

THOMAS KRUCK und MANFRED NOACK

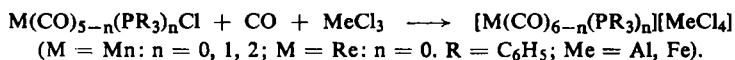
Über kationische Kohlenoxidkomplexe, II ¹⁾

Bildungsweisen homogener und phosphinsubstituierter kationischer Kohlenoxidkomplexe von Mangan(I) und Rhenium(I) ²⁾

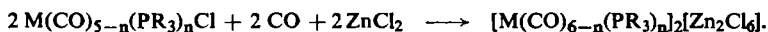
Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 5. Juni 1963)

Mit Halogenacceptoren wie AlCl_3 , FeCl_3 und ZnCl_2 bilden $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ sowie phosphinsubstituierte Mangancarbonylchloride unter CO-Druck bei erhöhter Temperatur in einer Trockenreaktion kationische Kohlenoxidkomplexe gemäß



ZnCl_2 reagiert hierbei merklich schwerer und nur bei großem Überschuß; es entstehen im allgemeinen Hexachlorodizinkate entsprechend



Die salzartige Struktur der Verbindungen wird durch Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit und magnetischen Suszeptibilität sowie durch Fällungsreaktionen mit komplexen Anionen nachgewiesen. An Hand der IR-Spektren wird auf *trans*-Stellung der beiden Phosphinliganden im oktaedrischen Komplex $\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}^{\oplus}$ geschlossen.

Erst neuerdings gelang die Darstellung von Salzen mit Hexacarbonylmangan(I)-³⁾ und Hexacarbonylrhenium(I)-Kationen⁴⁾ aus den entsprechenden Carbonylhalogeniden unter CO-Druck bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid. Die Bildung dieser homogenen kationischen Kohlenoxidkomplexe erfolgt hierbei nach einer neuartigen Reaktionsweise, bei der ein koordinativ ungesättigtes Metallhalogenid (Lewis-Säure) dem Metallcarbonylhalogenid das Halogen entzieht und dabei selbst in einen anionischen Halogeno-Komplex übergeführt wird. Die in der Carbonylverbindung ursprünglich vom Halogen eingenommene Koordinationsstelle wird unter CO-Druck durch Kohlenoxid besetzt. Nach diesem Prinzip reagierende Metallhalogenide werden im folgenden als *Halogenacceptoren* bezeichnet.

Nach der erfolgreichen Verwendung von Aluminiumchlorid schien es naheliegend, *Eisen(III)-* und *Zinkchlorid* auf ihre Eignung als *Halogenacceptoren* bei Kohlenoxid-

¹⁾ I. Mitteil.: W. HIEBER und TH. KRUCK, Z. Naturforsch. **16b**, 709 [1961].

²⁾ 135. Mitteilung über Metallcarbonyle von W. HIEBER und Mitarbb. — 133. und 134. Mitteil.: W. HIEBER und J. ELLERMANN, Z. Naturforsch. **18b** [1963], i. Erscheinen.

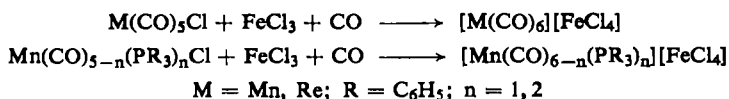
³⁾ E. O. FISCHER und Mitarbb., Chem. Ber. **94**, 1200 [1961].

⁴⁾ W. HIEBER und TH. KRUCK, Z. Naturforsch. **16b**, 709 [1961].

Druckreaktionen mit Mangan- und Rheniumcarbonylhalogeniden zu prüfen. Dabei wurden jeweils Carbonylchloride nach Maßgabe des verwendeten Halogenacceptors eingesetzt.

REAKTIONEN MIT EISEN(III)-CHLORID

Im Hinblick auf die große Ähnlichkeit von FeCl_3 und AlCl_3 als Friedel-Crafts-Katalysatoren schien die Verwendung von *Eisen(III)-chlorid* zur Synthese von Carbonylkationen besonders aussichtsreich. Tatsächlich setzt sich FeCl_3 bei 80° unter 300 at CO-Druck in einer Trockenreaktion mit den Carbonylchloriden von Mangan und Rhenium sowie mit triphenylphosphinsubstituierten Mangancarbonylchloriden⁵⁾ zu entsprechenden Carbonylkationen um:



Für einen günstigen Reaktionsverlauf ist, besonders bei der Synthese phosphinsubstituierter Kationen von Mangan(I), die *Dosierung* und die *Reinheit* von FeCl_3 ausschlaggebend. Definierte Produkte erhält man nur bei Verwendung von 2.0–2.5 Mol reinstem FeCl_3 pro Mol Carbonylhalogenid.

Die entstandenen Tetrachloroferrate sind an der Luft einige Zeit beständig. $[\text{Re}(\text{CO})_6][\text{FeCl}_4]$ ist, im Gegensatz zu entsprechenden phosphinsubstituierten Komplexsalzen des Mangans, in kaltem Wasser ohne Zersetzung löslich. Analog zum $[\text{Mn}(\text{CO})_6][\text{AlCl}_4]$ wird auch $[\text{Mn}(\text{CO})_6][\text{FeCl}_4]$ von Wasser unter Bildung von Carbonylwasserstoff und CO_2 zersetzt⁶⁾, jedoch wesentlich langsamer als ersteres. Bei raschem Arbeiten gelingt es daher, in wäßriger Lösung mit etwa 10-proz. Ausbeute das rosarote *Reineckeat* $[\text{Mn}(\text{CO})_6][\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ zu fällen. Sämtliche Tetrachloroferrate sind gut löslich in polaren organischen Solventien, wie Methanol, Aceton und Tetrahydrofuran (THF), doch unlöslich in Äther. Im übrigen sind sie den entsprechenden Tetrachloroaluminaten⁷⁾ in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten sehr ähnlich.

REAKTIONEN MIT ZINKCHLORID

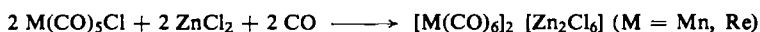
Im Gegensatz zu den glatt verlaufenden Synthesen mit FeCl_3 erweist sich *Zinkchlorid* als Halogenacceptor *weniger günstig*. Bei 80° reagieren äquimolare Mengen monosubstituierter Mangancarbonylchlorids, $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$, und Zinkchlorids nur unvollständig. Äquimolare Mengen disubstituierter Mangancarbonylchlorids, $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}$, und Zinkchlorids reagieren bei 100° nicht. Auch 1 Mol Rheniumcarbonylchlorid und 5 Mol ZnCl_2 setzen sich bei 80° nicht um. Dagegen gelingt es, aus $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}$ mit einem großen Überschuß an ZnCl_2 den kationischen Kohlenoxidkomplex zu erhalten. Bei $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ muß zusätzlich auf 150° erhitzt werden. Die Umsetzung äquimolarer Mengen $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ und ZnCl_2 führt unter CO-Druck zu der in THF löslichen Tetrachloroverbindung $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{ZnCl}_4]$.

5) $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{AlCl}_4]$ und $[\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2][\text{AlCl}_4]$ wurden bereits dargestellt. Über diese Verbindungen wird in der folgenden Abhandlung eingehender berichtet.

6) Über den Mechanismus dieser Reaktion wird demnächst im Rahmen der „Basenreaktion kationischer Kohlenoxidkomplexe“ berichtet.

7) F. THEUBERT, Dissertat. Techn. Hochsch. München 1961; vgl. auch 1. c. 3, 4).

Mn(CO)₅Cl, Re(CO)₅Cl und Mn(CO)₃[P(C₆H₅)₃]₂Cl bilden hingegen bei *großem Überschuß* an ZnCl₂ mit CO unter Druck in THF schwerlösliche Substanzen der Zusammensetzung [M(CO)₆]_n[Zn_nCl_{3n}] (M = Mn, Re) bzw. {Mn(CO)₄[P(C₆H₅)₃]₂]_n[Zn_nCl_{3n}] (n = 1, 2). Eine grundsätzliche Unterscheidung zwischen den Anionen [Zn₂Cl₆]²⁻ und [ZnCl₃]⁻ ist nicht möglich; wahrscheinlich liegt jedoch zweikerniges [Zn₂Cl₆]²⁻ vor, entsprechend einer Kombination von zwei Tetraedern mit gemeinsamer Kante. Möglicherweise ist die Schwerlöslichkeit der genannten Verbindungen in THF auf die zweikernige Struktur des Anions zurückzuführen. In Aceton und Methanol sind die Chlorozinkate gut löslich. Die Bildungsweise dieser Verbindungen läßt sich somit wie folgt formulieren:



Versuche mit HgJ₂

Mn(CO)₅J und Mn(CO)₄P(C₆H₅)₃J ließen sich bei 80–100° auch mit erheblichem Überschuß an HgJ₂ *nicht* in die entsprechenden Kationen überführen. Bei den Umsetzungen mit Mn(CO)₅J wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten; Mn(CO)₄P(C₆H₅)₃J wurde zu CO-freien Verbindungen abgebaut.

Die Verwendung von AlCl₃, FeCl₃ und ZnCl₂ als Halogenacceptoren zur Darstellung kationischer Kohlenoxidkomplexe von Mangan(I) und Rhenium(I) aus den entsprechenden Carbonylchloriden unter CO-Druck erfordert somit in der angegebenen Reihenfolge zunehmend schärfere Reaktionsbedingungen. Während zwischen AlCl₃ und FeCl₃ kaum Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit bestehen, bilden sich kationische Kohlenoxidkomplexe mit ZnCl₂ merklich schwerer.

STRUKTUR UND BINDUNGSVERHÄLTNISSE

Die salzartige Struktur der Verbindungen wurde durch *Messungen der molaren Leitfähigkeit*⁸⁾ nachgewiesen. Die Meßwerte liegen in der zwei- und dreionigen Salzen zukommenden Größenordnung (vgl. Tab. 1).

Tab. 1. Molare Leitfähigkeiten kationischer Kohlenoxidkomplexe in absol. Aceton bei 20°

Substanz	V [$l \cdot \text{Mol}^{-1}$]	κ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	μ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$]
[Mn(CO) ₆][FeCl ₄]	321	$57.5 \cdot 10^{-5}$	184
[Mn(CO) ₆] ₂ [Zn ₂ Cl ₆]	732	$30.3 \cdot 10^{-5}$	222
[Re(CO) ₆][FeCl ₄]	1103	$14.3 \cdot 10^{-5}$	158
[Re(CO) ₆] ₂ [Zn ₂ Cl ₆]	4260	$7.3 \cdot 10^{-5}$	310
{Mn(CO) ₅ PR ₃ }[FeCl ₄]	1200	$15.1 \cdot 10^{-5}$	153
[Mn(CO) ₅ PR ₃] ₂ [ZnCl ₄]	5620	$3.0 \cdot 10^{-5}$	168
[Mn(CO) ₄ (PR ₃) ₂][FeCl ₄]	1170	$13.7 \cdot 10^{-5}$	160
[Mn(CO) ₄ (PR ₃) ₂] ₂ [Zn ₂ Cl ₆]	4230	$7.5 \cdot 10^{-5}$	318

R = C₆H₅, V = Verdünnung, κ = spezifische Leitfähigkeit, μ = molare Leitfähigkeit.

⁸⁾ Die Messungen wurden in einem graduierten Gefäß mit Platinelektroden bei 20° und 3000 Hz ausgeführt.

Die bei den Tetrachloroaluminaten der Kationen $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$, $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$ und $\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}^+$ bereits bekannten *Fällungsreaktionen mit großvolumigen Anionen*⁷⁾ wie Tetraphenylborat und Reineckeat beobachtet man auch bei den Tetrachloroferraten und Chlorozinkaten der genannten Kationen.

Die *Messung der magnetischen Suszeptibilitäten*⁹⁾ ergibt den für die hexakoordinierten Carbonylkationen von Mangan(I) und Rhenium(I) zu erwartenden *Diamagnetismus* (d^2sp^3 -Hybridisierung). Die Salze dieser diamagnetischen Carbonylkationen mit dem $[\text{FeCl}_4]^-$ -Anion zeigen den für das Fe^{3+} -Kation nach der „Nur-Spin-Formel“ berechneten Paramagnetismus von 5.89–6.10 B. M. (ber. 5.91 B. M.), entsprechend 5 ungepaarten Elektronen (vgl. Tab. 2).

Tab. 2. Magnetisches Verhalten kationischer Kohlenoxidkomplexe von Mangan(I) und Rhenium(I)

T [°K]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol}}^{\text{kor.}} \cdot 10^6$	μ/μ_0
$[\text{Mn}(\text{CO})_6][\text{FeCl}_4]$				
296	$33.96 \pm 5\%$	14 290	14 480	6.01
195	$50.69 \pm 6\%$	21 320	21 520	6.01
77	$117.52 \pm 5\%$	49 440	49 630	6.01
$\Theta = -13^\circ\text{K}$	$\mu = 6.01 \pm 0.00$ B. M.			
$[\text{Re}(\text{CO})_6][\text{FeCl}_4]$				
296	$25.67 \pm 4\%$	14 170	14 400	5.94
195	$38.61 \pm 5\%$	21 310	21 530	5.94
77	$91.47 \pm 4\%$	50 492	50 715	5.89
$\Theta = -8^\circ\text{K}$	$\mu = 5.92 \pm 0.03$ B. M.			
$[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{FeCl}_4]$				
296	$22.87 \pm 5\%$	14 980	15 330	6.08
195	$35.08 \pm 5\%$	22 980	23 330	6.10
77	$86.70 \pm 7\%$	56 790	57 140	6.07
$\Theta = -3^\circ\text{K}$	$\mu = 6.07 \pm 0.04$ B. M.			
$\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}[\text{FeCl}_4]$				
293	$16.62 \pm 5\%$	14 780	15 290	6.06
195	$25.00 \pm 5\%$	22 210	22 710	6.05
77	$62.85 \pm 4\%$	55 890	56 400	6.09
$\Theta = -5^\circ\text{K}$	$\mu = 6.07 \pm 0.02$ B. M.			
$[\text{Mn}(\text{CO})_6]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$				
296	$-0.154 \pm 50\%$	-120	—	—
195	$-0.323 \pm 35\%$	-250	—	—
77	$+0.407 \pm 25\%$	+320	—	—
$[\text{Re}(\text{CO})_6]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$				
293	$-0.385 \pm 30\%$	-405	—	—
195	$-0.184 \pm 40\%$	-193	—	—
77	$-0.107 \pm 60\%$	-112	—	—

Aus der Anzahl der im *Infrarotspektrum* auftretenden CO-Absorptionen wurde auf die *Konfiguration* der untersuchten kationischen Kohlenoxidkomplexe geschlossen. So ließ sich in Übereinstimmung mit den früher dargestellten Verbindungen $[\text{M}(\text{CO})_6][\text{AlCl}_4]$ auch bei $[\text{M}(\text{CO})_6][\text{FeCl}_4]$ und $[\text{M}(\text{CO})_6]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$)

⁹⁾ Die magnetischen Messungen wurden nach den früher beschriebenen Methoden¹⁰⁾ durchgeführt. In folgender Tabelle sind χ_g in $[\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$ und χ_{Mol} in $[\text{cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}]$ angegeben; die angeführten Fehlergrenzen beziehen sich lediglich auf den eigentlichen Meßfehler.

¹⁰⁾ W. HIEBER und J. G. FLOSS, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 314 [1957].

nur *eine* intensive CO-Bande beobachten (vgl. Tab. 3), entsprechend *oktaedrischer Konfiguration* des Kations (Punktgruppe O_h). Die an $\{Mn(CO)_4[P(C_6H_5)_3]_2\} [AlCl_4]$ beobachtete *trans-Stellung* der Phosphinliganden findet sich auch bei den Salzen $\{Mn(CO)_4[P(C_6H_5)_3]_2\} [FeCl_4]$ und $\{Mn(CO)_4[P(C_6H_5)_3]_2\}_2 [Zn_2Cl_6]$. Hier tritt nämlich jeweils *eine* intensive CO-Absorption auf, in Übereinstimmung mit einer Struktur der Punktgruppe D_{4h} . Ferner zeigen die monophosphinsubstituierten Kationen erwartungsgemäß *drei* CO-Absorptionen ($2 A_1 + E$, Punktgruppe C_{4v}).

Tab. 3. IR-Absorptionsfrequenzen¹¹⁾ kationischer Kohlenoxidkomplexe von Mangan(I) und Rhenium(I) im 5μ -Gebiet

Substanz	$\tilde{\nu}_{CO}$ [cm ⁻¹]	Intensität
$[Mn(CO)_6][FeCl_4]$ ***)	2090	ss *)
$[Mn(CO)_6]_2[ZnCl_6]$ **)	2091	ss
$[Re(CO)_6][FeCl_4]$ ***)	2077	ss
$[Re(CO)_6]_2[Zn_2Cl_6]$ **)	2083	ss
$[Mn(CO)_5PR_3][FeCl_4]$ ***)	2138	m
	2086	w
	2046	ss
$[Mn(CO)_5PR_3]_2[ZnCl_4]$ ***)	2141	m
	2081	w
	2044	ss
$[Mn(CO)_4(PR_3)_2][FeCl_4]$ ***)	2003	ss
$[Mn(CO)_4(PR_3)_2]_2[Zn_2Cl_6]$ **)	2003	ss

*) R = C₆H₅, ss = sehr stark, m = mittel, w = schwach.

**) Substanz gelöst in Aceton.

***) Lösung in THF.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. W. HIEBER sind wir für das fördernde Interesse sowie die Unterstützung durch Institutsmittel zu besonderem Dank verpflichtet. Ebenso danken wir Herrn Privatdozent Dr. W. BECK für Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Versuche wurden bei peinlichem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß unter Reinstickstoff ausgeführt. Die Druckreaktionen mit Kohlenoxid wurden im Glaseinsatz eines mit Kupfer ausgekleideten, gasbeheizten Rotierautoklaven von ca. 50 ccm Inhalt vorgenommen.

a) Reaktionen mit Eisen(III)-chlorid

$[Mn(CO)_6][FeCl_4]$: 1.00 g (4.40 mMol) $Mn(CO)_5Cl$ und 1.65 g (10.00 mMol) im Chlorstrom sublimiertes $FeCl_3$ werden innig verrieben und 22 Stdn. lang bei 95–100° mit CO unter 360 at (Anfangsdruck) umgesetzt. Das gelbe, pulverige Reaktionsprodukt wird durch mehrmaliges Waschen mit Äther von überschüss. $FeCl_3$ befreit, im N₂-Strom getrocknet und mit ca. 20 ccm THF extrahiert. Aus dem gelben Auszug fällt durch Zusatz von Äthylenglykoldimethyläther das *Tetrachloroferrat* aus. Zur Reinigung wird aus THF/Äther umkristallisiert. Ausb. 85%.

¹¹⁾ Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektralphotometer, Modell 21, mit LiF-Optik registriert.

Gelbes, kristallines Pulver, das an der Luft $\text{HMn}(\text{CO})_5$ abgibt (Geruch) und in polaren organ. Mitteln löslich ist.

$[\text{Mn}(\text{CO})_6][\text{FeCl}_4]$ (420.7) Ber. C 17.13 Fe 13.28 Mn 13.06
Gef. C 17.3 Fe 13.3 Mn 12.9

$[\text{Re}(\text{CO})_6][\text{FeCl}_4]$: 0.43 g (1.20 mMol) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ werden unter 320 at CO mit 0.41 g (2.50 mMol) FeCl_3 bei 75° 20 Stdn. lang umgesetzt. Das hellgelbe Reaktionsprodukt wird mehrmals mit Äther gewaschen, aus THF/Äther umgefällt und i. Hochvak. getrocknet.

Grünstichig-hellgelbe, in Wasser, Aceton und THF gut lösliche Kristalle. Ausb. 73%.

$[\text{Re}(\text{CO})_6][\text{FeCl}_4]$ (552.1) Ber. Cl 25.70 Fe 10.12 Re 33.74
Gef. Cl 25.3 Fe 10.1 Re 33.3

$[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{FeCl}_4]$: 1.07 g (2.30 mMol) $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ und 0.74 g (4.60 mMol) FeCl_3 werden 20 Stdn. lang bei 85° mit 310 at CO umgesetzt. Aus dem gelben, pulverigen Reaktionsprodukt wird überschüss. FeCl_3 mit Äther ausgewaschen, der Rückstand in THF gelöst und das *Tetrachloroferrat* durch Ätherzusatz gefällt.

Hellgelbe Nadelchen, die zur Reinigung wiederholt aus THF/Äther umgefällt werden. Ausb. ca. 60%.

$[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{FeCl}_4]$ (654.9) Ber. C 42.17 H 2.31 Fe 8.53 Mn 8.39
Gef. C 40.8 H 2.35 Fe 8.4 Mn 8.4

$\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}[\text{FeCl}_4]$: 1.42 g (2.03 mMol) $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}$ und 0.80 g (4.93 mMol) FeCl_3 läßt man bei 80° unter 330 at CO 20 Stdn. rotieren. Das trockene, gelbe Reaktionsprodukt wird auf einer Fritte (G 4) gründlich mit Äther gewaschen. Beim Lösen in THF bleiben 1.85 mMol farbloses, feinkristallines FeCl_2 zurück. Versetzen des THF-Auszuges mit Äther bis zur beginnenden Trübung liefert nach mehreren Stdn. in der Kälte kanariengelbe Kristalle. Aus der Mutterlauge erhält man durch Einengen und erneute Zugabe von Äther eine 2. Fraktion. Ausb. ca. 70%.

$\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}[\text{FeCl}_4]$ (889.2) Ber. C 53.95 H 3.40 Fe 6.28 Mn 6.18
Gef. C 53.8 H 3.67 Fe 6.5 Mn 6.2

b) Reaktionen mit Zinkchlorid

$[\text{Mn}(\text{CO})_6]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$: Ein Gemisch aus 1.2 g (ca. 5.2 mMol) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und 2.7 g (20.0 mMol) ZnCl_2 läßt man unter 300 at CO im Autoklaven 20 Stdn. lang bei 100° rotieren. Das farblose Umsetzungsprodukt wird gründlich mit Äther gewaschen, in 80 ccm THF/Aceton (1 : 1) gelöst und filtriert (G 4). Nach Zugabe von etwa 200 ccm Äther fällt das *Hexachlorozinkat* als farbloses, mikrokristallines Pulver aus. Ausb. 60%.

$[\text{Mn}(\text{CO})_6]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$ (789.5) Ber. C 18.25 Cl 26.94 Mn 13.92
Gef. C 18.5 Cl 27.1 Mn 13.3

$[\text{Re}(\text{CO})_6]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$: 0.25 g (0.70 mMol) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und 1.05 g (6.70 mMol) subl. ZnCl_2 läßt man unter 300 at CO bei 150° 20 Stdn. lang rotieren. Das Reaktionsprodukt wird auf einer Fritte mit Äther und wenig THF gewaschen, der Rückstand in 25 ccm Aceton gelöst, filtriert und das Filtrat mit Äther versetzt. Das *Hexachlorozinkat* fällt als farbloses, mikrokristallines Pulver aus. Ausb. 27%.

$[\text{Re}(\text{CO})_6]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$ (1052.1) Ber. Cl 20.20 Re 35.40 Gef. Cl 19.9 Re 34.9

$[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2[\text{ZnCl}_4]$: 0.7 g (1.5 mMol) $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ und 0.2 g (1.5 mMol) ZnCl_2 läßt man 20 Stdn. unter 260 at CO bei 85° im Autoklaven rotieren. Das durch nicht umgesetztes Ausgangsmaterial gelb gefärbte Reaktionsprodukt wird auf der Fritte

(G 3) mit 60 ccm Äther gewaschen und anschließend mit THF von der Fritte gelöst. Beim Versetzen dieser Lösung mit Äther fällt ein blaßgelbes Rohprodukt aus. Umfällen aus THF/Äther liefert farbloses, feinkristallines *Tetrachlorozinkat* in 10-proz. Ausb.

$[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2[\text{ZnCl}_4]$ (1121.8) Ber. C 49.25 H 2.69 Gef. C 49.6 H 3.57

$\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$: 0.70 g (1.00 mMol) $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}$ werden mit 1.72 g (12.60 mMol) ZnCl_2 innig verrieben und 20 Stdn. lang unter 350 at CO bei 100° umgesetzt. Das farblose, pulverige Reaktionsprodukt wird mit 100 ccm Äther gewaschen und in Aceton/THF (1 : 1) gelöst. Auf Zusatz von Äther erhält man elfenbeinfarbene Kristalle, die abgesaugt und wiederholt aus Aceton/Äther umgefällt werden. Ausb. ca. 50%.

$\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$ (1726.6) Ber. C 55.67 H 3.50 Cl 12.33
Gef. C 56.2 H 3.7 Cl 12.8
