

THOMAS KRUCK und MATHIAS HÖFLER

Über kationische Kohlenoxidkomplexe, III¹⁾

Heterogene kationische Kohlenoxidkomplexe von Mangan(I) und Rhenium(I)²⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 5. Juni 1963)

Substituierte Mangan- und Rheniumcarbonylchloride bilden mit AlCl_3 , FeCl_3 und ZnCl_2 unter CO-Druck heterogene, kationische Kohlenoxidkomplexe von Mangan(I) und Rhenium(I). — Für die Darstellung der Kationen $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}_2]^+$ ($\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) erwies sich die drucklose Umsetzung von CO mit der Benzolsuspension von AlCl_3 und Mangancarbonylchlorid als besonders günstig. Die ionogene Struktur der neuartigen Carbonylkationen wird durch Fällung mit geeigneten Anionen sowie durch Messung der Leitfähigkeit und der magnetischen Suszeptibilität bewiesen.

Auf Grund spektroskopischer Messungen zur Deutung der Reaktion von Mangancarbonyl mit *N*-Basen wurde ein $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{B}]^+$ -Kation ($\text{B} = \text{Base}$) postuliert³⁾, dessen Existenz bisher jedoch chemisch nicht nachgewiesen werden konnte. Hingegen wurde bereits früher⁴⁾ bei der Reaktion von Kobaltcarbonyl mit Triphenylphosphin unter geeigneten Bedingungen ein di-phosphinsubstituiertes, kohlenoxidhaltiges Co^{I} -Kation, $\{\text{Co}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}^+$, isoliert. Nachdem es kürzlich^{5,6)} gelang, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ unter Kohlenoxiddruck bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid in die homogenen Hexacarbonylkationen von Mangan(I) und Rhenium(I) überzuführen, lag es nahe, auch die Darstellung heterogener Carbonylkationen dieser Metalle analog zu versuchen. Durch Umsetzung *phosphin-* und *o-phenanthrolinsubstituierter Carbonylchloride von Mangan und Rhenium* mit Halogenacceptoren wie Aluminium-, Eisen(III)- und Zinkchlorid unter Kohlenoxiddruck waren die entsprechenden *heterogenen* kationischen Carbonylkomplexe erhältlich.

Während bei der Umsetzung von Manganpentacarbonylchlorid mit Triphenylphosphin und Aluminiumchlorid unter Kohlenoxiddruck nur das homogene $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ -Kation entsteht, erhält man aus mono- und di-phosphinsubstituierten Carbonylchloriden des Mangans und Rheniums unter Anlagerung von 1 Mol Kohlenoxid die

1) II. Mitteil.: TH. KRUCK und M. NOACK, Chem. Ber. **96**, 3028 [1963], vorstehend; zugleich 135. Mitteilung über Metallcarbonyle von W. HIEBER und Mitarbb.

2) 136. Mitteilung über Metallcarbonyle von W. HIEBER und Mitarbb.

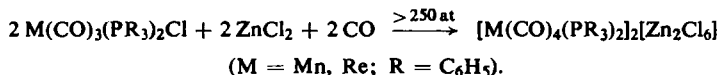
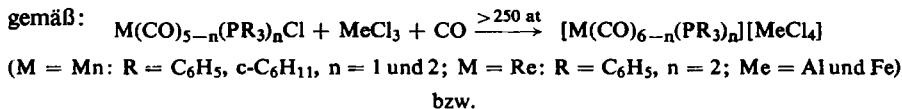
3) W. HIEBER, W. BECK und G. ZEITLER, Angew. Chem. **73**, 364 [1961].

4) W. HIEBER und W. FREYER, Chem. Ber. **91**, 1230 [1958].

5) E. O. FISCHER, K. FICHTEL und K. ÖFELE, Chem. Ber. **94**, 1200 [1961].

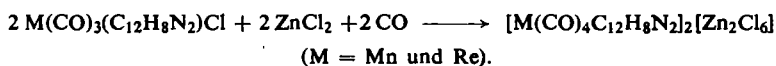
6) W. HIEBER und TH. KRUCK, Z. Naturforsch. **16b**, 709 [1961].

betreffenden, ebenfalls hexakoordinierten, *phosphinsubstituierten Carbonylkationen*⁷⁾ gemäß:



Diese Synthesen verlaufen stets als Trockenreaktionen bei 20–100°, lediglich bei der Darstellung des {Re(CO)₄[P(C₆H₅)₃]₂}[⊖]-Kations ist zur Vermeidung harziger Nebenprodukte Benzolzusatz erforderlich. Entsprechend ihrer ionogenen Struktur, die durch Leitfähigkeitsmessungen in Aceton (Tab. 2) bewiesen ist, lösen sich die Verbindungen gut in polaren organischen Mitteln wie Methanol, Aceton und Tetrahydrofuran (THF), schwer in Wasser, nicht in Äther, Petroläther und Benzol. Gegenüber Salzen mit den Anionen [AlCl₄][⊖] und [FeCl₄][⊖] sind die *Hexachlorodizinkate in THF schwerlöslich*. In methanolisch-wässrigem System lassen sich diese heterogenen Carbonylkationen mit großvolumigen Anionen wie Reineckeat, Tetraphenylborat, Perchlorat und Pikrat fällen. Analysenrein sind diese gut kristallisierenden, in THF und Aceton gut löslichen Komplexsalze luftbeständig.

Bei der Reaktion von Mn(CO)₃(C₁₂H₈N₂)Cl und Re(CO)₃(C₁₂H₈N₂)Cl (C₁₂H₈N₂ = *o*-Phenanthrolin) mit Aluminiumchlorid bzw. Eisen(III)-chlorid unter Kohlenoxid-Druck lassen sich lediglich IR-spektroskopisch Spuren von *o*-Phenanthrolin-tetracarbonyl-mangan(I) und -rhenium(I)-Kationen nachweisen; speziell Eisen(III)-chlorid wird bei den angewandten höheren Temperaturen durch Kohlenoxid zu Eisen(II) reduziert, das seinerseits den *o*-phenanthrolinsubstituierten Carbonylchloriden *o*-Phenanthrolin unter Bildung des sehr stabilen Kations [Fe(C₁₂H₈N₂)₃]^{2⊕} entzieht. Hingegen reagiert Zinkchlorid mit den genannten Carbonylhalogeniden im Rotierautoklaven bei 80° und 300 at Kohlenoxid-Druck zu entsprechenden *o*-phenanthrolinhaltenen Carbonylkationen gemäß:



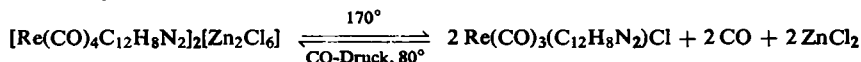
Die etwas wasserlöslichen, feinkristallinen, gelben (Mangan) bzw. cremefarbenen (Rhenium) Hexachlorodizinkate kristallisieren beim Umfällen aus Aceton/Äther mit 1 Mol Aceton. Sie sind gut löslich in polaren organischen Mitteln, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol. In ihrem chemischen Verhalten (Fällbarkeit mit komplexen Anionen) und in der elektrischen Leitfähigkeit in Aceton schließen sie sich den phosphinsubstituierten Verbindungen an.

Versuche zur Darstellung *pyridin- und diphenyltellurhaltiger Carbonylkationen* von Mangan(I) und Rhenium(I) nach dem allgemein anwendbaren Reaktionsprinzip scheiterten an der geringen Haftfestigkeit dieser Liganden am Zentralmetall. Unter dem hohen Kohlenoxid-Druck findet in den substituierten Carbonylchloriden teilweise bis völlige Verdrängung von Pyridin bzw. Diphenyltellur durch Kohlenoxid statt; aus den anfallenden Kationengemischen ließen sich infolge gleicher Löslichkeits-eigenschaften die Salze nicht analysenrein isolieren.

⁷⁾ Siehe hierzu auch voranstehende Abhandlung, I. c.¹⁾.

Die Darstellung *triphenylphosphin-, triphenylphosphit- und diphenyltellursubstituierter Carbonylkationen von Mangan(I)* gelang erst durch eine *drucklose Methode*. Bei Versuchen, $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}$ in Benzol in Anwesenheit von Aluminiumchlorid und Triphenylphosphin in ein $\{\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3\}^{\oplus}$ -Kation überzuführen, wurde in jedem Fall nur der di-phosphinsubstituierte Komplex, $\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}[\text{AlCl}_4]$, erhalten. Als Kohlenoxidlieferant bei dieser zunächst überraschenden Kationensynthese fungiert ein Teil des eingesetzten Carbonylchlorids, das dabei zu CO-freien, triphenylphosphinhaltigen Manganverbindungen abgebaut wird. Eingehende Untersuchungen ergaben, daß sich ein Gemenge aus benzolunlöslichem Aluminiumchlorid und in Benzol schwerlöslichem $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}$ mit tiefroter Farbe in Benzol löst. Leitet man bei Raumtemperatur in diese Lösung Kohlenoxid ein, so hellt sich die Farbe augenblicklich auf und aus der nun gelben Lösung fällt nach einiger Zeit quantitativ und in größter Reinheit die Verbindung $\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}[\text{AlCl}_4]$ aus. Die IR-spektroskopische Untersuchung ergab, daß die rote Benzollösung neben nicht umgesetztem Carbonylhalogenid bereits das $\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}^{\oplus}$ -Kation enthält; die rote Farbe wird offenbar durch eine *Anlagerung* von Aluminiumchlorid an das Carbonylhalogenid verursacht⁸⁾. Während das $\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\}^{\oplus}$ -Kation unter analogen Bedingungen bei Raumtemperatur entsteht (und als Reinekeat isoliert wird), muß zur Darstellung des $\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\}^{\oplus}$ -Kations auf 60–70° erwärmt werden.

Die zur Bildung der bisher bekannten homogenen und heterogenen kationischen Kohlenoxidkomplexe von Mangan(I) und Rhenium(I) erforderlichen Reaktionsbedingungen (Temperatur und Reaktionsdauer) sind bei gleichbleibendem Kohlenoxiddruck abhängig vom verwendeten Halogenacceptor und dem betreffenden Carbonylhalogenid. *Substituierte Carbonylkationen* entstehen im allgemeinen *leichter* als die homogenen Typen des gleichen Zentralmetalls. So steigt z. B. die zur Kationenbildung erforderliche Reaktionstemperatur bei Verwendung von Zinkchlorid in den Reihen $[\text{M}(\text{CO})_4\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]^{\oplus} \rightarrow \{\text{M}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}^{\oplus} \rightarrow [\text{M}(\text{CO})_6]^{\oplus}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) an. Auch entstehen die den Manganverbindungen analogen *Rheniumverbindungen* leichter (Druckverfahren), entsprechend der allgemein größeren Bildungstendenz und Beständigkeit von Rheniumcarbonylverbindungen; letztere sind auch luftbeständiger und thermisch stabiler. Triphenylphosphinsubstituierte Kationen sind stabiler als diejenigen mit *o*-Phenanthrolin. $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ schmilzt bei 140° und zersetzt sich bei 170° unter Kohlenoxidabgabe und Bildung von gelbem $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\text{Cl}$. Somit entsprechen sich Zersetzungs- und Bildungsweise der Verbindung:



Das nichtionogene Carbonylchlorid ist erwartungsgemäß stabiler als das Salz des Carbonylkations, da durch die *stärkere positive Aufladung* des Zentralmetalls im

⁸⁾ Bei Kohlenoxiddruckversuchen mit einem Gemenge aus $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ und Aluminiumbromid wurde eine violette Anlagerungsverbindung des Carbonylbromids mit dem Halogenacceptor isoliert; diese ist instabil und zerfällt nach einiger Zeit bei Raumtemperatur in die Komponenten.

Kation gegenüber der im Carbonylhalogenid die vom Metall ausgehenden Elektronenrückgabebindungen und damit die Stabilität des kationischen Komplexes geschwächt werden.

Die *ionogene Struktur* der Verbindungen wurde durch *Messung der molaren Leitfähigkeit* in Aceton sichergestellt. Sie liegt in der 2- und 3-ionigen Salzen zukommenden Größenordnung (Tab. 2). *Magnetochemische Untersuchungen* ergaben den für die hexakoordinierten Carbonylkationen von Mangan(I) und Rhenium(I) zu erwartenden *Diamagnetismus*; Fällungsprodukte dieser Kationen mit Reineckeat zeigen den dem Anion $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^\ominus$ entsprechenden Paramagnetismus (Tab. 3).

Die *IR-Spektren*⁹⁾ der Monophosphin-pentacarbonyl-mangan(I)-Kationen weisen in Übereinstimmung mit der C_{4v} -Symmetrie jeweils 3 CO-Valenzfrequenzen ($2A_1 + E$) auf. Die Di-phosphin-tetracarbonylmangan(I)-Kationen zeigen hingegen nur *eine* intensive CO-Absorption. Daraus kann eindeutig auf *trans-Stellung* der Phosphinliganden geschlossen werden (Symmetrie D_{4h}). Interessant ist ein Vergleich der isoelektronischen Verbindungen $\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}^\oplus$ ($\nu_{\text{C-O}} = 1994/\text{cm}$) und $\text{Cr}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ ($\nu_{\text{C-O}} = 1893/\text{cm}$) bzw. $\{\text{Re}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}^\oplus$ ($\nu_{\text{C-O}} = 2004/\text{cm}$) und $\text{W}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ ($\nu_{\text{C-O}} = 1894/\text{cm}$). Die CO-Valenzfrequenz des Carbonylkations ist gegenüber derjenigen der neutralen Chrom- bzw. Wolframverbindung um ca. 100/cm nach kurzen Wellen verschoben, da bei Carbonylmetallkationen Elektronen-Rückgabebindungen vom Metall zum Kohlenoxid nur in geringerem Maße möglich sind¹⁰⁾. Die *o*-Phenanthrolin-tetracarbonyl-mangan(I) und -rhenium(I)-Kationen besitzen, entsprechend der Natur des zweizähligen Liganden, *cis-Konfiguration*; im IR-Spektrum erscheinen jeweils 4 intensive CO-Absorptionen ($2A_1 + B_1 + B_2$).

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. W. HIEBER sind wir für das stets fördernde Interesse zu besonderem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹¹⁾

Die Versuche werden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

1. *Phosphin- und o-phenanthrolinsubstituierte kationische Kohlenoxidkomplexe von Mangan(I) und Rhenium(I)*: Als Reaktionsgefäße dienen mit Kupfer ausgekleidete, gasbeheizte Rotierautoklaven von ca. 50 ccm Inhalt. Nähere Angaben über Reaktionsbedingungen und Mengenverhältnisse der Ausgangsmaterialien enthält Tab. 1. Das *Carbonylhalogenid* wird mit dem sorgfältig gereinigten *Halogenacceptor* (AlCl_3 , FeCl_3 bzw. ZnCl_2) innig verrieben und im Glaseinsatz des Rotierautoklaven mit CO unter Druck umgesetzt. Nach dem Abkühlen des Autoklaven wird nicht umgesetztes Kohlenoxid abgebrannt, das Reaktionsprodukt auf einer G 4-Fritte durch gründliches Waschen mit Äther von überschüss. Halogenacceptor befreit, der Rückstand mit THF bzw. Aceton von der Fritte gelöst und im Filtrat mit Diäthyläther wieder gefällt. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton/Äther bzw. THF/Äther und Trocknen i. Vak. liefert die oft feinkristallinen, analysenreinen Komplexe (Tab. 2).

⁹⁾ Über die IR-Spektren heterogener kationischer Kohlenoxidkomplexe von Mangan(I) und Rhenium(I) wird demnächst ausführlich berichtet.

¹⁰⁾ Vgl. hierzu besonders I. Mitteil., I. c.⁹⁾

¹¹⁾ Bezüglich der experimentellen Einzelheiten siehe Dissertat. F. THEUBERT, Techn. Hochschule München 1961 und Diplomarbeit M. HÖFLER, Techn. Hochschule München 1962.

Tab. 1. Reaktionsbedingungen zur Darstellung heterogener Carbonylkationen von Mangan(I) und Rhenium(I)

Verbindung	mMol Carbonylhalogenid	mMol Halogen-acceptor	CO-Anfangsdruck [at]	Reaktions-temperatur [°C]	Reaktions-zeit [Std.n.]	Ausb. [%]
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{AlCl}_4]$	3.2 $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$	6.9 AlCl_3	300	90–95	18	20
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3][\text{AlCl}_4]$	3.0 $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3\text{Cl}$	6.0 AlCl_3	280	85–95	18	94
$\{\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2[\text{AlCl}_4]$	2.0 $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$	6.0 AlCl_3	300	90	16	84
$\{\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3\}_2[\text{AlCl}_4]$	0.75 $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3\text{Cl}$	3.0 AlCl_3	300	90–95	18	40
$[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$	2.9 $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\text{Cl}$	6.6 ZnCl_2	300	80	53	50
$\{\text{Re}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2[\text{AlCl}_4]$	0.35 $\text{Re}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}^{\text{a)}$	0.7 AlCl_3	400	20	90	70
$\{\text{Re}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2[\text{FeCl}_4]$	0.35 $\text{Re}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}^{\text{a)}$	0.5 FeCl_3	400	20	60	70
$\{\text{Re}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$	0.35 $\text{Re}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$	1.1 ZnCl_2	280	110	40	60
$[\text{Re}(\text{CO})_4\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$	0.8 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\text{Cl}$	2.6 ZnCl_2	300	80	50	75

a) Unter Zusatz von 3 cm absol. Benzo

Tab. 2. Phosphin- und o-phenanthrolinsubstituierte kationische Kohlenoxiddkomplexe von Mangan(I) und Rhenium(I)

Verbindung	Mol.-Gew.	Zers.-P. [°C]	Farbe	Mn	C	H	Leitfähigkeit (in Aceton, 20°) $\frac{\mu}{V} \cdot \text{Mol}^{-1}$ [$\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$]
$[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{AlCl}_4]$	626.1	235	farblos	Ber. 8.77 Gef. 9.1	44.12 42.0	2.42 2.9	617 96.5
$[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{ClO}_4]$	556.7	—	farblos	Ber. 9.87 Gef. 9.7	49.62 50.2	2.72 2.8	—
$[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3][\text{AlCl}_4]$	644.2	135	farblos	Ber. 8.53 Gef. 8.8	42.88 41.2	5.16 5.3	102
$[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3][\text{ClO}_4]$	574.9	—	farblos	Ber. 9.56 Gef. 9.5	48.05 48.0	5.79 5.7	—
$[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	794.7	—	farblos	Ber. 6.91 Gef. 6.8	71.04 70.9	6.72 6.8	—
$\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}[\text{AlCl}_4]$	860.3	255	farblos	Ber. 6.38 Gef. 6.4	55.84 55.7	3.52 3.7	793 124
$\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}[\text{ClO}_4]$	791.0	—	farblos	Ber. 6.94 Gef. 6.9	60.73 60.8	3.82 3.9	—
$\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	1010.8	—	farblos	Ber. 5.43 Gef. 5.3	76.05 76.2	4.99 5.1	—

Fortsetzung der Tabelle 2.

$\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$	1009.7	—	rosa	Ber. 5.44 Gef. 5.5	52.35 52.2	3.59 3.6a)	—	—
$\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3]_2\}[\text{AlCl}_4]$	896.6	155	farblos	Ber. 6.13 Gef. 6.1	53.58 53.7	7.42 7.6	715	102
$\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3]_2\}[\text{ClO}_4]$	791.0	—	farblos	Ber. 6.64 Gef. 6.6	58.07 57.9	8.04 7.5	—	—
$\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3]_2\}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	1047.1	—	farblos	Ber. 5.25 Gef. 5.1	73.41 73.2	8.28 8.4	—	—
$[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	1095.4	163	gelb	Ber. 10.03 Gef. 10.2	38.38 38.4	2.01 2.6b)	2740	205
<hr/>								
$\{\text{Re}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}[\text{AlCl}_4]$	991.5	200	farblos	Ber. 18.78 Gef. 18.6	14.29 14.2		1227	155
$\{\text{Re}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}[\text{FeCl}_4]$	1020.3	185	hellgelb	Ber. 18.25 Gef. 18.4		c)	1795	159
$\{\text{Re}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$	1988.8	185	farblos	Ber. 18.75 Gef. 19.1	10.78 10.9		5610	298
$[\text{Re}(\text{CO})_4\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	1358.2	170	creme- farben	Ber. 27.40 Gef. 27.2	15.68 15.9	4.13 4.1	1449	241

a) N ber. 8.32, gef. 8.26.

b) Zn ber. 11.90, gef. 12.1; N ber. 5.11, gef. 5.07.

c) Fe ber. 5.47, gef. 5.47.

2. *Fällungen mit komplexen Anionen:* Der kationische Kohlenoxidkomplex wird in wenig Methanol oder Methanol/Wasser (1 : 1) gelöst und tropfenweise mit der methanol. Lösung von $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$, HClO_4 , $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ und Pikrinsäure versetzt. Die gegebenenfalls unter langsamem Wasserzusatz kristallisierenden Salze werden nach einiger Zeit in der Kälte abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Aceton/Wasser umkristallisiert. In Tab. 2 sind einige dieser Komplexsalze, speziell ihre Analysen, Farbe und Zersetzungspunkte aufgeführt.

3. *Versuch zur Darstellung des $\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\}^\oplus$ -Kations durch CO-Druckreaktion:* 0.40 g (0.55 mMol) $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{Cl}$ werden mit 0.20 g (1.50 mMol) ZnCl_2 verrieben und bei 70° 40 Stdn. lang mit CO (300 at Anfangsdruck) umgesetzt. Das rote Reaktionsprodukt besitzt infolge freigesetzten Diphenyltellurs zähe Konsistenz. Da das Produkt auch nach gründlichem Waschen mit Äther und Umkristallisieren aus THF/Äther noch freies Diphenyltellur enthält, wird dies in wäßr. THF als Reineckeate gefällt und dieses mehrmals aus THF/Äther umgelöst. Die erhaltene rote Substanz ist ein Gemisch der Reineckeate der beiden Kationen $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^\oplus$ und $\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\}^\oplus$.

$[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ (795.4) Ber. C 31.80 H 2.02 N 10.58

$\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ (1049.0) Ber. C 36.64 H 2.48 N 8.01

Gef. C 32.40 H 2.0 N 9.6

4. Drucklose Darstellung heterogener Carbonylkationen von Mangan(I)

$\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}[\text{AlCl}_4]$: Man überschichtet ein Gemenge aus 1.00 g (1.40 mMol) $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}$ und 0.68 g (5.10 mMol) AlCl_3 mit 40 ccm Benzol und leitet in die entstehende tiefrote Lösung bei Raumtemperatur ca. 5 Min. lang trockenes Kohlenoxid ein. Die Farbe hellt sich sofort auf und aus der nunmehr gelben Lösung scheidet sich ein gelb-orangefarbenes Öl ab, das nach Abdekantieren des Benzols beim Digerieren mit Äther kristallisiert. Nach Umfällen aus THF/Äther ist die Verbindung analysenrein. Ausb. quantitativ.

$\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$: In die Lösung von 0.89 g (1.20 mMol) $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{Cl}$ und 0.60 g (4.50 mMol) AlCl_3 in 30 ccm Benzol wird 1 Stde. lang trockenes CO eingeleitet, wobei sich alsbald ein rotes Öl absetzt. Das Benzol wird abgezogen, das Öl durch 2maliges Digerieren mit Äther von überschüss. AlCl_3 befreit, der ölige Rückstand in wenig Methanol aufgenommen, mit überschüss. $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ in Methanol versetzt und die Lösung i. Wasserstrahlpumpenvak. auf ca. 10 ccm eingeeengt. Das fleischfarbene $\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ fällt nach Zugabe von 50 ccm Äther/Benzol (3 : 2) aus. Es wird abfiltriert, zuerst mit Äther, dann reichlich mit Wasser gewaschen und getrocknet. Umfällen aus THF/Äther liefert die analysenreine Verbindung in ca. 35-proz. Ausb. Zers.-P. 85°.

$\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ (1049.0) Ber. C 36.64 H 2.48 N 8.01

Gef. C 36.6 H 2.6 N 8.4

Leitfähigkeit in Aceton (20°): $V = 1447 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$, $\mu = 106 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$.

$\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$: Bei 3stdg. Einleiten von trockenem CO in eine 60–70° heiße Suspension von 1.00 g (1.30 mMol) $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}$ und 0.60 g (4.50 mMol) AlCl_3 in 40 ccm Benzol scheidet sich allmählich eine größere Menge gelbes Öl ab. Nach Abziehen des Benzols i. Wasserstrahlpumpenvak. wird das Öl mehrmals mit Äther digeriert, in THF aufgenommen und durch Zugabe von Äther wieder ausgefällt. Man nimmt mit Methanol auf, versetzt mit überschüss. Reineckesalz und fällt durch Wasser-

zugabe rosafarbenes $\{Mn(CO)_4[P(OC_6H_5)_3]_2\} [Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$. Nach Filtrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen wird aus THF/Äther umgefällt. Ausb. ca. 45%. Zers.-P. 130°.

$\{Mn(CO)_4[P(OC_6H_5)_3]_2\} [Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ (1105.7) Ber. C 47.80 H 3.33 Cr 4.70 N 7.60
Gef. C 48.0 H 3.3 Cr 4.6 N 7.6

Leitfähigkeit in Aceton (20°): $V = 1464 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$, $\mu = 111 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$.

Messung der Suszeptibilitäten

Die magnetischen Messungen wurden nach der früher¹²⁾ beschriebenen Methode 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 die eigentlichen Meßfehler.

Tab. 3. Magnetisches Verhalten heterogener kationischer Kohlenoxidkomplexe von Mangan(I) und Rhenium(I)

$T [^\circ \text{K}]$	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$	μ/μ_0
1. $\{Mn(CO)_4[P(C_6H_5)_3]_2\} [AlCl_4]$			
294	$-0.470 \pm 8\%$	-404	
195	$-0.140 \pm 16\%$	-121	
90	$-0.008 \pm 17\%$	-7	
2. $[Mn(CO)_4C_{12}H_8N_2]_2[Zn_2Cl_6] \cdot CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$			
292	$-0.460 \pm 7\%$	-504	
195	$-0.671 \pm 15\%$	-735	
77	$-0.502 \pm 14\%$	-550	
3. $\{Re(CO)_4[P(C_6H_5)_3]_2\} [AlCl_4]$			
294	$-0.031 \pm 13\%$	-30	
195	$+0.123 \pm 19\%$	+122	
77	$+0.538 \pm 23\%$	+533	
4. $[Re(CO)_4C_{12}H_8N_2]_2[Zn_2Cl_6] \cdot CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$			
291	$-0.211 \pm 11\%$	-287	
195	$-0.457 \pm 10\%$	-622	
77	$-0.587 \pm 17\%$	-798	
5. $\{Mn(CO)_4[P(C_6H_5)_3]_2\} [Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$			
296	$+0.730 \pm 4\%$	+5418	3.78
195	$+0.939 \pm 5\%$	+8760	3.79
77	$+1.340 \pm 5\%$	+22057	3.75

$\Theta = -3^\circ \text{K}$; $\mu = 3.78 \pm 0.03 \text{ B.M.}$

¹²⁾ W. HIEBER und J. G. FLOSS, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 314 [1957].