

Thomas Kruck, Mathias Höfler und Manfred Noack

Über kationische Kohlenoxidkomplexe, VII¹⁾

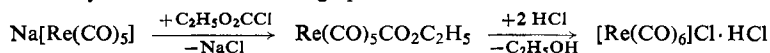
Reaktionsweisen von Rhenium(I)-Kohlenoxidkomplexen und neue Anschauungen über den Mechanismus der Basenreaktion von Metallcarbonylen²⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 30. September 1965)

Bei den Umsetzungen von Rhenium(I)-Kohlenoxidkomplexen mit verschiedensten Carbonylmetallaten konnten im wesentlichen 2 Reaktionstypen festgestellt werden. Einerseits ließen sich in geeigneten Lösungsmittelsystemen weitere Carbonylsalze $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{L}_2][\text{Me}(\text{CO})_n\text{L}']$ ($\text{L}_2 = 2 \text{CO}$, $2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, *o*-Phenanthrolin; $\text{Me} = \text{V}$, Mn , Fe , Co ; $\text{L}' = \text{CO}$, NO) fassen, andererseits wurden infolge einer Redoxreaktion zwischen Carbonyl-Kation und Carbonylmetallat gemäß



gemischte Metallcarbonyle mit einer einfachen Metall-Metall-Bindung erhalten. Dieses sehr allgemein anwendbare Reaktionsprinzip lieferte hier die Metallcarbonyle $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{Mn}(\text{CO})_5$, $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{Co}(\text{CO})_4$ und deren *o*-Phenanthrolinderivate. IR-Spektren und Struktur der Verbindungen werden diskutiert. — Natrium-pentacarbonylrhenat(−I) bildet mit Chlorameisensäure-äthylester das flüchtige Carboäthoxopentacarbonylrhenium, das von Chlorwasserstoff in Carbonyl-Kation und Äthanol gespalten wird:



Anhand der Reaktionsweise kationischer Kohlenoxidkomplexe von Mangan(I) und Rhenium(I) mit Alkoholaten und Hydroxyl-Ionen wird eine neue Anschauung über die Basenreaktion neutraler Metallcarbonyle mit Alkalilaugen entwickelt. Als einleitender Schritt wird der nucleophile Angriff eines Hydroxyl-Ions am C-Atom eines CO-Liganden postuliert.

I. Reaktionen von Rhenium(I)-Kohlenoxidkomplexen mit Carbonylmetallaten

In Fortführung unserer Arbeiten über die Reaktionsweisen kationischer Kohlenoxidkomplexe mit Carbonylmetallaten³⁾ wurde nun das Verhalten der Salze von Rhenium(I)-Kohlenoxidkomplexen, die sich sowohl durch thermische Stabilität wie durch ihre Hydrolyseunempfindlichkeit auszeichnen, gegenüber homogenen und heterogenen anionischen Kohlenoxidkomplexen untersucht. Wie bereits bei analogen Versuchen mit Mangan(I)-Kohlenoxidkomplexen aufgezeigt werden konnte, lassen

¹⁾ VI. Mittel.: *W. Hieber* und *H. Duchatsch*, Chem. Ber. **98**, 1744 (1965).

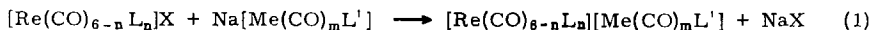
²⁾ 151. Mittel. über Metallcarbonyle von *W. Hieber* und Mitarbb. — 150. Mittel.: *W. Hieber*, *F. Lux* und *C. Herget*, Z. Naturforsch. **20b**, 1159 (1966).

³⁾ *Th. Kruck* und *M. Höfler*, Chem. Ber. **97**, 2289 (1964).

sich auch hier vornehmlich zwei Reaktionstypen unterscheiden, nämlich Carbonylsalzbildung, d. h. Synthese eines aus einem Carbonyl-Kation und einem Carbonylmetallat bestehenden Salzes, und Redoxreaktion zwischen Kation und Anion unter Entstehung gemischter Metallcarbonyle. Eine Übersicht gibt Tab. 1.

1. Carbonylsalze mit Rhenium(I)-Kohlenoxidkomplexen

Bereits früher⁴⁾ wurden im Anschluß an Fällungsreaktionen mit großvolumigen Anionen wie Reineckeat und Tetraphenylborat Umsetzungen des Hexacarbonylrhenium(I)-Kations mit Carbonylmetallaten durchgeführt, wobei die wasserunlöslichen Carbonylsalze $[\text{Re}(\text{CO})_6]$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]$ und $[\text{Re}(\text{CO})_6][\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]$ erhalten wurden, die damals lediglich IR-spektroskopisch identifiziert wurden. Die Untersuchungen an Mangan(I)-Kohlenoxidkomplexen haben nun gezeigt, daß Carbonylsalze ganz allgemein nach dem Prinzip einer doppelten Umsetzung von Alkalisalzen der Carbonylmetallate mit Carbonyl-Kationen in geeigneten Lösungsmittelsystemen zugänglich sind. Analoge Ergebnisse wurden mit *Rhenium(I)-Kohlenoxidkomplexen* erhalten:



Es handelt sich hierbei um Gleichgewichtsreaktionen, deren quantitativer Verlauf nur dann gewährleistet ist, wenn es durch die Wahl eines geeigneten Reaktionsmediums gelingt, entweder das Carbonyl- oder das Alkalisalz NaX aus dem System abzuschneiden. Besonders günstig erwies sich dabei Wasser, da die wasserunlöslichen Carbonylsalze stets in größter Reinheit und praktisch quantitativ ausfallen. Doch beschränkt sich die Anwendbarkeit dieses Lösungsmittels auf das wasserlösliche $[\text{Re}(\text{CO})_6]^\oplus$ -Kation und die nicht hydrolyseempfindlichen Carbonylmetallate $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$, $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^\ominus$ und $[\text{V}(\text{CO})_6]^\ominus$. Bei allen übrigen in Tab. 1 aufgeführten Kombinationen arbeitet man in Tetrahydrofuran (THF) bzw. Aceton. Die betreffenden Carbonylsalze werden hierbei jedoch nicht analysenrein erhalten, da die Alkalisalze meistens nur unvollständig aus dem Reaktionsgemisch ausfallen. Carbonylsalze, die nicht das hydrolyseempfindliche $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\ominus$ -Anion enthalten, können aber nachträglich durch Umkristallisation aus THF/Wasser gereinigt werden. Insgesamt erwies sich zur Darstellung der Carbonylsalze die Verwendung der einfachen reinen Chloride der Kationen als präparativ besonders günstig.

Alle Carbonylsalze sind leicht löslich in polaren organischen Solventien wie THF und Aceton, unlöslich sind sie in unpolaren Mitteln. Sie sind unter Stickstoff monatelang haltbar und zersetzen sich auch an trockener Luft nur allmählich.

Bemerkenswerterweise führt auch die Umsetzung von $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{AlCl}_4]$ mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ in THF-Lösung bei Raumtemperatur zum Carbonylsalz mit *homogenem Carbonylkobaltat*, $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$. Diesem Ligandenaustausch im Anion liegt offensichtlich ein analoger Reaktionsmechanismus zugrunde, wie er bereits bei entsprechenden Umsetzungen von mono- und bis-phosphinstituierten Mangancarbonyl-Kationen mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ diskutiert wurde³⁾.

4) W. Hieber und Th. Kruck, Z. Naturforsch. 16b, 709 (1961).

Tab. 1. Reaktionsweisen von Rhenium(I)-Kohlenoxidkomplexen mit Carbonylmetallaten

Kation / Anion	$[\text{V}(\text{CO})_6]^\ominus$	$[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\ominus$	$[\text{Fe}(\text{CO})_5\text{NO}]^\ominus$	$[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$	$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^\ominus$
$[\text{Re}(\text{CO})_6]^\oplus$	Carbonylsalz	Redoxreaktion $\rightarrow (\text{CO})_5\text{ReMn}(\text{CO})_5$	Carbonylsalz	Carbonylsalz Redoxreaktion $\rightarrow (\text{CO})_5\text{ReCo}(\text{CO})_4$	nicht untersucht ^{a)}
$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2]^\oplus\text{b)}$	Carbonylsalz	Carbonylsalz	Carbonylsalz	Carbonylsalz	Carbonylsalzbildung mit Liganden- austausch im Anion $\rightarrow [\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2]^-$ $[\text{Co}(\text{CO})_4]$ nicht untersucht ^{a)}
$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]^\oplus$	nicht unter- sucht ^{a)}	Carbonylsalz Redoxreaktion $\rightarrow (\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{CO})_3\text{Re}-$ $\text{Mn}(\text{CO})_5$	nicht unter- sucht ^{a)}	Carbonylsalz Redoxreaktion $\rightarrow (\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{CO})_3\text{Re}-$ $\text{Co}(\text{CO})_4$	nicht untersucht ^{a)}

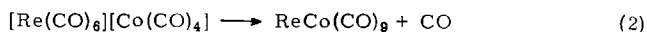
a) Auch in diesen Fällen existiert das stabile Carbonylsalz, doch wurde es nicht näher charakterisiert.

b) R = C_6H_5 .

2. Synthesen gemischter Metallcarbonyle

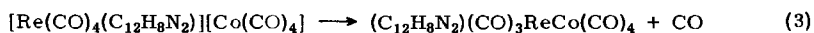
Carbonylsalze mit Rhenium(I)-carbonyl-Kationen zeichnen sich gegenüber den vergleichbaren Mangan(I)-Salzen durch eine größere thermische Stabilität aus. Indessen ist es auch hier in einigen Fällen möglich, die Carbonylsalze durch thermische Behandlung in gemischte, rheniumhaltige Metallcarbonyle überzuführen⁵⁾.

Während $[\text{Mn}(\text{CO})_6][\text{Co}(\text{CO})_4]$ bereits bei Raumtemperatur in THF in Mangan-kobalt-enneacarbonyl^{3,6)} übergeht, liefert Hexacarbonylrhenium(I)-tetracarbonylkobaltat(−I) nur beim trockenen Erwärmen auf 60° das *Rhenium-kobalt-enneacarbonyl*:



Führt man den thermischen Abbau unter Hochvakuum in einem Sublimationsgefäß durch, so sublimiert die Verbindung in orangebraunen Nadeln an den Kühlfinger. Diese schmelzen bei 66° und zersetzen sich bei 148° unter CO-Entwicklung. Durch die Auffindung dieses Enneacarbonyls sind nunmehr alle drei zweikernigen Vertreter der gemischten Metallcarbonyle von Mangan, Rhenium und Kobalt bekannt. Die Verbindung zeigt typischen Carbonylcharakter, löst sich gut in polaren und unpolaren organischen Mitteln und geht im Gegensatz zu Dikobaltoctacarbonyl mit THF und Aceton *keine* Basenreaktion ein.

Besonders ausgeprägt ist die thermische Beständigkeit von $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]\text{Co}(\text{CO})_4$, das selbst noch in siedendem THF stabil ist. Erst beim trockenen Erhitzen



auf 90° erfolgt gemäß Gl. (3) eine intramolekulare Redoxreaktion unter Bildung des tiefroten *o*-Phenanthrolin-substituierten Rheniumkobaltcarbonyls, dessen THF-Lösung sich bei Raumtemperatur an Licht alsbald unter Abscheidung von gelbem *o*-Phenanthrolin-tricarbonyl-rhenium, $\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\}_2$, zersetzt.

Da bei früheren Untersuchungen^{4,3)} an den Systemen $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^\oplus/[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\ominus$ und $[\text{Re}(\text{CO})_6]^\oplus/[\text{Re}(\text{CO})_5]^\ominus$ nie die betreffenden Carbonylsalze, sondern stets nur die reinen Metallcarbonyle $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ erhalten wurden, schien die Umsetzung von $[\text{Re}(\text{CO})_6]^\oplus$ mit $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\ominus$ im Hinblick auf die Entstehung eines gemischten Manganrheniumcarbonyls besonders interessant. Beim Vereinigen der THF-Lösungen dieser Ionen findet tatsächlich bereits bei −80° eine Redoxreaktion unter lebhafter CO-Entbindung statt, wobei als einziges, flüchtiges Reaktionsprodukt mit annähernd 50-proz. Ausbeute hellgelbes *Mangan-rhenium-decacarbonyl* anfällt:



Die Systeme $[\text{Re}(\text{CO})_6]^\oplus/[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\ominus$ und $[\text{Re}(\text{CO})_6]^\oplus/[\text{Re}(\text{CO})_5]^\ominus$ sind die bisher einzigen, bei denen das Carbonylsalz mit einem Rhenium(I)-carbonyl-Kation nicht gefaßt werden konnte. Manganrheniumcarbonyl entsteht auch — allerdings neben beachtlichen Mengen an Dirheniumdecacarbonyl — bei der Umsetzung von

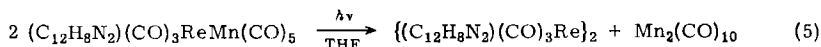
⁵⁾ Th. Kruck und M. Höfler, Angew. Chem. 76, 786 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 701 (1964).

⁶⁾ K. K. Joshi und P. L. Pauson, Z. Naturforsch. 17b, 565 (1962).

[Mn(CO)₆][AlCl₄] mit einem Überschuß von Na[Re(CO)₅]. Auch die Reaktion des Tetrachloroaluminats von [Re(CO)₆][⊕] mit Na[Mn(CO)₅] liefert neben Manganrheniumcarbonyl erhebliche Mengen an Dimangandecacarbonyl. Lediglich die einfachen Chloride der Carbonyl-Kationen führen somit nur zum Manganrheniumdecacarbonyl.

Komplexe Anionen kationischer Kohlenoxidverbindungen wie [AlCl₄][⊖] und [Zn₂Cl₆]^{2⊖} bilden in einer undurchsichtigen Nebenreaktion mit den Carbonylmetallaten [Me(CO)₅][⊖] (Me = Mn, Re) die diesen zugrunde liegenden Metallcarbonyle. Das auch von Nesmeyanov und Mitarbeitern⁷⁾ durch NaCl-Abspaltung aus Re(CO)₅Cl und Na[Mn(CO)₅] bzw. Mn(CO)₅Cl und Na[Re(CO)₅] dargestellte Manganrheniumcarbonyl gleicht in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften völlig den dimeren Carbonylen von Mangan und Rhenium, zu denen es sich auch — wie IR-spektroskopische Untersuchungen an 2 Jahre alten Präparaten ergaben — zu symmetrisieren scheint.

Das Carbonylsalz mit dem *o*-Phenanthrolin-substituierten Rhenium(I)-carbonyl-Kation, [Re(CO)₄(C₁₂H₈N₂)][⊕][Mn(CO)₅][⊖], erwies sich gegenüber der entsprechenden reinen Manganverbindung³⁾ ebenfalls thermisch beständiger und konnte daher gerade noch in Substanz gefaßt werden. In THF-Lösung findet erst bei 0° Umwandlung in das rote *o*-Phenanthrolin-manganrheniumcarbonyl, (C₁₂H₈N₂)(CO)₃ReMn(CO)₅, statt. Die in organischen Mitteln gut lösliche Verbindung geht wie der Zweikernkomplex (C₁₂H₈N₂)(CO)₃ReCo(CO)₄ am Tageslicht eine Photoreaktion unter Spaltung der Metall-Metall-Bindung ein:



Die Produkte der Lichtzersetzung wurden IR-spektroskopisch identifiziert.

Die Umsetzungen kationischer Kohlenoxidkomplexe mit Carbonylmetallaten bzw. der thermische Abbau von Carbonylsalzen stellen ein *brauchbares Verfahren zur Synthese zweikerniger Metallcarbonyle mit unterschiedlichen Zentralmetallen* dar, das sich möglicherweise auch auf carbonylähnliche Komplexe ausdehnen läßt. Die Reaktionen werden von einem inter- bzw. intramolekularen Redoxvorgang eingeleitet. Unter Entbindung von 1 Mol CO/Mol Carbonyl-Kation erfolgt anschließend eine Verknüpfung der beiden Metallcarbonyl-Radikale durch eine reine Metall-Metall-Bindung. Es ist unwahrscheinlich, daß primär eine CO-Entbindung am Kation stattfindet, da die Decarbonylierungstemperaturen der kationischen Kohlenoxidkomplexe wesentlich höher liegen als die Reaktionstemperaturen, die zur Bildung der gemischten Metallcarbonyle aus den Carbonylsalzen nötig sind.

3. Infrarotspektren und Strukturverhältnisse

Die *ionogene Struktur der Carbonylsalze* wurde durch Leitfähigkeitsmessungen sowie durch ihr IR-Spektrum⁸⁾ (Tab. 2), das sich jeweils aus den bekannten Banden des vorliegenden Carbonyl-Kations und Carbonylmetallats zusammensetzt, bewiesen.

⁷⁾ A. N. Nesmeyanov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova und I. S. Kolomnikov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. khim. Nauk **1963**, 194, C. **135**, 37-0653 (1964).

⁸⁾ Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer Spektrophotometer, Modell 21, soweit nicht anders angegeben, mit LiF-Optik registriert.

Tab. 2. IR-Absorptionsfrequenzen von Carbonylsalzen mit Rhenium(I)-Kohlenoxidkomplexen und von gemischten Carbonylen mit den Zentralmetallen Rhenium-Mangan und Rhenium-Kobalt im 5μ -Bereich

Verbindung	ν_{C-O} [cm^{-1}]	Zustand
[Re(CO) ₆][V(CO) ₆]	2081 st ^a), 1858 sst	in THF
[Re(CO) ₄ (P(C ₆ H ₅) ₃) ₂][V(CO) ₆]	2115 sw 2036 m 2010 st 1859 sst	in THF ^b)
[Re(CO) ₄ (P(C ₆ H ₅) ₃) ₂][Mn(CO) ₅]	2116 sw 2035 m 2010 sst 1895 st—sst 1863 sst	in THF ^b)
[Re(CO) ₄ (C ₁₂ H ₈ N ₂)][Mn(CO) ₅]	2121 m 2010 sst 1969 st 1896 Sch 1879 st—sst 1845 sst	fest in KBr
[Re(CO) ₆][Fe(CO) ₃ NO]	2081 sst 1992 st—sst 1883 sst 1851 sst 1624 st—sst (ν_{N-O})	fest in KBr ^b)
[Re(CO) ₄ (P(C ₆ H ₅) ₃) ₂][Fe(CO) ₃ NO]	2106 sw 2028 m 2010 sst 2004 sst 1982 sst 1882 sst 1860 st—sst 1638 st—sst (ν_{N-O})	fest in KBr
[Re(CO) ₆][Co(CO) ₄]	2081 st, 1891 sst	in THF
[Re(CO) ₄ (P(C ₆ H ₅) ₃) ₂][Co(CO) ₄]	2113 sw—m 2035 sw—m 2006 st 1886 sst	in THF
[Re(CO) ₄ (C ₁₂ H ₈ N ₂)][Co(CO) ₄]	2121 m—sw 2027 sst 2006 st 1963 st—m 1885 sst	in THF
(CO) ₅ MnRe(CO) ₅	2130 ssw 2053 st—sst 2021 sst 1983 st—sst	in CCl ₄ ^b)
(CO) ₅ ReCo(CO) ₄	2139 sw 2064 st—sst 2035 sst 1990 st—sst 1977 Sch	in CCl ₄ ^b)
(C ₁₂ H ₈ N ₂)(CO) ₃ ReCo(CO) ₄	2048 st 2039 st—m 2010 sst 1931 sst 1892 sst	in THF

a) Intensitäten: st = stark, sst = sehr stark, m = mittel, sw = schwach, ssw = sehr schwach, Sch = Schulter.

b) Aufgenommen mit NaCl-Optik.

Die IR-Spektren von Rhenium-kobalt-enneacarbonyl und seinem Substitutionsprodukt mit *o*-Phenanthrolin gleichen im Bereich der Valenzschwingungen endständiger CO-Gruppen völlig denen der analogen Mangankobaltcarbonyl³⁾. Lediglich beim *o*-Phenanthrolin-rhenium-kobalt-heptacarbonyl spaltet die intensive kurzwelligste CO-Bande auf. Für die diamagnetischen Substanzen ist daher ebenfalls eine zweikernige Struktur mit einer *einfachen Rhenium-Kobalt-Bindung* entsprechend $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{Co}(\text{CO})_4$ und $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{CO})_3\text{Re}-\text{Co}(\text{CO})_4$ anzunehmen. Erwartungsgemäß wurden für Brücken-Kohlenoxid charakteristische Absorptionen *nicht* beobachtet.

Das unter Ausschluß von Licht in THF aufgenommene IR-Spektrum von *o*-Phenanthrolin-rhenium-mangan-octacarbonyl zeigt im 5μ -Bereich 5 intensive, scharfe C—O-Valenzschwingungen. Die Absorptionen bei 2055, 2020 und 2000/cm sind mit denen von Mangancarbonyl nahezu identisch (Tab. 3). Dieser Befund stimmt mit den beim *o*-Phenanthrolin-dimangan-octacarbonyl gemachten Beobachtungen völlig überein⁹⁾. Man kann daraus schließen, daß auch die Rhenium-manganverbindung einen *intakten Mn(CO)₅-Rest* enthält, und eine Struktur gemäß $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{CO})_3\text{Re}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ vorliegt. Gestützt wird diese Struktur durch die oben genannte Lichtreaktion dieses Zweikernkomplexes (Gl. 5). Das hierbei gebildete *Bis(o-phenanthrolin-rhenium-tricarbonyl)*, $\{(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{CO})_3\text{Re}\}_2$, enthält auf Grund seines IR-Spektrums (Tab. 3) keine CO-Brücken¹⁰⁾; analog zur Manganverbindung⁹⁾ erfolgt in dem diamagnetischen, dimeren Komplex die Verknüpfung ebenfalls durch eine reine Metall-Metall-Bindung.

Tab. 3. C—O-Valenzfrequenzen von *o*-Phenanthrolin-substituiertem Manganrheniumcarbonyl, Mangancarbonyl und Bis(*o*-phenanthrolin-rhenium-tricarbonyl)

$(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{CO})_3\text{ReMn}(\text{CO})_5$ in THF (komp.) [cm ⁻¹]	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in Äther [cm ⁻¹]	$\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\}_2$ in THF [cm ⁻¹]
2055 m	2052 st	
2020 m	2019 sst	
2000 sst	1987 m—st	
1944 sst		2019 sst
1895 st		1907 sst
1865 ssw		1890 sst

Das IR-Spektrum von Mangan-rhenium-decacarbonyl stimmt nahezu mit den Spektren des Mangan- und Rheniumcarbonyls überein. Es enthält keine Absorptionen im 5.5μ -Bereich, so daß die Verknüpfung des $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Restes mit dem $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Rest sicher durch eine Mangan-Rhenium-Bindung erfolgt. Lediglich die kurzwelligste C—O-Valenzschwingung weist eine in Richtung $\text{Re}_2(\text{CO})_{10} \rightarrow \text{MnRe}(\text{CO})_{10} \rightarrow \text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ gesetzmäßige Verschiebung nach niederen Frequenzen auf (vgl. Tab. 4). Wie kürzlich gezeigt wurde¹¹⁾, eignen sich zur spektroskopischen Unterscheidung dieser Metallcarbonyle speziell die CO-Deformations- und die Metall-Kohlenstoff-Valenzschwingungen im Bereich von 320—700/cm.

⁹⁾ W. Hieber und W. Schropp, Z. Naturforsch. **15b**, 271 (1960).

¹⁰⁾ W. Hieber und H. Fuchs, Z. anorg. allg. Chem. **248**, 269 (1941).

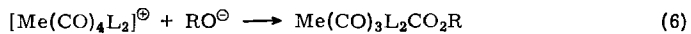
¹¹⁾ N. Flitcroft, D. K. Huggins und H. D. Kaesz, J. inorg. Chem. **3**, 1123 (1964).

Tab. 4. C—O-Valenzfrequenzen von Rhenium-, Manganrhenium- und Mangancarbonyl (in CCl₄ mit LiF-Optik)

Verbindung		$\leftarrow \bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$		
		2080	2030	1980
Re ₂ (CO) ₁₀	2073 st, 2017 sst, 1980 st			
MnRe(CO) ₁₀	2057 st, 2017 sst, 1980 st			
Mn ₂ (CO) ₁₀	2048 st, 2017 sst, 1980 st			

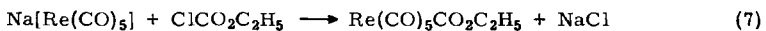
II. Neuere Anschauungen über den Mechanismus der Basenreaktion von Metallcarbonylen mit Alkalilaugen

Wie neuerdings¹²⁾ gezeigt wurde, reagieren alkoholische Alkalilaugen und Alkoholate mit *heterogenen* kationischen Kohlenoxidkomplexen von Mangan(I) und Rhenium(I) infolge eines nucleophilen Angriffs des RO[⊖]-Ions am C-Atom eines CO-Liganden unter Bildung substituierter Carboalkoxocarbonyle:

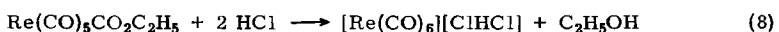


(Me = Mn, Re; L₂ = 2 P(C₆H₅)₃, *o*-Phenanthrolin; R = Alkyl)

Hingegen führten Umsetzungen von Salzen der *homogenen* Hexacarbonyl-Kationen dieser Metalle mit Alkoholaten nicht zu definierten Verbindungen. Doch war es möglich, Carboäthoxopentacarbonylmangan durch NaCl-Abspaltung aus Natrium-pentacarbonylmanganat(−I) und Chlorameisensäure-äthylester zu erhalten¹²⁾. Die entsprechende Rheniumverbindung konnte nunmehr analog dargestellt werden:



Das farblose, kristalline und flüchtige *Carboäthoxopentacarbonylrhenium* ist stets durch gleichzeitig gebildetes Rheniumcarbonyl verunreinigt und wird durch wiederholte Sublimation im Hochvakuum isoliert. In benzolischer Lösung spaltet die CO₂C₂H₅-Gruppe beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in komplex gebundenes Kohlenoxid und Äthanol auf, und man erhält das farblose Hydrogendichlorid des Hexacarbonylrhenium(I)-Kations:

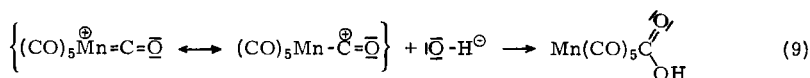


Über die Carboalkoxocarbonyle sind somit die homogenen Carbonyl-Kationen von Mangan(I) und Rhenium(I) aus den Carbonylmetallaten *drucklos* zugänglich. Während inzwischen¹⁾ beim Kobalt auch phosphinsubstituierte Carboäthoxo-

¹²⁾ Th. Kruck und M. Noack, Chem. Ber. 97, 1693 (1964).

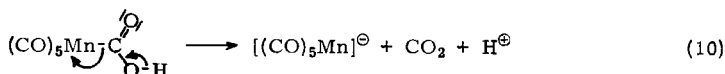
carbonyle aus den betreffenden heterogenen Carbonylkobaltaten und $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ dargestellt wurden, konnten diese beim Mangan und Rhenium nicht auf diesem Wege erhalten werden.

Es wurde bereits angedeutet, daß die Umsetzung von Salzen des homogenen Hexacarbonylmangan(I)-Kations mit *Alkoholat-Ionen* nicht zu definierten Verbindungen führt. Indessen liefert dieses Carbonyl-Kation¹³⁾ bereits mit den *Hydroxyl-Ionen* des Wassers *im Sinne einer Basenreaktion* Mangancarbonylwasserstoff und Kohlendioxid⁴⁾ (vgl. Gl. 13). In Anlehnung an die Reaktionsweise heterogener Carbonyl-Kationen (Gl. 6) wird nun auch für diese Reaktion als Primärschritt die intermediäre Bildung des Neutralkomplexes $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CO}_2\text{H}$ angenommen:

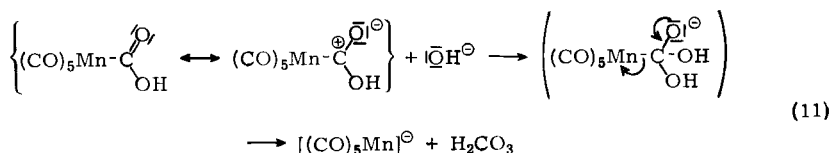


Für den weiteren Ablauf der Reaktion können dann grundsätzlich zwei verschiedene Wege in Betracht gezogen werden.

a) In der Zwischenverbindung $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CO}_2\text{H}$ erfolgt infolge der Acceptorwirkung der CO-Gruppen eine Elektronenverschiebung in Richtung auf das zentrale Manganatom, wobei das Sauerstoffatom der OH-Gruppe positiviert wird. Daraufhin wird das Proton abgespalten und das Molekül zerfällt in Carbonylmanganat und CO_2 ¹⁴⁾:



b) Ein weiteres Hydroxyl-Ion greift gemäß Gl. (11) nucleophil am Kohlenstoffatom der CO_2H -Gruppe an und das dabei gebildete Ion zerfällt in Carbonylmanganat und Kohlensäure:



Das Pentacarbonylmanganat(−I) wird schließlich zum Mangancarbonylwasserstoff hydrolysiert¹⁵⁾.

Eine Entscheidung zugunsten des Weges a) oder b) ist auf Grund der bisherigen Ergebnisse nicht möglich. Hingegen ist es offensichtlich richtig, den einleitenden Reaktionsschritt als nucleophilen Angriff des Hydroxyl-Ions am Kohlenstoff des Kohlenoxids aufzufassen. Die Bildung heterogener Carboalkoxocarbonyle aus den Carbonyl-Kationen $[\text{Me}(\text{CO})_4\text{L}_2]^{\oplus}$ in alkoholischen Alkaliläugen ist demnach eine *unvollständige Basenreaktion*, die nach dem ersten Reaktionsschritt zum Stillstand kommt. Sie erhellt damit das Reaktionsgeschehen bei der vollständigen Basenreaktion des Hexacarbonylmangan(I)-Kations.

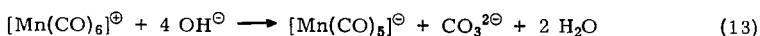
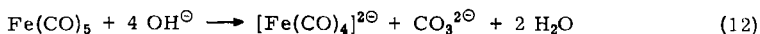
¹³⁾ Das gegenüber Wasser stabile $[\text{Re}(\text{CO})_6]^{\oplus}$ -Kation reagiert erst mit Alkaliläugen teilweise unter Bildung von Rheniumcarbonylwasserstoff.

¹⁴⁾ Vgl. auch *W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier und J. Schmidt*, Chem. Ber. **95**, 1575 (1962).

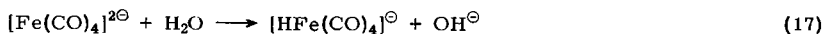
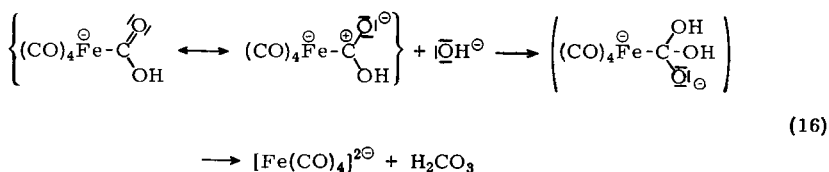
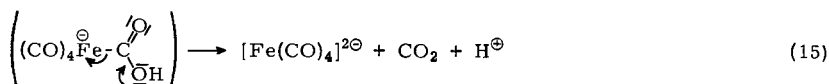
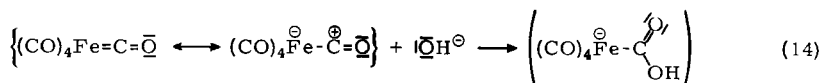
¹⁵⁾ *W. Hieber und G. Wagner*, Z. Naturforsch. **12b**, 478 (1957); **13b**, 339 (1958).

Im Hinblick auf die bei nahezu allen neutralen Metallcarbonylen bekannten Basenreaktionen¹⁶⁾ mit Alkalilaugen ergibt sich die Frage, inwieweit sich der vorgeschlagene Mechanismus auch auf diese Reaktionen anwenden läßt, und ob es gerechtfertigt ist, die nucleophile Addition eines OH^\ominus -Ions am C-Atom eines CO-Liganden als *allgemeines Reaktionsprinzip* derartiger Umsetzungen anzusehen. Tatsächlich vermutete man bereits früher, daß ein solches Reaktionsprinzip außer bei der Oxydation von Äthylen und Kohlenoxid in Gegenwart von Palladium(II)- und Platin(II)-Salzen auch bei der Basenreaktion von Metallcarbonylen mit Alkalilaugen vorliegen könnte¹⁴⁾. Diese Annahme kann nunmehr durch das Vorliegen von isolierbaren Zwischenverbindungen gestützt werden, wie sie bei der Additionsreaktion von Alkoholat an heterogene Carbonylkationen von Mangan(I) und Rhenium(I) in Form von Carboalkoxycarbonylen erstmalig auftreten.

Eine Anwendung des in den Gleichungen (9) bis (11) abgeleiteten Mechanismus auf die seit langem bekannte *Basenreaktion von Eisenpentacarbonyl*¹⁷⁾ ist nun besonders aussichtsreich, da die Umsetzung dieses einkernigen Metallcarbonyls mit Alkalilaugen *völlig analog* zur Zersetzung von Hexacarbonylmangan(I)-Salzen in Wasser⁴⁾ verläuft:



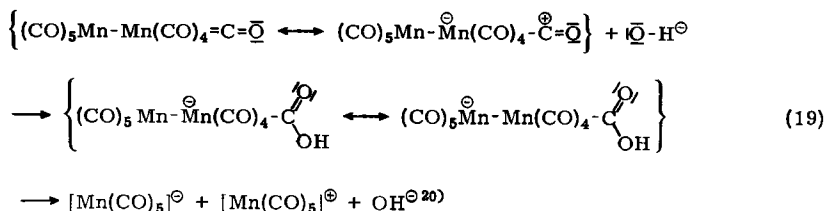
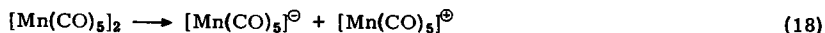
So wird die Oxydationszahl des Carbonylmetalls jeweils um zwei Einheiten reduziert, während komplex gebundenes Kohlenoxid zu Carbonat oxydiert wird. Demnach wäre der erste Reaktionsschritt analog Gl. (9) wiederum in einem nucleophilen Angriff des Hydroxyl-Ions am C-Atom eines CO-Liganden gemäß (14) zu sehen, während Gleichungen (15) bzw. (16) die beiden Möglichkeiten der weiteren Reaktion analog Gl. (10) bzw. (11) wiedergeben. Durch Hydrolyse nach (17) entsteht schließlich das Tetracarbonyl-hydrogenferrat(–II)-Anion:



¹⁶⁾ Vgl. die zusammenfassende Darst.: *W. Hieber, W. Beck und G. Braun, Angew. Chem.* **72**, 795 (1960); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1961**, 65.

¹⁷⁾ *W. Hieber und F. Leutert, Z. anorg. allg. Chem.* **204**, 145 (1932).

Auf den Verlauf der komplizierteren Basenreaktion *dimerer Metallcarbonyle* mit *ungerader* Ordnungszahl des Carbonylmetalls, wie *Dimangan-decacarbonyl*¹⁵⁾ und *Dikobalt-octacarbonyl*¹⁸⁾, scheint der vorgeschlagene Mechanismus nicht ohne weiteres anwendbar, da hier neben der Reduktion des Carbonylmetalls auch *Valenzdisproportionierung* desselben erfolgt (formal $3 \text{ Me}^0 \rightarrow \text{Me}^{2\oplus} + 2 \text{ Me}^{\ominus}$). Wahrscheinlich besteht jedoch auch hier der erste Reaktionsschritt in einem nucleophilen Angriff des OH^{\ominus} -Ions an einem Kohlenstoffatom. Unter dieser Voraussetzung ließe sich die allgemein geforderte *heterolytische Spaltung*^{19,15)} dimerer Metallcarbonyle im Verlauf ihrer Basenreaktion, z. B. gemäß (18), sogar zwanglos erklären, wenn man in Analogie zum Vorhergehenden die Formulierungen (19) zugrunde legt.



Bereits früher wurde auf einen völlig identischen Verlauf der Basenreaktionen von Dimangan-decacarbonyl und Dikobalt-octacarbonyl hingewiesen¹⁵⁾, eine Ansicht, die auf Grund der vorliegenden Untersuchungen nicht mehr in allen Punkten geteilt wird. Dem Primärschritt der Umsetzungen beider Metallcarbonyle mit alkoholischen Alkalilauge kann offensichtlich noch der *gleiche Mechanismus* zugrunde gelegt werden, der, wie eben erläutert wurde, zunächst das durch eine *Koordinationslücke* ausgezeichnete $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^{\oplus}$ -Kation (bzw. $[\text{Co}(\text{CO})_4]^{\oplus}$ -Kation) liefert. Das seinerzeit¹⁹⁾ bei der Basenreaktion von Dikobalt-octacarbonyl formulierte Hydroxid $\text{Co}(\text{CO})_4\text{OH}$ ist somit im Sinne von Gl. (19) oder auch als $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{ROH}]^{\oplus}$ -Kation^{20a)} aufzufassen. Doch weicht der Abbau dieser Kobaltcarbonyl-Kationen im weiteren Ablauf der Basenreaktion von dem des $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^{\oplus}$ -Kations ab²¹⁾.

Für das instabile $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^{\oplus}$ -Kation können nunmehr zwei Zerfallsmöglichkeiten diskutiert werden, die letztlich zu denselben Endprodukten der früher¹⁵⁾ aufgestellten Bruttogleichung der Basenreaktion von Mangancarbonyl führen müssen. Entweder wird in einer Disproportionierungsreaktion (20) oder durch spontanen Selbsterfall (21) *freies Kohlenoxid* gebildet, das von den übrigen, koordinativ ungesättigten

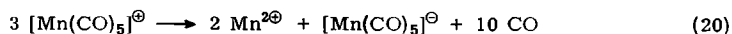
18) W. Hieber, W. Abeck und J. Sedlmeier, *Angew. Chem.* **64**, 480 (1952).

19) W. Hieber, J. Sedlmeier und W. Abeck, *Chem. Ber.* **86**, 700 (1953).

20) Vgl. auch I. Wender, H. W. Sternberg und M. Orchin, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1216 (1952).

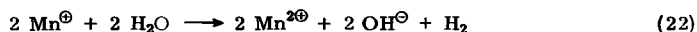
20a) E. R. Tucci und B. H. Gwynn, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 4838 (1964).

21) Bei der Umsetzung von 1.00 g (2.57 mMol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit 75 ccm *n*/1 methanolischer KOH wurden neben geringen Mengen (ca. 5 ccm) Kohlenoxid, die nach Gl. (21) entstehen und aus dem Reaktionsgemisch entweichen, 4.9 ccm (red.) Wasserstoff (ber. 4.79 ccm) erhalten. Hingegen wurde bei analogen Umsetzungen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (2 g) mit *n*/1 methanolischer KOH (75 ccm) (nach Arbeiten von H. Duchatsch) *keine* Wasserstoffbildung nachgewiesen.

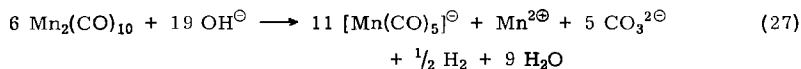
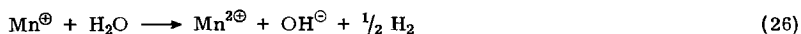
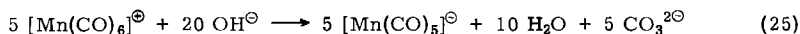
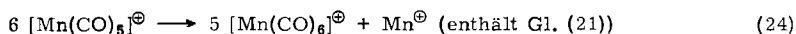
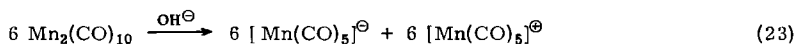


$[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\ominus$ -Ionen zum *Hexacarbonylmangan(I)*, $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^\ominus$, angelagert wird. Letzteres wird in bekannter Weise in der alkalischen Lösung gemäß Gl. (9) und (10) bzw. (11) zu weiterem Pentacarbonylmanganat(–I) reduziert, wobei dann auch Carbonat als Oxydationsprodukt entsteht.

Da die Basenreaktion des Mangancarbonyls *zweiwertiges Mangan* in Form von $\text{Mn}(\text{OH})_2$ liefert, scheint der Abbau des $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\ominus$ -Kations nach der Disproportionsierungsreaktion (20) vor sich zu gehen. Indessen könnten aber auch die nach Gl. (21) gebildeten Mn^\ominus -Ionen in einem alkalischen Medium gemäß



zu Mangan(II) oxydiert werden, so daß *Wasserstoff als Reduktionsprodukt* auftreten müßte. Dies ist nun tatsächlich der Fall, denn bei einer weiteren Überarbeitung dieser Basenreaktion wurde die Entstehung von $1/2$ Mol H_2 /1 Mol $\text{Mn}(\text{OH})_2$ experimentell²¹⁾ bestätigt. Somit sind die Einzelvorgänge wie auch die Bruttogleichung der Umsetzung von Mangancarbonyl mit alkoholischer Kalilauge wie folgt zu ergänzen:



Zusammenfassend läßt sich sagen, daß offensichtlich *jede Basenreaktion von Metallcarbonylen mit Alkalilaugen von einem nucleophilen Angriff des Hydroxyl-Ions am C-Atom eines CO-Liganden eingeleitet* wird. Jedenfalls lassen sich auch die Basenreaktionen zweikerniger Metallcarbonyle unter dieser Annahme interpretieren.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. W. Hieber danken wir für das stete Interesse an dieser Arbeit und die großzügige Unterstützung mit Institutsmitteln.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche werden unter absolutem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in gereinigter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

1. Carbonylsalze

Nähere Angaben über Reaktionsbedingungen und Mengenverhältnisse der Ausgangsmaterialien enthält Tab. 5.

Die Lösungen von *Carbonyl-Kation* und *Carbonylmetallat* in THF bzw. Aceton werden filtriert, auf die erforderliche Temperatur gebracht und vereinigt. Nach mehrstdg. Stehenlassen bei -20° wird vom ausgefallenen NaX bzw. KX ($X = Cl^\ominus$, $[AlCl_4]^\ominus$ und $1/2 [Zn_2Cl_6]^{2\ominus}$) abfiltriert und das Filtrat i. Wasserstrahlvak. auf ca. 5–10 ccm eingengt. Nach Zusatz von Äther fallen die *Carbonylsalze* aus. Beim Arbeiten im wäbr. System kristallisieren die Carbonylsalze sofort nach der Vereinigung der Lösungen beider Reaktionspartner. Zur Reinigung fällt man aus THF/Äther um und trocknet i. Hochvak. Ausb. 70–80% (bez. auf das Carbonyl-Kation).

Bei der Verwendung von Tetrachloroaluminaten und Hexachlorodizinkaten von Carbonyl-Kationen muß zusätzlich aus THF/Wasser umkristallisiert werden.

Die Umsetzung äquimolarer Mengen von $[Re(CO)_4(P(C_6H_5)_3)_2][AlCl_4]$ und $K[Co(CO)_3P(C_6H_5)_3]$ in Aceton bzw. THF in der bereits früher beschriebenen Weise³⁾ liefert infolge eines Ligandenaustausches stets $[Re(CO)_4(P(C_6H_5)_3)_2][Co(CO)_4]$, wie es auch durch direkte Vereinigung der Komponenten erhalten wird (Tab. 5).

Tab. 5. Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Carbonylsalzen mit Rhenium(I)-Kohlenoxidkomplexen

Carbonylsalz	Ausgangssubstanzen			Lösungsmittel	Temp.	
	[Kation] X [mMol]	MeI[Metallat] [mMol]	MeI			
$[Re(CO)_6][Co(CO)_4]$	1.0	$[AlCl_4]^\ominus$	1.1	Na^\oplus	H ₂ O	20°
$[Re(CO)_6][V(CO)_6]$	1.0	$[AlCl_4]^\ominus$	1.1	K^\oplus	H ₂ O	20°
$[Re(CO)_6][Fe(CO)_3NO]$	1.0	$[AlCl_4]^\ominus$	1.1	Na^\oplus	H ₂ O	20°
$[Re(CO)_4(P(C_6H_5)_3)_2][Co(CO)_4]$	0.7	$[AlCl_4]^\ominus$	0.8	Na^\oplus	THF	20°
$[Re(CO)_4(P(C_6H_5)_3)_2][V(CO)_6]$	0.8	$[AlCl_4]^\ominus$	0.9	K^\oplus	THF	20°
$[Re(CO)_4(P(C_6H_5)_3)_2][Fe(CO)_3NO]$	1.0	$[AlCl_4]^\ominus$	1.1	Na^\oplus	THF	20°
$[Re(CO)_4(P(C_6H_5)_3)_2][Mn(CO)_5]$	1.0	Cl^\ominus	1.0	Na^\oplus	THF	20°
$[Re(CO)_4(C_{12}H_8N_2)][Co(CO)_4]$	0.5	$[Zn_2Cl_6]^{2\ominus}$	1.1	Na^\oplus	Aceton	20°
$[Re(CO)_4(C_{12}H_8N_2)][Mn(CO)_5]$	0.8	Cl^\ominus a)	1.6	Na^\oplus	Aceton	-20°

a) Hydrochlorid.

In Tab. 6 sind Analysen, Farbe, Zersetzungspunkt und Leitfähigkeit der dargestellten Carbonylsalze aufgeführt.

2. Gemischte Metallcarbonyle

Rhenium-kobalt-enneacarbonyl: 0.5 g (1.0 mMol) $[Re(CO)_6][Co(CO)_4]$ werden in einem Sublimationsgefäß i. Hochvak. auf 60° erwärmt. Unter lebhafter CO-Entwicklung sublimieren orangefarbene Nadeln. Ausb. ca. 50%. Schmp. 66°, Zers.-P. 148°.

$ReCo(CO)_9$ (497.3) Ber. Co 11.85 C 21.74 Gef. Co 11.6 C 21.8

o-Phenanthrolin-rhenium-kobalt-heptacarbonyl, $(C_{12}H_8N_2)(CO)_3ReCo(CO)_4$: Ein Gemenge von 0.65 g (1.00 mMol) $[Re(CO)_4(C_{12}H_8N_2)][Co(CO)_4]$ und 0.19 g (ca. 1 mMol) $Na[Co(CO)_4]$ wird auf 90° erwärmt, wobei Farbumschlag von Orangegelb nach Rot auftritt. Man extrahiert anschließend mit Äther, zieht das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. ab und kristallisiert aus THF/Wasser und Äther/Petroläther um. Da die dunkelrote Verbindung

Tab. 6. Analysen und einige Eigenschaften der Carbonylsalze

Verbindung	Zers.-P.	$[\mu_a]$ [cm ² ·Ω ⁻¹ ·Mol ⁻¹]	Farbe	Summenformel (Mol.-Gew.)	V/Mn/Fe/Co	Analyse C	H
[Re(CO) ₆][Co(CO) ₄]	100°	105	orange	CoReC ₁₀ O ₁₀ (525.3)	Ber. 11.22 Gef. 11.3	22.86 22.9	
[Re(CO) ₆][V(CO) ₆]	150°	—	eigelb	ReVC ₁₂ O ₁₂ (573.3)	Ber. 8.89 Gef. 8.8	25.14 24.7	
[Re(CO) ₆][Fe(CO) ₃ NO]	97°	—	gelb	FeReC ₉ NO ₁₀ (524.2)	Ber. 10.65 Gef. 10.5	20.62 20.4	
[Re(CO) ₄ (P(C ₆ H ₅) ₃) ₂][Co(CO) ₄]	180°	—	hellgelb	ReCoC ₄₄ H ₃₀ P ₂ O ₈ (993.5)	Ber. 5.93 Gef. 5.7	53.20 53.2	3.04 2.72
[Re(CO) ₄ (P(C ₆ H ₅) ₃) ₂][V(CO) ₆]	188°	103	hellgelb	ReVC ₄₆ H ₃₀ O ₁₀ P ₂ (1041.5)	Ber. 4.89 Gef. 4.7	53.05 52.5	2.90 3.42
[Re(CO) ₄ (P(C ₆ H ₅) ₃) ₂][Fe(CO) ₃ NO]	150°	—	hellgelb	FeReC ₄₃ H ₃₀ NO ₈ P ₂ (992.4)	Ber. 5.63 Gef. 5.5	52.04 51.4	3.05 3.04
[Re(CO) ₄ (P(C ₆ H ₅) ₃) ₂][Mn(CO) ₅]	150°	—	hellgelb	MnReC ₄₅ H ₃₀ O ₉ P ₂ (1017.4)	Ber. 5.40 Gef. 5.3	53.12 52.4	2.97 3.30
[Re(CO) ₄ (C ₁₂ H ₈ N ₂)][Co(CO) ₄]	146°	120	ocker	CoReC ₂₀ H ₈ N ₂ O ₈ (649.2)	Ber. 9.08 Gef. 9.0	37.00 37.4	1.24 1.57
[Re(CO) ₄ (C ₁₂ H ₈ N ₂)][Mn(CO) ₅]	110°	—	violett	MnReC ₂₁ H ₈ N ₂ O ₉ (673.2)	Ber. 8.16 Gef. 8.2	37.47 37.1	1.20 1.39

a) Leitfähigkeit in Aceton bei 20° und 3000 Hz.

äußerst lichtempfindlich ist, muß unter weitgehendem Lichtausschluß gearbeitet werden. Rohausb. ca. 50%. Zers.-P. bei 143°.

$\text{ReCoC}_{19}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_7$ (621.2) Ber. Co 9.49 C 36.73 H 1.30 N 4.51

Gef. Co 9.32 C 36.3 H 1.39 N 4.71

Mangan-rhenium-decacarbonyl: Die filtrierten THF-Lösungen von 0.40 g (0.94 mMol) *Hexacarbonylrhenium(I)-chlorid-hydrochlorid* und 0.41 g (1.88 mMol) *Natrium-pentacarbonylmanganat(-I)* werden bei -80° vereinigt. Man filtriert das ausgefallene NaCl ab (G 4) und entfernt das Lösungsmittel bei möglichst tiefer Temperatur i. Wasserstrahlvak. Der Rückstand wird i. Hochvak. bei 40–60° sublimiert. Man erhält hellgelbe Kristalle, die bei 156° schmelzen und sich bei 246° zersetzen. Ausb. ca. 50%.

$\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ (521.3) Ber. Mn 10.54 C 23.04 Gef. Mn 10.6 C 23.5

o-Phenanthrolin-mangan-rhenium-octacarbonyl, $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{CO})_3\text{ReMn}(\text{CO})_5$: 1.13 g (0.83 mMol) [$\text{Re}(\text{CO})_4(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$]²²⁾ werden in wenig THF gelöst und mit der filtrierten THF-Lösung von 0.40 g (1.84 mMol) $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ versetzt, wobei die Farbe des Reaktionsgemisches sofort nach Tiefrot umschlägt. Man bringt i. Wasserstrahlvak. zur Trockne und extrahiert den Rückstand unter Lichtausschluß auf einer Fritte (G 4) mit Benzol. Der Auszug wird etwas eingeeengt und mit reichlich Petroläther versetzt. Dabei fallen dunkelrote Kristalle an, die gründlich mit Wasser gewaschen und aus Äther/Petroläther umkristallisiert werden. Ausb. ca. 80%. Zers.-P. 223°.

$\text{ReMnC}_{20}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8$ (645.2) Ber. Mn 8.52 C 37.23 H 1.25 N 4.34

Gef. Mn 8.70 C 36.8 H 1.57 N 4.44

3. Carboäthoxopentacarbonylrhenium, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

Aus 1.00 g (0.15 mMol) *Rheniumcarbonyl* in 30 ccm THF stellt man mit ca. 1-proz. *Natrium-amalgam* eine Lösung von *Natrium-pentacarbonylrhenat(-I)*²³⁾ her. Man trennt von der Hg-Phase ab, filtriert (G 4), engt auf ca. 1 ccm ein und versetzt anschließend mit 3 ccm trockenem *Chlorameisensäure-äthylester*, wobei sich das Gemisch erwärmt. Nach Abziehen von überschüss. Ester und dem restlichen Lösungsmittel wird der Rückstand i. Hochvak. bei 80–90° sublimiert. Durch erneutes Behandeln des Sublimationsrückstandes mit Chlorameisensäure-äthylester und wiederholte Sublimation läßt sich die Ausbeute an Carboäthoxoverbindung verdoppeln. Roh-Ausb. insgesamt 40%. Durch mehrfache Sublimation i. Hochvak. bei 60–70° erhält man schließlich *Carboäthoxopentacarbonylrhenium*, frei von Rheniumcarbonyl. Farblose Kristalle, die bei 69° schmelzen.

$\text{ReC}_8\text{H}_5\text{O}_7$ (399.4) Ber. C 24.06 H 1.26 Gef. C 23.0 H 1.11

IR⁸⁾ (in Benzol, kompensiert): $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ (2144 ssw), 2072 m, 2028 sst, 2011 sst, 1972 Sch; $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1635/cm m.

4. Hexacarbonylrhenium(I)-chlorid-hydrochlorid

0.30 g (0.75 mMol) *Carboäthoxopentacarbonylrhenium* werden in 20 ccm Benzol gelöst. Beim Einleiten von trockenem *Chlorwasserstoff* fällt sofort das farblose, feinkristalline Salz aus. Es wird sorgfältig mit Benzol und Äther gewaschen und kurz i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 44%.

Aus den Salzen $[\text{Me}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ (Me = Mn, Re) läßt sich der Chlorwasserstoff nicht entfernen, da sich bei der dazu notwendigen Temperatur (>80°) diese Carbonyl-Kationen bereits zersetzen.

$[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ (426.2) Ber. C 16.91 H 0.24 Cl 16.64 Gef. C 17.0 H 0.51 Cl 16.3

IR⁸⁾ (KBr): $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ 2073 sst, (2113/cm Sch).

²²⁾ Th. Kruck und M. Höfler, Chem. Ber. 96, 3035 (1963).

²³⁾ W. Hieber, G. Braun und W. Beck, Chem. Ber. 93, 901 (1960).