

Walter Hieber und Volker Frey

Über kationische Kohlenoxidkomplexe, VIII¹⁾

Über heterogene kationische Kohlenoxidkomplexe von Rhodium(I) und Iridium(I)¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 25. Februar 1966)



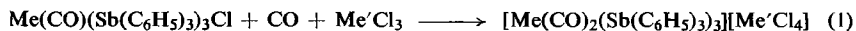
Durch Umsetzung substituierter Rhodium- und Iridiumcarbonylhalogenide mit CO unter Normaldruck bei Anwesenheit von Halogenacceptoren in Benzol erhält man kationische Kohlenoxidkomplexe des Typs $[\text{Me}(\text{CO})_2\text{L}_3]^+$ und $[\text{Me}(\text{CO})_2\text{L}'_2]^+$ ($\text{Me} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{L} = \text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; $\text{L}' = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$). Die 5-fach koordinierten Stibin-haltigen Carbonyl-Kationen bilden mit Kaliumalkoholaten Carboalkoxocarbonyle, $\text{RO}_2\text{CMe}(\text{CO})\text{L}_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$), die bei der Spaltung mit Chlorwasserstoff in Hydridokomplexe, $\text{HMe}(\text{CO})\text{L}_2\text{Cl}_2$, übergehen. Die IR-Spektren werden hinsichtlich der Struktur der Verbindungen diskutiert.



Neben dem bereits früher²⁾ bei der Reaktion von Dikobaltoctacarbonyl mit Triphenylphosphin isolierten bis-phosphinsubstituierten Co(I)-Kation, $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2]^+$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), wurden in letzter Zeit³⁾ weitere heterogene kationische Kohlenoxidkomplexe des Kobalts bekannt. Bildungsweisen und Verhalten analoger Verbindungen der Homologen Rhodium(I) und Iridium(I) werden im folgenden untersucht.

1. Reaktionen mit 5-fach koordinierten Stibinkomplexen

Bei der Umsetzung der stibinsubstituierten Rhodium-⁴⁾ und Iridiumcarbonylhalogenide⁵⁾, $\text{Me}(\text{CO})(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3\text{Cl}$, mit Halogenacceptoren und CO in Benzol unter Normaldruck erhält man die *pentakoordinierten Carbonyl-Kationen* gemäß (1) ($\text{Me} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{Me}' = \text{Al}, \text{Fe}$):



Die hellgelben, luftempfindlichen Verbindungen lösen sich entsprechend ihrer ionogenen Struktur, die durch Leitfähigkeitsmessungen in Tetrahydrofuran (THF)

¹⁾ VII. Mittel.: *Th. Kruck, M. Höfler und M. Noack*, Chem. Ber. **99**, 1153 (1966); zugleich 154. Mittel. über Metallcarbonyle. — 153. Mittel.: *W. Hieber und V. Frey*, Chem. Ber. **99**, 2607 (1966), vorstehend.

²⁾ *W. Hieber und W. Freyer*, Chem. Ber. **91**, 1230 (1958).

³⁾ *W. Hieber und H. Duchatsch*, Chem. Ber. **98**, 1744, 2530 (1965).

⁴⁾ *W. Hieber, H. Heusinger und O. Vohler*, Chem. Ber. **90**, 2425 (1957). Das Reaktionsprodukt aus der Umsetzung $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ und Triphenylstibin muß im Gegensatz zur früheren Angabe als $\text{Rh}(\text{CO})(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3\text{Cl}$, d.h. mit 1 (anstatt mit 2) Mol CO/Rh, formuliert werden.

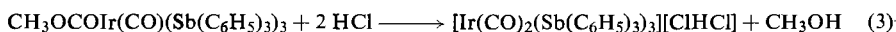
⁵⁾ *W. Hieber und V. Frey*, l. c. ¹⁾.

bestätigt wird, ohne Zersetzung gut in polaren Mitteln wie Methanol, Aceton und THF. Mit großvolumigen Anionen, wie Reineckeat bzw. Hexafluorophosphat, können sie im methanolisch-wäßrigen System umgefällt werden; diese Salze sind sehr beständig gegenüber Luftsauerstoff.

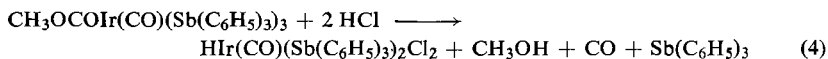
Auf Zusatz von Kalilauge kristallisieren aus einer methanolischen Lösung von $[\text{Me}(\text{CO})_2(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3][\text{AlCl}_4]$ (oder mit PF_6) gelbe Carbonylverbindungen, deren Löslichkeit in unpolaren Solvenzien für nichtsalzartig gebaute Neutralkomplexe spricht. Das IR-Spektrum zeigt neben den CO-Valenzschwingungsbanden eine Carbonylbande bei 6.2μ , die sich der Gruppierung $\begin{matrix} \text{Me} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{CO} \end{matrix}$ zuordnen läßt. Es

wurde somit ein CO-Ligand der heterogenen Carbonyl-Kationen vom Anion CH_3O^- $[\text{Me}(\text{CO})_2(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3]^+ + \text{CH}_3\text{O}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{CMe}(\text{CO})(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$ (2) gemäß (2) in die CO_2CH_3 -Gruppe der *Carbomethoxoverbindung* umgewandelt, wie es bei entsprechenden Umsetzungen von Mangan⁶⁾, Rhenium⁶⁾ und Kobalt³⁾ beobachtet wurde. Mit äthanolischer Kalilauge erhält man die analog gebauten *Carboäthoxoverbindungen*.

Carbomethoxo-tris(triphenylstibin)-carbonyliridium reagiert bei -60° mit Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung unter Abspaltung von Methanol zu *Tris(triphenylstibin)-dicarbonyliridium(I)-hydrogendichlorid* gemäß (3):



Die blaßgelben Kristalle konnten jedoch nicht analysenrein erhalten, sondern nur durch ihr IR-Spektrum identifiziert werden. Bei Raumtemperatur tritt schnell Zersetzung unter CO-Abgabe ein. Bei Raumtemperatur führt die Spaltung des Carboalkoxokomplexes mit Chlorwasserstoff hingegen zu einem *Hydridokomplex* mit hexakoordiniertem Zentralmetall (4):



Da sich dieses *Hydrido-dichloro-bis(triphenylstibin)-carbonyliridium(III)* auch bei der Einwirkung von HCl auf $\text{Ir}(\text{CO})(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3\text{Cl}$ (bei Raumtemperatur) bildet, ist letzteres auch als Zwischenstufe bei dessen Bildungsweise (gem. 4) anzunehmen. Die luftstabile, kristalline Substanz, die als unpolare Verbindung in THF bzw. Aceton keine Leitfähigkeit zeigt, fügt sich in ihren Eigenschaften in folgende Reihe ein:

$\text{H}r\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ ⁷⁾	$\text{H}r\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ ⁷⁾	$\text{H}r\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$
Schmp. $315-320^\circ$, farblos	Schmp. $249-252^\circ$, hellgelb	Schmp. $163-165^\circ$, gelb

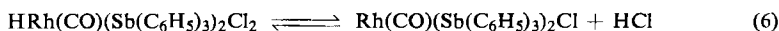
Die Spaltung von Carbomethoxo-tris(triphenylstibin)-carbonylrhodium, $\text{CH}_3\text{OCORh}(\text{CO})(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$, mit Chlorwasserstoff bei -50° führt nicht zum Chlorid des kationischen Kohlenoxidkomplexes, sondern direkt zu *Chloro-tris(triphenylstibin)-carbonylrhodium(I)*, das bei Raumtemperatur nach Gl. (5) weiterreagiert:



⁶⁾ Th. Kruck und M. Noack, Chem. Ber. **97**, 1693 (1964).

⁷⁾ L. Vaska und J. W. DiLuzio, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2784 (1961).

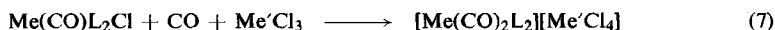
Dieses hellgelbe *Hyrido-dichloro-bis(triphenylstibin)-carbonylrhodium(III)* ist nur in HCl-Atmosphäre beständig. Beim Lösen bildet sich ein Gleichgewicht (6) aus, dessen Lage vom Partialdruck des Chlorwasserstoffs abhängt:



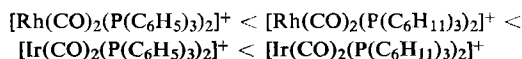
Beim Abziehen des Lösungsmittels kann man das von *Vallarino*⁸⁾ beschriebene *Chloro-bis(triphenylstibin)-carbonylrhodium(I)* isolieren. Auch die Anlagerung von Chlorwasserstoff an $\text{Rh}(\text{CO})(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}$, *Chloro-bis(triphenylarsin)-carbonylrhodium(I)*, führt zu einem Gleichgewicht, während die 4-fach koordinierten Iridiumcarbonylhalogenide⁷⁾ quantitativ in die entsprechenden Hydridokomplexe übergehen.

2. Reaktionen mit 4-fach koordinierten Phosphinkomplexen

Phosphinsubstituierte Rhodium-4,⁸⁾ und Iridiumcarbonylhalogenide⁵⁾ reagieren bei druckloser Umsetzung mit Halogenacceptoren und CO in Benzol gemäß (7) unter Bildung gelber bis farbloser, 4-fach koordinierter Carbonyl-Kationen ($\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$):



Ein der entsprechenden Co-Verbindung analoges Kation $[\text{Me}(\text{CO})_3\text{L}_2]^+{}^{2,3)}$ kann auch bei der Umsetzung unter CO-Druck im Autoklaven nicht erhalten werden. Die niedrige Koordinationszahl bewirkt eine geringe Stabilität der Komplexe. Zwar steigt mit wachsender Basizität des Komplexliganden und der Ordnungszahl des Zentralatoms⁹⁾ die Beständigkeit in der Reihe:



$[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]^+$ ist nur in CO-Atmosphäre beständig, $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_2]^+$ dagegen relativ luftstabil, doch zersetzen sich die Verbindungen stets beim Lösen unter Abgabe von 1 Mol CO/Metallatom und Rückbildung der entsprechenden Carbonylhalogenide.

3. IR-Spektren und Struktur der Verbindungen

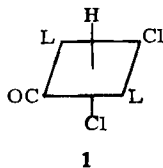
Bei den kationischen Kohlenoxidkomplexen $[\text{Me}(\text{CO})_2\text{L}_3]^+$ und $[\text{Me}(\text{CO})_2\text{L}'_2]^+$ ($\text{Me} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{L} = \text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; $\text{L}' = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$) sind Metall-CO-Rückgabebindungen im geringeren Maße möglich als bei den Carbonylhalogeniden; dementsprechend werden die CO-Schwingungen bei höheren Wellenzahlen festgestellt.

Bei den stibinsubstituierten Carbonyl-Kationen vom Typ $[\text{Me}(\text{CO})_2\text{L}_3]^+$ kann aus dem IR-Spektrum eindeutig auf *trigonal-bipyramidale Struktur mit den Liganden L in der Ebene* geschlossen werden. In Übereinstimmung mit der D_{3h} -Symmetrie tritt nur eine CO-Valenzschwingung der Rasse A_2'' auf. Diese Schwingung ist in den Spektren der festen Verbindungen teilweise aufgespalten. Auch die IR-Spektren der kationischen Kohlenoxidkomplexe vom Typ $[\text{Me}(\text{CO})_2\text{L}'_2]^+$ zeigen entsprechend ihrer planaren Struktur (D_{2h}) nur eine CO-Valenzschwingung der Rasse B_{1u} , wodurch die *trans-Stellung der CO- und Phosphinliganden* bestätigt wird.

⁸⁾ L. M. Vallarino, J. chem. Soc. [London] 1957, 2287.

⁹⁾ Th. Kruck und M. Höfler, Chem. Ber. 96, 3035 (1963).

Die Anlagerung von Chlorwasserstoff an die 4-fach koordinierten Rhodium- und Iridiumcarbonylhalogenide macht auch für die bei der Spaltung der Carboalkoxokomplexe mit HCl entstehenden Hydridocarbonylkomplexe eine *oktaedrische Struktur* mit *trans*-ständigen Stibinliganden und *cis*-ständigen Halogenliganden wahrscheinlich (1). Dipolmessungen und magnetische Protonenresonanz-Daten bei $\text{HIr}(\text{CO})(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{Cl}_2$ ¹⁰⁾ sowie die Lage der $\nu(\text{Ir}-\text{H})$ -Schwingung bestätigen diese Annahme. Zur eindeutigen Zuordnung der Me—H-Valenzschwingung wurden auch die deuterierten Verbindungen vermessen; diese zeigen die zu erwartende Verschiebung der $\nu(\text{Me}-\text{D})$ -Banden ($\rho =$ ungefähr 1.38) (Tabb. 1, 2).



Tab. 1. Infrarot-Absorptionsfrequenzen von Hydridocarbonylkomplexen¹¹⁾

Substanz	$\nu-\text{C}\equiv\text{O}$ (cm^{-1})	$\nu-\text{Me}-\text{H}$ (cm^{-1})	$\nu-\text{Me}-\text{D}$ (cm^{-1})	$\rho \left(\frac{\nu-\text{Me}-\text{H}}{\nu-\text{Me}-\text{D}} \right)$
$\text{HIr}(\text{CO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}_2$	2030 ⁷⁾ *)	2245 ⁷⁾		
$\text{HIr}(\text{CO})(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}_2$	2024 ⁷⁾	2200 ⁷⁾	1594	1.38
$\text{HIr}(\text{CO})(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}_2$	2016	2157 (NaCl-Optik)	1552	1.39
$\text{HRh}(\text{CO})(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}_2$	2067	2087	1501	1.39
$\text{HRh}(\text{CO})(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}_2$	2062	2035		

*) Fest in KBr.

Tab. 2. Infrarot-Absorptionsfrequenzen kationischer CO-Komplexe und von Carboalkoxocarbonylen von Rhodium und Iridium

Substanz	$\nu-\text{C}\equiv\text{O}$ (cm^{-1})	$\nu>\text{C}=\bar{\text{O}}$ (cm^{-1})	Zustand
$[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3][\text{AlCl}_4]$	2009 ss*)		fest in KBr (NaCl-Optik)
	2016 ss		Lösg. in THF
$[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3][\text{AlCl}_4]$	2010 ss		fest in KBr
	2013 ss		Lösg. in THF
$[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3][\text{ClHCl}]$	2012 ss		fest in KBr
	2015 ss		Lösg. in THF
$[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{AlCl}_4]$	2017 ss		fest in Nujol
$[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_2][\text{AlCl}_4]$	1997 ss		fest in Nujol
$[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{AlCl}_4]$	2025 ss		fest in Nujol
$[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_2][\text{AlCl}_4]$	1994 ss		fest in Nujol
$\text{CH}_3\text{O}_2\text{CRh}(\text{CO})(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$	1981 ss	1621 s	Lösg. in THF
$\text{CH}_3\text{O}_2\text{ClIr}(\text{CO})(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$	1973 ss	1612 s	Lösg. in THF
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{ClIr}(\text{CO})(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$	1971 ss	1608 s	Lösg. in THF

*) Intensitäten: ss = sehr stark, s = stark.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Stiftung Volkswagenwerk-Stipendium danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

¹⁰⁾ J. Chatt, N. P. Johnson und B. L. Shaw, J. chem. Soc. [London] 1964, 1625.

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

Beschreibung der Versuche

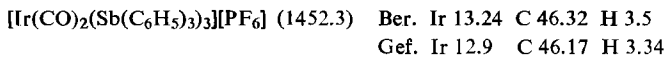
Die Versuche wurden wie üblich unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Tris(triphenylstibin)-dicarbonyliridium(1)-hexafluorophosphat: Man überschichtet ein Gemenge aus 2.63 g (2 mMol) $\text{ClIr}(\text{CO})(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$ und 0.90 g (ca. 6.75 mMol) sublimiertem AlCl_3 mit 60 ccm Benzol und leitet in die entstehende rote Lösung sofort trockenes Kohlenoxid ein. Die Farbe hellt sich auf, und aus der nunmehr gelben Lösung scheidet sich ein braungelbes Öl ab. Es wird so lange CO eingeleitet, bis die Lösung auf ca. 25 ccm eingengt ist. Auf Zusatz von Äther kristallisieren hellgelbe Blättchen, die gut mit Äther gewaschen werden. Aus THF/Äther erhält man die sehr luftempfindliche Verbindung analysenrein.



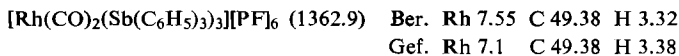
Mit FeCl_3 anstelle von AlCl_3 erhält man analog den gelben kationischen Kohlenoxidkomplex mit $[\text{FeCl}_4]^-$ als Anion.

1 mMol $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3][\text{AlCl}_4]$ bzw. $-\text{[FeCl}_4\text{]}$ werden in 60 ccm Methanol gelöst und mit einer auf 0° gekühlten Lösung von 2 mMol NaPF_6 in 150 ccm Methanol vereinigt. 20 ccm Wasser werden zugesetzt, die Lösung i. Vak. auf 30 ccm eingengt und filtriert. Aus THF/Äther hellgelbe, luftstabile Kristalle (Zers. 174°).



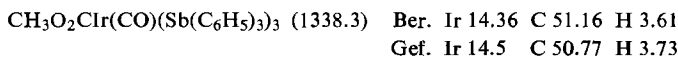
Leitfähigkeit in THF (20°): $V = 1450 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$; $\mu = 140 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$.

Tris(triphenylstibin)-dicarbonylrhodium(1)-hexafluorophosphat wird wie vorstehend aus $\text{ClRh}(\text{CO})(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$, AlCl_3 bzw. FeCl_3 und CO sowie anschließend mit NaPF_6 dargestellt. Die in gelben Nadeln anfallende Substanz ist bis 159° beständig.

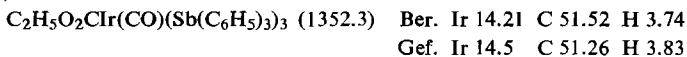


Leitfähigkeit in THF (20°): $V = 2232 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$; $\mu = 115 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$.

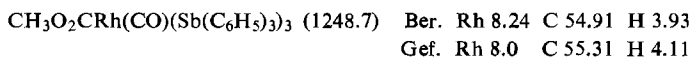
Carbomethoxy-tris(triphenylstibin)-carbonyliridium: 1.46 g $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3][\text{AlCl}_4]$ bzw. $-\text{[PF}_6\text{]}$ (ca. 1 mMol) werden in 40 ccm Methanol gelöst und mit einer methanol. Lösung von 0.28 g (5 mMol) KOH vereinigt. Alsbald kristallisiert das gelbe Carbomethoxocarbonyl. Man filtriert und wäscht auf der Fritte mit Methanol und wenig Äther. Aus Benzol/Petroläther gelbe Kristalle, die sich bei 156° zersetzen.



Carboäthoxy-tris(triphenylstibin)-carbonyliridium: 0.73 g $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3][\text{AlCl}_4]$ (0.5 mMol) werden in 30 ccm Äthanol gelöst und mit einer äthanol. Lösung von 0.14 g (2.5 mMol) KOH versetzt. Das kristallisierende Reaktionsprodukt wird mit Äthanol und Äther gewaschen und aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Gelbe, verwachsene Nadeln (Zers. 148°).



Carbomethoxy-tris(triphenylstibin)-carbonylrhodium wird wie die vorhergehende Verbindung bei der Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3][\text{AlCl}_4]$ mit methanol. Kalilauge erhalten. Die gelbbraunen Kristalle zersetzen sich bei 144°.



Tris(triphenylstibin)-dicarbonyliridium(I)-hydrogendichlorid konnte nach Behandlung von 0.67 g (ca. 0.5 mMol) $CH_3O_2C Ir(CO)(Sb(C_6H_5)_3)_3$ in Äther mit trockenem HCl bei -60° nur IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Auch beim Abziehen des Äthers bei -40° treten Zersetzungsprodukte auf.

Hydrido-dichloro-bis(triphenylstibin)-carbonyliridium(III): In die Lösung von 1.33 g $CH_3O_2C Ir(CO)(Sb(C_6H_5)_3)_3$ oder 1.31 g $Cl Ir(CO)(Sb(C_6H_5)_3)_3$ (1 mMol) in 50 ccm Benzol wird trockener *Chlorwasserstoff* eingeleitet. Nach Eindunsten auf 20 ccm setzt man Petroläther zu und filtriert. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther (HCl-gesättigt) werden hellgelbe Kristalle erhalten, die sich bei 163° zersetzen.

$HIr(CO)(Sb(C_6H_5)_3)_2Cl_2$ (998.2) Ber. Ir 19.16 C 44.56 H 3.12

Gef. Ir 19.3 C 44.28 H 3.22

Hydrido-dichloro-bis(triphenylstibin)-carbonylrhodium(III) konnte nach Behandlung einer benzol. Lösung von $CH_3O_2C Rh(CO)(Sb(C_6H_5)_3)_3$ oder $Cl Rh(CO)(Sb(C_6H_5)_3)_3$ mit *Chlorwasserstoff* nur IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Auch beim Umkristallisieren aus HCl-gesättigtem Benzol/Petroläther ist $Cl Rh(CO)(Sb(C_6H_5)_3)_2$ festzustellen; es handelt sich um ein Gleichgewicht zwischen den beiden Verbindungen.

Deutero-dichloro-bis(triphenylstibin)-carbonyliridium(III): Zu einer Lösung von 0.31 g (0.25 mMol) $Cl Ir(CO)(Sb(C_6H_5)_3)_3$ in 30 ccm Benzol werden 30 ccm 10-proz. DCl in D_2O getropft. Es wird 10 Min. gut gerührt und nach Trennung der Phasen dekantiert, schließlich mit Petroläther gefällt. Nach Wiederholung der Spaltung kann $D Ir(CO)(Sb(C_6H_5)_3)_2Cl_2$ in ca. 90-proz. Ausb. isoliert werden. Es wird IR-spektroskopisch identifiziert.

$D Ir(CO)(As(C_6H_5)_3)_2Cl_2$, $DRh(CO)(As(C_6H_5)_3)_2Cl_2$ und $DRh(CO)(Sb(C_6H_5)_3)_2Cl_2$ werden, ausgehend von den entsprechenden Carbonylhalogeniden, analog dargestellt.

Darstellung der Verbindungen des Typs $[Me(CO)_2L_2][AlCl_4]$ (Tab. 3): Ein Gemenge aus dem entsprechenden *Carbonylhalogenid* und sublimiertem $AlCl_3$ (Molverhältnis 1:5) wird mit Benzol überschichtet und trockenes *Kohlenoxid* eingeleitet. Unter Farbaufhellung scheidet sich ein Öl ab, das unter weiterer CO-Einleitung durch Zusatz von Äther zur Kristallisation gebracht wird. Es wird filtriert, gut mit Äther gewaschen und im CO- bzw. N_2 -Strom getrocknet. Die Verbindungen haben keine definierte Zersetzungstemperatur, sondern geben beim Erhitzen langsam CO ab.

Tab. 3. Dargestellte Verbindungen des Typs $[Me(CO)_2L_2][AlCl_4]$

Verbindung* (Mol.-Gew.)	Farbe	Analyse			
		Me	C	H	Cl
$[Rh(CO)_2L_2][AlCl_4]**$ (851.8)	gelb	Ber. 12.03 Gef. 12.4	—	—	16.27 16.4
$[Rh(CO)_2L'_2][AlCl_4]$ (888.4)	gelb	Ber. 11.58 Gef. 11.8	51.36 51.09	7.24 7.57	— —
$[Ir(CO)_2L_2][AlCl_4]$ (941.1)	farblos	Ber. 20.42 Gef. 20.7	48.46 48.18	3.28 3.52	— —
$[Ir(CO)_2L'_2][AlCl_4]$ (977.8)	farblos	Ber. 19.64 Gef. 20.0	46.62 46.44	6.81 6.84	— —

* L = $P(C_6H_5)_3$; L' = $P(C_6H_{11})_3$.

** Verwendung von CO als Schutzgas bei der Darstellung.