1) Dreikernkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung $(C_5H_5)_2Co_2M[PO(OR)_2]_6$ ((3b), M=Mn; (4b), M=Fe; (5a,b), M=Ni; (6a,b), M=Cu; (7a,b), M=Zn; (8b), M=Cd; R=CH₃ (a), C₂H₅ (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 isotop und besitzen somit wahrscheinlich eine ähnliche Struktur wie (1a)^[1]. Die Dreikernkomplexe, mit Ausnahme von (4b) hellgelbe, luftbeständige, leicht kristallisierende Feststoffe, sind in CCl_4 , $CHCl_3$ und CH_2Cl_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 $[(C_5H_5)_2Co_2Fe\{PO(OC_2H_5)_2\}_6]^+$, das formal Fe^{3+} als Zentralatom enthält und auch direkt durch Umsetzung von (2b) ($X = BF_4^-$) oder $[C_5H_5Co\{PO(OC_2H_5)_2\}_3BF]BF_4$ mit $FeCl_3$ (siehe Schema 1) erhalten werden kann. Das Tetrafluoroboratsalz dieses Kations weist ähnliche Lösungseigenschaften wie $[C_5H_5Co\{PO(OC_2H_5)_2\}_3BF]BF_4$ auf, d. h. es löst sich gut in Aceton, Methanol und Methylenechlorid, während es in CCl_4 und Kohlenwasserstoffen unlöslich ist.

Die Dreikernkomplexe (3)–(6) sind ebenso wie (1) paramagnetisch. Die ¹H-NMR-Spektren der diamagnetischen Spezies (7b) und (8b) sind praktisch identisch und zeigen keinen Einfluß des zentralen Metalls (Zn^{2+} bzw. Cd^{2+}) auf die chemischen Verschiebungen der η - C_5H_5 - und OC_2H_5 -Signale.

Orientierende Experimente haben ergeben, daß auch die Erdalkalimetallionen Mg^{2+} und Ca^{2+} sowie überraschenderweise Hg^{2+} mit dem organometallischen Chelatbildner $[C_5H_5Co\{PO(OC_2H_5)_2\}_3]^-$ (erzeugt aus $[C_5H_5Co\{PO(OC_2H_5)_2\}_3P(OH)(OC_2H_5)_2]^-$ oder $[C_5H_5Co\{PO(OC_2H_5)_2\}_3BF]^-$) 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 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) $[C_5H_5Co\{PO(OC_2H_5)_2\}_3BF]BF_4$ 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 MCl_2 oder MSO_4 (M=Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd). Der dabei entstehende Niederschlag wird nach 30 min abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bis im Filtrat kein Cl^- bzw. SO_4^{2-} mehr nachweisbar ist. Das Produkt wird am Hochvakuum getrocknet, nochmals mit Methanol gewaschen, wieder getrocknet und schließlich aus 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.

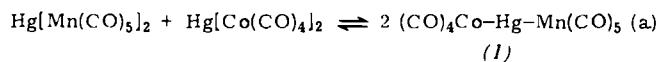
Tetracarbonylcobaltio-pentacarbonylmanganio-quecksilber, $(CO)_4Co-Hg-Mn(CO)_5$

Von Manfred Zöller und M. L. Ziegler^[4]

Metall-Metall-Bindungen enthaltende Verbindungen von Quecksilber, Cadmium oder Zink des Typs Mm_2 (m=Carbonylmetallgruppe, z.B. $Co(CO)_4$, $Mn(CO)_5$) sind bekannt^[1]. Entsprechende unsymmetrische Spezies 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

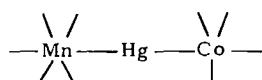
m' zugleich ein η -Cyclopentadienylligand vorkommt (z. B. η -C₅H₅Fe(CO)₂—Cd—Co(CO)₄)^[12]. Bei der Umsetzung von Mn(CO)₅Br mit NaCo(CO)₄ in Gegenwart von Quecksilber fanden wir Hinweise darauf, daß neben MnCo(CO)₉ sehr geringe Mengen (CO)₄CoHgMn(CO)₅ (1) entstehen. Als besserer Zugang zu dieser Verbindung erwies sich die Austrauschreaktion:



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

Das Gleichgewicht (a) läßt sich durch zweidimensionale Schichtchromatographie nachweisen: Trägt man analytoreines (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 ν_{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 (2A₁ + 1E bzw. 2A₁ + 1E), was mit dem beobachteten Spektrum übereinstimmt. Die trigonal-pyramide Anordnung am Cobaltatom ist auch im Hinblick auf die Ergebnisse einer Röntgen-Strukturanalyse von η -C₅H₅Fe(CO)₂—Hg—Co(CO)₄ plausibel^[12].

Arbeitsvorschrift:

296 mg (0.5 mmol) Mn₂Hg(CO)₁₀ und 272 mg (0.5 mmol) Co₂Hg(CO)₈ werden in 120 ml Aceton 12 h unter Sieden und unter N₂ gerührt. Nachdem sich alles Mn₂Hg(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 Mn₂Hg(CO)₁₀ zurückbleibt. Die Trennung von (1) und Co₂Hg(CO)₈ gelingt durch präparative Schichtchromatographie unter N₂ (Kieselgel PF₂₅₄, Cyclohexan, Schichtdicke 1 mm): Die erste Zone (R_F=2.85) enthält nicht umgesetztes Co₂Hg(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%); Fp=115°C (Zers.); IR-Daten (ν_{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).

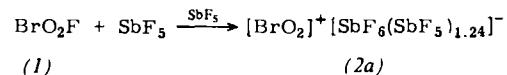
[2] R. F. Bryan u. H. P. Weher, Acta Crystallogr. 21, A 138 (1966).

Bromyl-Kation, [BrO₂]⁺^[**]

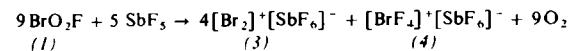
Von Eberhard Jacob^[*]

Professor Josef Goubeau zum 75. Geburtstag gewidmet

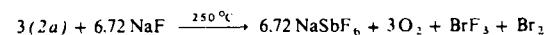
Die Cokondensation sehr reaktiver Partner bei tiefen Temperaturen^[1] bietet die Möglichkeit, anderenfalls unkontrollierbare Reaktionen zu mäßigen und in präparativ interessante Bahnen zu lenken. So gelang nun erstmalig die Erzeugung und Stabilisierung des Bromyl-Kations als Fluoroantimonat (2a) durch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



Eine inhomogene Verteilung^[3] von (1) im Mischkondensat gibt sich durch Rotsfärbung infolge Bildung des thermisch stabileren Dibromsalzes (3) zu erkennen:



[\text{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 [\text{BrO}_2]⁺ in (2a).



Der salzartige Charakter von (2a) geht aus seinen IR- und Raman-Spektren hervor. Neben den für [\text{Sb}_2\text{F}_11][–] und [\text{Sb}_3\text{F}_18][–] charakteristischen Schwingungsbanden^[4] wurden nur solche gefunden, die bei Isotopensubstitution die für ein gewinkeltes [\text{BrO}_2]⁺ der Symmetrie C_{2v} berechneten Frequenzverschiebungen^[5] zeigen. Die Grundschwingungen des Kations lassen die für isoelektronische Spezies erwarteten Ähnlichkeiten mit denen des monomeren Selendioxids (vgl. Tabelle 1) erkennen.

Tabelle 1. Grundschwingungen [cm⁻¹] des Bromyl-Kations und von Selen-dioxid [a].

	v ₁ (A ₁)			v ₂ (A ₁)			v ₃ (B ₁)	
	IR	Raman		IR	Raman		IR	Raman
[\text{Br}^{18}\text{O}_2] ⁺	832 ss	825 st		354 st	355 m		897 st	889 m
[\text{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 SeO₂ in Argonmatrix.

Bromyl-hexafluoroarsenat, [\text{BrO}_2]⁺[\text{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 D 26, 7900 Ulm

[**] Tieftemperaturcokondensation von Fluorverbindungen, 1. Mitteilung.