

## WALTER HIEBER und WILHELM SCHROPP JR. Über Pentacarbonylmangan(—I)-Verbindungen<sup>1)</sup>

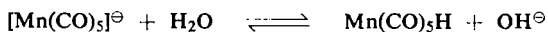
Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 6. Oktober 1959)

*Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht zum 60. Geburtstag gewidmet*

Salze des Mangancarbonylwasserstoffs mit komplexen Kationen können im Gegensatz zu denen des Kobaltcarbonylwasserstoffs und der Eisencarbonylwasserstoffe wegen der sehr schwachen Säurenatur des Carbonylhydrids nur in stark alkalischen Lösungen dargestellt werden. So führen Umsetzungen in wäßrig-alkalischen Lösungen von Alkali-pentacarbonylmanganaten mit Tri-*o*-phenanthrolin-nickel(II)-, -eisen(II)-, wie auch mit Dibenzolchrom(I)- und Dicyclopentadienylkobalt(III)-Salzen zu den entsprechenden unlöslichen Verbindungen  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ ,  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{Mn}(\text{CO})_5]$  und  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{Mn}(\text{CO})_5]$ . Bemerkenswert erscheint u. a. der leichte Redox-Zerfall des  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{Mn}(\text{CO})_5]$  in Mangancarbonyl und Dibenzolchrom(0), während  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{Mn}(\text{CO})_5]$  bei höherer Temperatur unzersetzt sublimiert werden kann. — Umsetzungen von Alkali-pentacarbonylmanganaten mit Quecksilber(II)-cyanid, Quecksilbersulfat oder Organoquecksilberbasen führen zur Bildung von Mangancarbonylquecksilber,  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2\text{Hg}$ . Die sehr stabile, unlösliche Verbindung, die in ihrem chemischen Verhalten dem Eisencarbonylquecksilber sehr ähnlich ist, bildet mit Quecksilber(II)-halogeniden praktisch undissoziierte Additionsverbindungen  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2\text{Hg} \cdot \text{HgX}_2$  bzw.  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{HgX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ). — Die Infrarot-Spektren der Verbindungen werden verglichen und diskutiert.

Wie bereits mehrfach berichtet<sup>2)</sup>, führt die Umsetzung des Mangancarbonyls mit alkoholischen Laugen unter Disproportionierung und Reduktion, wie auch die direkte Reaktion des Mangancarbonyls mit Natriumamalgam in absol. Tetrahydrofuran, zur Bildung von *Alkali-pentacarbonylmanganaten(—I)*. Im Anschluß an die zahlreichen Untersuchungen über Komplexverbindungen von Carbonylmetallaten wurde nun das Verhalten des Pentacarbonylmanganat(—I)-Anions gegenüber komplexen Kationen näher untersucht.

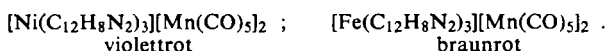
Versuche zur Fällung derartiger Salze mit *Hexamminkationen*, wie  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  oder  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  verlaufen jedoch *negativ*. Dies ist eine Folge der besonders schwachen Säurenatur des Mangancarbonylwasserstoffs, da sich derartige Umsetzungen nur in schwach basischen, Ammoniak-Ammoniumsalz-haltigen Lösungen durchführen lassen. Infolge der unter diesen Bedingungen eintretenden *Hydrolyse*



<sup>1)</sup> 106. Mitteil. Über Metallcarbonyle. — 104.—105. Mitteil.: W. HIEBER und A. LIPP, Chem. Ber. **92**, 2075, 2085 [1959].

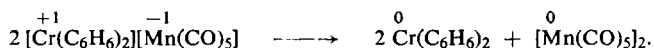
<sup>2)</sup> W. HIEBER und G. WAGNER, Z. Naturforsch. **12b**, 478 [1957]; **13b**, 339 [1958].

bleibt die Konzentration an  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\ominus$ -Ionen zu gering, so daß die betreffenden Salze mit Hexamminkationen nicht ausfallen. Infolgedessen kann eine Fällung des Anions  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\ominus$  mit komplexen Kationen nur aus stärker alkalischen Lösungen vorgenommen werden, d. h. also mit entsprechend stabilen, großvolumigen Kationen. Als solche erwiesen sich wie in ähnlichen früheren Fällen<sup>3)</sup> die *Tri-o-phenanthrolinmetall(II)-Kationen* geeignet. So können aus der verdünnten, wäßrig-methanolischen Basenreaktionslösung mit *Tri-o-phenanthrolin-nickel(II)*<sup>2)</sup>- oder *-eisen(II)*-Salzen sofort die entsprechenden *Carbonylmanganate(-I)* gefällt werden:



Infolge der *Unlöslichkeit* dieser mikrokristallin ausfallenden, voluminösen Verbindungen erfolgt die Fällung *quantitativ*. Aus Aceton/Wasser lassen sich diese Salze in zentimeterlangen, violett- bzw. braunroten Nadeln erhalten. Sie zeigen in absol. Aceton ausgeprägte *Leitfähigkeit*. Bemerkenswert ist die *geringe Beständigkeit* dieser Verbindungen; an feuchter Luft oxydieren sie sich leicht unter Bildung von Mangancarbonyl, mit Wasser werden sie trotz ihrer Unlöslichkeit allmählich unter Bildung von Mangancarbonylwasserstoff hydrolysiert. Verd. nichtoxydierende Mineralsäuren zersetzen spontan.

In gleicher Weise erhält man *salzartige Verbindungen des Mangancarbonylwasserstoffs mit kationischen Metallaromatenkomplexen*. Mit *Dibenzolchrom(1)-hydroxyd*<sup>4)</sup>,  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{OH}$ , wie man es bequem aus dem ungeladenen Komplex durch Oxydation mit Luftsauerstoff erhält, entsteht beim Versetzen einer Lösung von  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{K}$  die grüne Verbindung  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{Mn}(\text{CO})_5]$ . Sie läßt sich wie die anderen Salze aus Aceton/Wasser umkristallisieren und zeigt in absol. Aceton eine Leitfähigkeit, die zweiionigen Elektrolyten entspricht. Im Gegensatz jedoch zu den Komplexverbindungen mit *Tri-o-phenanthrolinmetall(II)-Kationen* *zerfällt* diese Verbindung schon bei Raumtemperatur allmählich, i. Hochvak. ziemlich rasch im Sinne der *Redox-Reaktion*



Das Mangancarbonyl und Dibenzolchrom können durch Sublimation leicht voneinander getrennt werden. Im übrigen wird auch diese Verbindung an der Luft unter Bildung von Mangancarbonyl zersetzt. Mit verd. Mineralsäuren wird sofort Mangancarbonylwasserstoff frei.

Ähnlich läßt sich das Komplexsalz  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{Mn}(\text{CO})_5]$  aus einer durch Luftoxydation von *Dicyclopentadienylkobalt*<sup>5)</sup> gewonnenen Lösung von  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{OH}$  mit Pentacarbonylmanganat ausfällen. Die *dunkelviolette* Verbindung, die gleichfalls aus Aceton/Wasser leicht umgefällt werden kann, ist wesentlich stabiler. Ein entsprechender *Zerfall* in Mangancarbonyl und Dicyclopentadienylkobalt konnte *nicht* festgestellt werden; im Vakuum kann sie bei 150–170° ( $10^{-5}$  Torr) *unzersetzt* sublimiert werden. Gegenüber Mineralsäuren verhält sich die Verbindung wie die er-

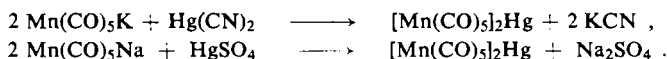
<sup>3)</sup> Vgl. z. B. W. HIEBER, J. G. FLOSS und H. FRÄNKEL, Chem. Ber. **86**, 710 [1953]; **90**, 1617 [1957].

<sup>4)</sup> E. O. FISCHER und W. HAFNER, Z. Naturforsch. **10b**, 665 [1955].

<sup>5)</sup> E. O. FISCHER und R. JIRA, Z. Naturforsch. **8b**, 372 [1953].

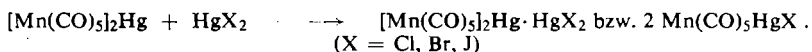
wählten Komplexverbindungen; ihre Leitfähigkeit entspricht der eines zweionigen Elektrolyten.

Im Hinblick auf die charakteristischen Quecksilberverbindungen des Eisen-<sup>6)</sup> und Kobaltcarbonyls<sup>7)</sup> lag es nahe, auch *Quecksilberverbindungen des Mangancarbonyls* zu isolieren. Tatsächlich führen ähnlich der Bildung von Kobaltcarbonylquecksilber<sup>8)</sup> die Umsetzungen wäßrig-alkalischer Alkali-pentacarbonylmanganat-Lösungen mit wäßriger Quecksilber(II)-cyanid- oder stark schwefelsaurer Quecksilber(II)-sulfat-Lösung zur Bildung von *Quecksilber-bis-[pentacarbonylmanganat(—I)]*:



Die in Form eines grauweißen, dem AgCl ähnlichen, käsigen Niederschlags ausfallende Verbindung steht in ihren Eigenschaften dem bekannten Eisencarbonylquecksilber  $\text{Fe(CO)}_4\text{Hg}$  sehr nahe. Wie dieses ist sie in Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln praktisch völlig unlöslich; spurenweise lösen nur Aceton und Äther. Bemerkenswert ist die *große Stabilität* der luftbeständigen Verbindung; selbst gegenüber heißen, konz. nichtoxydierenden Mineralsäuren verhält sie sich resistent. Mit Schwefelwasserstoff in salzsaurer Suspension wird *kein HgS* gebildet. Hingegen entsteht mit Jod in  $\text{CS}_2$ -Lösung neben rotem  $\text{HgJ}_2$  hauptsächlich  $\text{Mn(CO)}_5\text{J}$ ; Mangancarbonyl beobachtet man dabei nur in untergeordneter Menge.

Charakteristisch ist ferner — analog dem Eisencarbonylquecksilber<sup>6)</sup> — die Fähigkeit des Mangancarbonylquecksilbers, mit *Quecksilber(II)-halogeniden* stabile, ebenfalls praktisch undissoziierte Verbindungen zu bilden:



Die Darstellung erfolgt im Falle der Verbindung mit  $\text{HgJ}_2$  — die man am leichtesten erhält — durch Schütteln einer Aceton-Lösung von  $\text{HgJ}_2$  mit Mangancarbonylquecksilber, das sich hierbei rasch auflöst. Beim Einengen i. Vak. kristallisiert die Substanz in zitronengelben Nadelchen. In den anderen Fällen müssen die entsprechenden Quecksilber(II)-halogenide in Aceton längere Zeit mit Mangancarbonylquecksilber erwärmt werden (50°); sie kristallisieren beim Einengen der Lösungen in farblosen Nadeln.

Im Hinblick auf die neuerdings festgestellte Existenz von *Organomanganpentacarbonylen*,  $\text{Mn(CO)}_5\text{R}$  (R = Alkyl, Aryl, Acyl)<sup>9)</sup>, war es naheliegend, durch Umsetzung der Basenreaktionslösung mit *Organoquecksilberbasen* wie  $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgOH}$  und  $\text{CH}_3\text{HgOH}$  entsprechende *Organoquecksilber-pentacarbonylmangan-Verbindungen* darzustellen, zumal auch vom Eisenpentacarbonyl eine Methylquecksilberverbindung,  $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{Fe(CO)}_4$  bekannt ist<sup>10)</sup>. Die Umsetzung in wäßriger Lösung führt indessen nicht zur Bildung der entsprechenden Alkylquecksilber-mangancarbonyle, sondern zu *Mangancarbonylquecksilber* und *Diäthyl-* bzw. *Dimethylquecksilber*. Der Reaktions-

6) H. HOCK und H. STUHLMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2097 [1928]; **62**, 431, 2690 [1929].

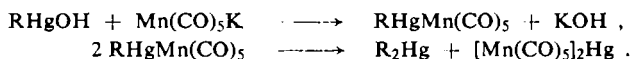
7) W. HIEBER und U. TELLER, Z. anorg. allg. Chem. **249**, 43, 58 [1942], und die dort zit. Lit.

8) W. HIEBER, E. O. FISCHER und E. BÜCKLY, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 309 [1952].

9) R. D. CLOSSON, B. J. KOZIKOWSKY und T. H. COFFIELD, J. org. Chemistry **22**, 598 [1957].

10) FR. HEIN und MITARB., Z. anorg. allg. Chem. **254**, 138 [1947].

verlauf kann als eine Disproportionierung der wohl primär gebildeten, jedoch instabilen Alkylquecksilbermangancarbonyle gemäß folgenden Vorgängen gedeutet werden:



Bezeichnenderweise besitzt auch das Methylquecksilbereisencarbonyl, namentlich bei höherer Temperatur, ausgesprochene Neigung zu einem derartigen Zerfall. In seinem Verhalten gegenüber Alkylquecksilberbasen schließt sich somit Mangancarbonyl dem Kobaltcarbonyl an, von dem gleichfalls keine Organoquecksilberverbindungen dargestellt werden konnten<sup>11)</sup>.

#### INFRAROT-SPEKTREN (VON W. BECK)

In folgender Übersicht werden die Infrarot-Absorptionsspektren im 5- $\mu$ -Bereich von ionogenen Pentacarbonylmanganaten(-I) mit denen von Mangancarbonylquecksilber-Verbindungen verglichen.

CO-Valenzfrequenzen von Pentacarbonylmanganverbindungen; fest in KBr

Substanz	[cm <sup>-1</sup> ]	Int.*)	$\leftarrow \tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]				
			2200	2100	2000	1900	1800
[Mn(CO) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub>	2060	m					
	2014	ss					
	1989	s					
[Mn(CO) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> Hg	2067	s					
	2008	s (sh)					
	1975	ss					
[Mn(CO) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> Hg · HgJ <sub>2</sub>	2102	s					
	2025	ss					
	2004	ss					
[Mn(CO) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> Hg · HgBr <sub>2</sub>	1980	ss					
	2103	s					
	2026	ss					
[Mn(CO) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> Hg · HgCl <sub>2</sub>	2000	ss					
	1975	ss					
[Mn(CO) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> Hg · HgCl <sub>2</sub>	2105	s					
	2029	ss					
	2004	ss					
[Co(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ][Mn(CO) <sub>5</sub> ]	1979	ss					
	2010	w					
	1932	m					
[Ni(o-phen) <sub>3</sub> ][Mn(CO) <sub>5</sub> ]	1896	s					
	1845	ss					
[Ni(o-phen) <sub>3</sub> ][Mn(CO) <sub>5</sub> ]	2002	w					
	1900	s					
	1869	s (sh)					
[Fe(o-phen) <sub>3</sub> ][Mn(CO) <sub>5</sub> ]	1843	ss					
	2014	w					
	1909	s					
[Fe(o-phen) <sub>3</sub> ][Mn(CO) <sub>5</sub> ]	1881	s (sh)					
	1848	ss					

\*): ss=sehr stark; s=stark; m=mittel; w=schwach; (sh)=Schulter.

<sup>11)</sup> W. HIEBER und R. BREU, Chem. Ber. 90, 1270 [1957].

In den IR-Spektren der in KBr eingebetteten Festsubstanzen  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2\text{Hg}$  und  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2\text{Hg} \cdot \text{HgX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ) treten zwei bzw. vier intensive Absorptionsbanden im Bereich von 1980 bis 2100/cm auf, die C—O-Valenzschwingungen zugeordnet werden können. Demgegenüber sind die C—O-Valenzfrequenzen der Pentacarbonylmanganate(—I) entsprechend der hier größeren formalen negativen Aufladung des zentralen Mn-Atoms nach niederen Frequenzen verschoben. Diesem charakteristischen Unterschied in der Frequenzlage der C—O-Valenzschwingungsbanden zufolge dürfte den *Mangancarbonylquecksilberverbindungen eine nichtionogene Struktur* zukommen.

Die Verbindungen  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2\text{Hg} \cdot \text{HgX}_2$  zeigen auffallende Übereinstimmung hinsichtlich Lage und Intensität der Banden. Indessen treten keinerlei für C—O-Brücken kennzeichnende Frequenzen auf, so daß für diese Verbindungen die *Struktur*  $\text{X}-\text{Hg}-\text{Mn}(\text{CO})_5$  zu diskutieren ist, welche aufgrund der Schwingungsanalyse ( $\text{C}_{4v}$ ) 3 IR-aktive  $\nu_{\text{C}-\text{O}}$  fordert. Im Spektrum der Aceton-Lösung sind jedoch nur jeweils zwei intensive C—O-Valenzschwingungsbanden (bei 2017 und 2110/cm) sichtbar.

Auch für Quecksilber-bis-[manganpentacarbonyl] ist die *Konstitution*  $(\text{OC})_5\text{Mn}-\text{Hg}-\text{Mn}(\text{CO})_5$  mit *Mn—Hg—Mn-Bindung* in Betracht zu ziehen. Dieses Modell ( $\text{D}_{4h}$  bzw.  $\text{D}_{4d}$ ) ließe ebenfalls 3 IR-aktive  $\nu_{\text{C}-\text{O}}$  erwarten.

Der ETHYL CORPORATION danken wir für die Überlassung wertvollen Ausgangsmaterials. Ebenso sprechen wir dem „BUND DER FREUNDE DER TECHN. HOCHSCHULE MÜNCHEN“ unseren verbindlichsten Dank für die Unterstützung unserer Arbeiten aus.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Herstellung der Basenreaktionslösung:* 1 g Mangancarbonyl (2.5 mMol) wurde unter Stickstoff mit 4 ccm 3n methanol. Kalilauge (50% Überschuß) versetzt. Unter Kühlung mit Eiswasser rührte man die Mischung ca. 2—3 Stdn. bis zur vollständigen Auflösung des Mangancarbonyls und verdünnte die klare, rote Lösung mit 20 ccm  $\text{N}_2$ -gesättigtem Wasser. Die nach Abfiltrieren von Spuren Mangan(II)-hydroxyd erhaltene Basenreaktionslösung ist äußerst luftempfindlich; die verdünnte Lösung wird *auch unter Stickstoff* infolge der oxydierenden Wirkung des Wassers allmählich zersetzt.

*Tri-o-phenanthrolin-eisen(II)-bis-[pentacarbonylmanganat(—I)]:* Eine aus 1 g Mangancarbonyl dargestellte Basenreaktionslösung wurde nach dem Verdünnen durch eine Fritte (G 4) in eine Ferroin-Lösung, die durch Auflösen von 930 mg Eisen(II)-ammoniumsulfat-hexahydrat und 1.28 g o-Phenanthrolin in 50 ccm Wasser unter Luftausschluß bereitete wurde, unter Schütteln langsam eingefiltriert. Es fiel sofort ein braunroter, voluminöser Niederschlag aus, der sich alsbald absetzte. Nach Verdünnen mit 50 ccm Wasser wurde abfiltriert (G 4) und der Rückstand mehrmals mit 150 ccm Wasser gründlich gewaschen. Zur Reinigung wurde wiederholt in möglichst wenig Aceton gelöst und durch vorsichtige Zugabe von Wasser wieder ausgefällt. Nach dem Trocknen i. Vak. war die Substanz analysenrein.

Die rotbraune, luftempfindliche Verbindung, die aus Aceton/Wasser in zentimeterlangen Nadeln erhalten werden kann, ist gut löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser und unpolaren org. Mitteln. Verd., nichtoxydierende Mineralsäuren zersetzen sofort unter Bildung von Mangancarbonylwasserstoff.

$[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  (986.2) Ber. Fe 5.66 Mn 11.14 C 56.02 H 2.45 N 8.52  
Gef. Fe 5.8 Mn 11.3 C 55.1 H 2.4 N 8.2

*Leitfähigkeit:* 11.6 mg Subst. in 20 ccm absol. *Aceton*;  $\kappa = 109 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ;  $\nu = 1595 \text{ l/Mol}$ ;  $\mu = 173 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$

Die entsprechende *Tri-o-phenanthrolin-nickel-Verbindung* wurde bereits früher<sup>2)</sup> erwähnt.

*Dibenzolchrom(I)-pentacarbonylmanganat(-I):* Eine Lösung von  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$  wurde aus 950 mg Dibenzolchrom(0) (4.55 mMol) nach dem bekannten Verfahren hergestellt.

Zur Fällung wurde eine aus 820 mg *Mangancarbonyl* (2.1 mMol) bereitete Basenreaktionslösung mit 20 ccm Wasser verdünnt und unter Eiskühlung in die Lösung von  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$  langsam eingefiltriert. Es schied sich sofort ein grüner, voluminöser Niederschlag ab, der abfiltriert (G4) und mit Wasser mehrmals gewaschen wurde. Zur Reinigung fällte man wiederholt aus Aceton/Wasser um und trocknete unter Stickstoff über  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Die grüne, sehr luftempfindliche Verbindung zersetzt sich schon bei Zimmertemperatur allmählich, i. Hochvak. dagegen wesentlich rascher in *Dibenzolchrom* und *Mangancarbonyl*. Infolge dieses Zerfalls kann die sehr zersetzliche Verbindung nur durch mehrmalige Extraktion mit Benzol und Äther, die die erwähnten Zerfallsprodukte gut lösen, gereinigt werden; nach kurzem Nachtrocknen mit Stickstoff ist die Verbindung analysenrein. Sie ist in Aceton, Methanol sowie Pyridin gut löslich, unlöslich in Petroläther und Äther.

$[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2][\text{Mn}(\text{CO})_5]$  (403.2) Ber. Cr 12.90 Mn 13.62 C 50.64 H 2.99  
Gef. Cr 12.8 Mn 13.5 C 48.0 H 3.00

*Leitfähigkeit:* 30.8 mg Subst. in 20 ccm absol. *Aceton*;  $\kappa = 410 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ;  $\nu = 264 \text{ l/Mol}$ ;  $\mu = 108 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$

*Thermischer Zerfall:* 290 mg getrocknetes Dibenzolchrom-pentacarbonylmanganat wurden in ein Sublimationsrohr eingeführt und evakuiert ( $10^{-4}$  Torr). Schon bei  $20^\circ$  sublimierten unter Gelbfärbung Spuren von Mangancarbonyl, bei  $60^\circ$  war das gesamte Mangancarbonyl verflüchtigt; das im Rückstand verbliebene Dibenzolchrom sublimierte anschließend bei  $115 - 120^\circ$  in tiefsschwarzen, glänzenden Kristallen. Sublimationsrückstand: 11 mg entspr. 4% der Ausgangssubstanz; praktisch trat somit quantitativer Zerfall in Dibenzolchrom und Mangancarbonyl ein.

*Dicyclopentadienylkobalt(III)-pentacarbonylmanganat(-I):* Zur Gewinnung einer Lösung von  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{OH}$  wurden 900 mg  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (4.7 mMol) in bekannter Weise oxydiert und die intensiv gelbe Lösung vor der Umsetzung mit  $\text{N}_2$  gesättigt.

Zur Fällung wurde eine aus 880 mg *Mangancarbonyl* in der üblichen Weise dargestellte Basenreaktionslösung mit der auf 50 ccm verdünnten wäßrigen Lösung von  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{OH}$  umgesetzt. Nach dem Abfiltrieren des dunkelvioletten, flockigen Niederschlags wurde wiederholt aus Aceton/Wasser umgefällt. Die Umsetzung verlief quantitativ.

Die wenig luftempfindliche, in dunkelvioletten Nadeln kristallisierende Verbindung löst sich gut in Aceton, Methanol und Alkohol, unlöslich dagegen ist sie in Petroläther und Benzol. Verd. Mineralsäuren hydrolysieren sofort, Wasser erst nach längerer Berührung unter Bildung von Carbonylwasserstoff. Bei  $160 - 180^\circ$  i. Vak. ( $10^{-4}$  Torr) kann die Verbindung praktisch unzersetzt sublimiert werden.

$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{Mn}(\text{CO})_5]$  (384.1) Ber. Mn 14.29 Co 15.34 C 46.90 H 2.62  
Gef. Mn 14.2 Co 15.2 C 46.8 H 2.9

*Leitfähigkeit:* 25.1 mg Subst. in 20 ccm absol. *Aceton*;  $\kappa = 435 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ;  $\nu = 306 \text{ l/Mol}$ ;  $\mu = 134 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$

#### *Mangancarbonylquecksilber*

a) Eine aus 813 mg *Mangancarbonyl* (2.08 mMol) bereitete Basenreaktionslösung wurde mit 20 ccm Wasser verdünnt und dazu eine Lösung von 1 g *Quecksilber(II)-cyanid* in 40 ccm

Wasser einfiltriert. Dabei fiel sofort ein graugelber, käsiger Niederschlag aus, und zwar quantitativ. Nach dem Abfiltrieren (G 4) wurde mehrmals mit Wasser, verd. Salzsäure, zuletzt mit Äther und Petroläther gewaschen und schließlich i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.12 g.

b) Dieselbe Verbindung erhielt man, wenn man eine Lösung von 434 g Natriumpentacarbonylmanganat in 20 ccm 0.1 *n* NaOH langsam zu einer solchen von 1 g HgSO<sub>4</sub> in 30 ccm 20-proz. Schwefelsäure einfiltrierte. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mehrmals mit 20-proz. Schwefelsäure und Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Grauweißes, amorphes, weder luft- noch feuchtigkeitsempfindliches Pulver, das wie Eisen-carbonylquecksilber in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel löslich ist; spurenweise lösen nur Aceton, Äther und Pyridin. Im Sonnenlicht erfolgt, wohl unter Zersetzung, allmählich Grünfärbung. Mit H<sub>2</sub>S in salzsaurer Suspension wird kein HgS gebildet. Konz. Salzsäure wirkt selbst beim Kochen nicht ein. Mit einer Lösung von Jod in CS<sub>2</sub> erfolgt unter Auflösung Bildung von rotem HgJ<sub>2</sub>, nach dem Abdampfen des CS<sub>2</sub> kann hauptsächlich Mangancarbonyljodid absublimiert werden; Mangancarbonyl entsteht nur in untergeordneter Menge. Kohlenoxyd wird in *keinem Falle* entbunden. Bei 140–150° unter Stickstoff tritt Zersetzung in Quecksilber und Mangancarbonyl ein, das bei der angegebenen Temperatur bereits selbst in Mangan und Kohlenoxyd zerfällt.

[Mn(CO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>Hg (590.6) Ber. Hg 33.96 Mn 18.60 Gef. Hg 33.4 Mn 18.9

*Additionsverbindungen des Mangancarbonylquecksilbers mit Quecksilber(II)-halogeniden* (nach Versuchen von F. THEUBERT)

a) *Pentacarbonylmanganquecksilberjodid*: 590 mg (1 mMol) *Mangancarbonylquecksilber* wurden in 20 ccm Aceton suspendiert. Nach Zugabe von 455 mg (1 mMol) *Quecksilber(II)-jodid* lösten sich beide Verbindungen beim Schütteln innerhalb weniger Minuten unter Bildung einer schwach gelben Lösung. Von Spuren ausgeschiedenen Quecksilbers wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde anschließend i. Vak. auf 1/4 seines Volumens eingengt. Die hierbei ausfallenden nadelförmigen Kristalle wurden abgesaugt und aus wenig Methanol umkristallisiert. Die zitronengelbe Verbindung ist in Aceton und Methanol löslich. Schmp. 135–136° (Zers.).

Mn(CO)<sub>5</sub>HgJ (522.5) Ber. Hg 38.39 Mn 10.51 Gef. Hg 38.4 Mn 10.4

b) *Pentacarbonylmanganquecksilberbromid*: 590 mg *Mangancarbonylquecksilber* und 360 mg (1 mMol) *Quecksilber(II)-bromid* wurden in 30 ccm Aceton suspendiert und ca. 10 Min. bis zur Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Aus der heiß filtrierten Lösung schieden sich beim Abkühlen farblose Nadeln aus, die abgesaugt wurden. Durch Einengen der Mutterlauge konnte eine weitere Fraktion des Adduktes gewonnen werden, die zusammen mit der oben erhaltenen Menge aus Methanol umkristallisiert wurde. Farblose Nadeln, die bei 172° (Zers.) schmelzen.

Mn(CO)<sub>5</sub>HgBr (475.3) Ber. Hg 42.19 Mn 11.55 Gef. Hg 42.6 Mn 11.4

c) *Pentacarbonylmanganquecksilberchlorid* wurde analog dem Pentacarbonylmanganquecksilberbromid dargestellt. Farblose Nadeln vom Schmp. 163° (Zers.).

Mn(CO)<sub>5</sub>HgCl (431.0) Ber. Hg 46.54 Mn 12.74 Gef. Hg 46.3 Mn 12.0

*Umsetzung von Pentacarbonylmanganat mit Organoquecksilberbasen*: Eine wäßr. Lösung von *Äthylquecksilberhydroxyd* wurde in bekannter Weise aus 5 g C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>HgBr durch Umsetzung mit Silberoxyd hergestellt und mit Stickstoff gesättigt. Zur *Umsetzung* wurde diese Lösung in einem Schlenk-Rohr mit 100 ccm Petroläther überschichtet und in eine aus 690 mg *Mangancarbonyl* bereitete Basenreaktionslösung nach dem Verdünnen mit Wasser unter ständigem Schütteln einfiltriert. Dabei schied sich in der wäßrigen Schicht *Mangancarbonylquecksilber* als weißer, käsiger Niederschlag ab. Nach Filtrieren und Waschen mit verd. Salzsäure, Wasser und absol. Äther wurden 915 mg *Mangancarbonylquecksilber* erhalten.

Zum Nachweis des entstandenen  $(C_2H_5)_2Hg$  wurde die Petrolätherschicht nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat mit überschüssigem Jod versetzt und die Verbindungen  $C_2H_5HgJ$  und  $C_2H_5J$  identifiziert.

Die Versuche mit *Methylquecksilberhydroxyd* wurden ebenso durchgeführt.

## WALTER HIEBER und WALTER FREYER

Zur Kenntnis der Reaktionen des Kobalttetracarbonyls  
mit verschiedenartigen Basen, VII

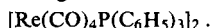
### Reaktionen des Kobaltcarbonyls mit Verbindungen des 3-wertigen Phosphors und seiner Homologen<sup>1)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 25. Oktober 1959)

In Fortführung der Versuche über phosphinhaltige Kobaltcarbonyle hat sich ergeben, daß der Reaktionsverlauf von der speziellen Art des Phosphins, d. h. den am Phosphor gebundenen organischen Resten, abhängt. So entstehen mit Triäthyl- und Tricyclohexyl-phosphin bevorzugt (ca. 10°) die 2-ionigen Verbindungen  $[Co(CO)_3L_2][Co(CO)_4]$  ( $L = P(C_2H_5)_3$ ,  $P(C_6H_{11})_3$ ); nur bei höherer Temperatur (ca. 35°) und in indifferenten Mitteln bildet sich das betr. echte Derivat des Kobaltcarbonyls  $[Co(CO)_3L]_2$ , das mit Triphenylphosphin auch schon bei tieferer Temperatur entsteht. Häufig liegen Gemische beider Verbindungstypen vor. — Mit Triphenyl-arsin und -stibin sind die gleichfalls bei tieferer Temperatur (0°) gebildeten 2-ionigen Verbindungen nur labil und wandeln sich spontan unter CO-Abgabe in die echten Derivate um. — Ergänzende weitere Versuche wurden mit Mangancarbonyl und der 2-zähligen Base Äthylen-bis-[diphenylphosphin] und mit Rheniumcarbonyl und Triphenylphosphin durchgeführt. Im letzteren

Fall erhält man das diamagnetische Monosubstitutionsprodukt



Wie vor einiger Zeit<sup>2)</sup> gezeigt werden konnte, entstehen bei der *Einwirkung von Triphenylphosphin auf Kobalttetracarbonyl* je nach den Versuchsbedingungen zwei grundsätzlich verschiedene Reaktionsprodukte. Neben dem seit langem<sup>3)</sup> bekannten reinen Substitutionsprodukt  $[Co(CO)_3P(C_6H_5)_3]_2$  erhält man bei etwa 30° in polaren Lösungsmitteln eine salzartige Verbindung der Zusammensetzung  $[Co(CO)_3(P(C_6H_5)_3)_2][Co(CO)_4]$ , deren Elektrolytcharakter durch Leitfähigkeitsmessung in Aceton und durch Ersatz des  $[Co(CO)_4]^-$ -Ions durch andere Anionen wie  $[B(C_6H_5)_4]^-$  oder  $[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]^-$  bewiesen werden konnte.

<sup>1)</sup> 107. Mitteil. über Metallcarbonyle. -- 106. Mitteil. W. HIEBER und W. SCHROPP JR., Chem. Ber. **93**, 455 [1960], vorstehend.

<sup>2)</sup> W. HIEBER und W. FREYER, Chem. Ber. **91**, 1230 [1958], und die dort zit. Lit.

<sup>3)</sup> W. REPPE und W. J. SCHWECKENDIEK, Liebigs Ann. Chem. **560**, 109 [1948].