

Walter Hieber, Volker Frey und Peter John

Über kationische Kohlenoxidkomplexe, IX¹⁾

Über kationische Kohlenoxidkomplexe von Eisen, Ruthenium und Osmium

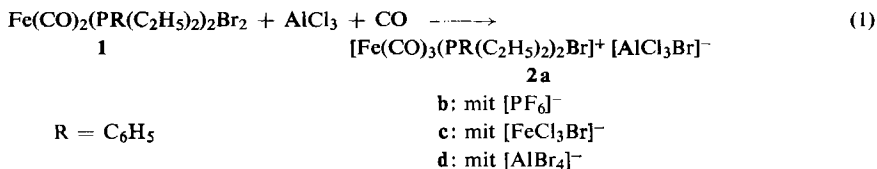
Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 13. Januar 1967)

Durch Umsetzung phosphinsubstituierter Carbonylhalogenide des Eisens, Rutheniums und Osmiums mit Halogenacceptoren wie AlCl_3 , AlBr_3 oder FeCl_3 wurden in Benzolsuspension unter CO-Normaldruck eine Reihe heterogener Kohlenoxidkomplexe mit dem Kation $[\text{Me}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2\text{X}]^+$ ($\text{Me} = \text{Fe, Ru, Os}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{11}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, J}$) dargestellt. Ihre Stabilität nimmt mit wachsender Basizität der Phosphinliganden und steigender Ordnungszahl des Zentralmetalls zu. Die Carbonylkationen des Osmiums bilden, zum Unterschied von denen des Eisens und Rutheniums, mit Kaliumalkoholaten stabile, unpolare Carboalkoxocarbonyle $\text{Os}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2\text{ClCO}_2\text{Alk}$ ($\text{Alk} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$), die von Halogenwasserstoff zu einfachen Halogeniden der entsprechenden kationischen Komplexe gespalten werden. Die Umsetzung der substituierten Osmiumcarbonylhalogenide $\text{Os}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2$ mit AlCl_3 unter CO-Druck bei höherer Temperatur führt zu instabilen Kationen $[\text{Os}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2]^{2+}$, die sich alsbald in die einfach positiven Kationen des obigen Typs zersetzen.

I. Heterogene kationische Kohlenoxidkomplexe des Eisens

Im Anschluß an die Arbeiten über kationische Kohlenoxidkomplexe von Rhodium und Iridium¹⁾ wurden Bildung und Reaktionsweisen phosphinsubstituierter Carbonylkationen von Eisen, Ruthenium und Osmium untersucht²⁾.

Während $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ mit AlBr_3 selbst *unter CO-Druck* und bei erhöhter Temperatur nur eine violette, instabile *Additionsverbindung* liefert³⁾, setzt sich das bis(phenyl-diäthylphosphin)-substituierte Derivat **1** mit AlCl_3 und Kohlenoxid *unter Normaldruck* in Benzol um, gemäß:



Die Substanz **2a** ist beständig und läßt sich zum Unterschied von dem im folgenden beschriebenen Triphenylphosphinkomplex aus organischen Mitteln umkristallisieren.

1) VIII. Mitteil.: *W. Hieber* und *V. Frey*, Chem. Ber. **99**, 2614 (1966); zugleich 156. Mitteil. über Metallcarbonyle. 155. Mitteil.: *W. Hieber* und *R. Kummer*, Chem. Ber. **100**, 148 (1967).

2) *W. Hieber* und *V. Frey*, Z. Naturforsch. **21 b**, 704 (1966).

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

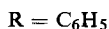
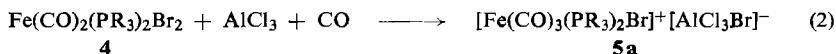
Ihre ionogene Struktur ergibt sich aus der Leitfähigkeit in Aceton und der Fällbarkeit mit komplexen Anionen, z. B. als Hexafluorophosphat **2b**. Auch FeCl_3 und AlBr_3 können als Halogenacceptoren verwendet werden, wobei die Stabilität in dieser Reihenfolge abnimmt (**2c, d**).

Die Umsetzung von **1** mit AlCl_3 unter CO -Druck bei 80° führt zu einem Rohprodukt, dessen IR-Spektrum nur bei ca. $2090/\text{cm}$ eine scharfe ν_{CO} -Schwingung enthält, die gegenüber den beiden Banden des Carbonylhalogenids ($\nu_{\text{CO}} = 2023$ und $1973/\text{cm}$) um ca. $100/\text{cm}$ nach kurzen Wellen verschoben ist. Dieser Befund weist auf die Bildung eines Tetracarbonyl-Kations



mit den Phosphinliganden in *trans*-Stellung hin. Es gelang jedoch nicht, die Substanz analysenrein zu erhalten, da sie sich bereits beim Waschen mit Äther unter CO -Abgabe zersetzt. Die gegenüber dem einfach positiven Kation in **2** viel geringere Beständigkeit läßt darauf schließen, daß das homogen gebaute Hexacarbonyleisen(II)-Kation⁴⁾, $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$, unter normalen Bedingungen nicht existiert. Aus der Lage der ν_{CO} -Schwingungen bei den Kationen von **2** ($\nu_{\text{CO}} = 2114, 2064, 2030/\text{cm}$) und **3** ($\nu_{\text{CO}} = \text{ca. } 2090/\text{cm}$) läßt sich für das homogene Kation eine Bandenlage von ν_{CO} ca. $2140/\text{cm}$ extrapolieren. Die bei der Reaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Pyridin⁵⁾ beobachtete CO -Schwingung bei $2016/\text{cm}$ kann daher nicht einem intermediär entstehenden $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$ -Kation zugeordnet werden.

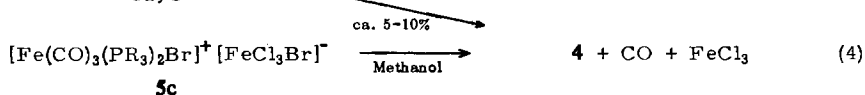
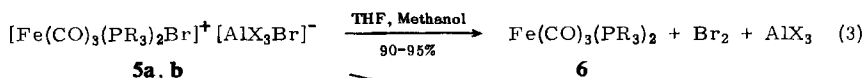
Bei der Umsetzung von *Dibromo-bis(triphenylphosphin)-dicarbonyleisen(II)*⁶⁾ (**4**) mit CO und AlCl_3 in Benzol unter Normaldruck entsteht die gelbbraune Verbindung **5a**:



b: mit $[\text{AlBr}_4]^-$

c: mit $[\text{FeCl}_3\text{Br}]^-$

Als Halogenacceptoren können auch hierbei AlBr_3 und FeCl_3 verwendet werden. Diese Verbindungen (**5a–c**) sind infolge der geringeren Basizität des Phosphinliganden (pK_a für $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$: 2.73; für $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$: 6.75⁷⁾) sehr instabil. Schon beim Ausfällen mit Äther aus der benzolischen Lösung tritt teilweise Zersetzung ein; vollständig wird dieselbe beim Lösen der Verbindungen in Tetrahydrofuran (THF), Methanol oder Methylenchlorid, wobei Zersetzungsart und -geschwindigkeit vom Lösungsmittel und dem jeweiligen Anion abhängen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$):



4) W. Hieber und Th. Kruck, *Angew. Chem.* **73**, 580 (1961).

5) H. W. Sternberg, R. A. Friedel, S. L. Shufler und I. Wender, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 3621 (1956).

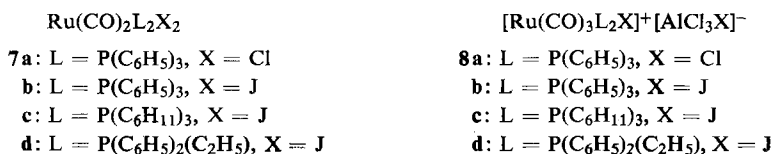
6) W. Hieber und A. Thalhofer, *Angew. Chem.* **68**, 679 (1956).

7) A. Henderson jr. und C. A. Streuli, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5791 (1960).

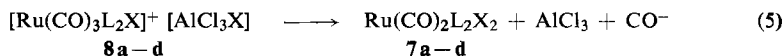
Während **5c** noch aus THF/Äther umkristallisiert werden kann, scheidet sich aus einer methanolischen Lösung das nichtionogene Carbonylhalogenid **4** aus. Werden dagegen **5a** und **b** mit den Anionen $[\text{AlCl}_3\text{Br}]^-$ oder $[\text{AlBr}_4]^-$ in Methanol, THF oder CH_2Cl_2 gelöst, so tritt unter sofortiger Rotfärbung des Lösungsmittels (Br_2 !) Zersetzung unter Bildung von **6**⁸⁾ ein. **6** reagiert mit einem Überschuß von Brom unter Abspaltung von Triphenylphosphin und Bildung des monosubstituierten Eisencarbonylhalogenids $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PR}_3\text{Br}_2$ ⁹⁾. Wird dieses mit CO und AlCl_3 in Benzol umgesetzt, so kann aus der entstehenden, tiefroten Lösung kein Salz mit dem Kation $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)\text{Br}]^+$ isoliert werden, vielmehr bildet sich unter teilweiser Zersetzung **5a** zurück.

II. Phosphinsubstituierte Carbonylkationen des Rutheniums

Die zweifach phosphinsubstituierten Derivate von Rutheniumcarbonylhalogeniden^{10,11)}, nämlich das Chlorid **7a** und die Jodide **7b–d** bilden bei Umsetzung mit CO und AlCl_3 bei Normaldruck blaßgelbe, einfach positiv geladene Carbonylkationen vom Typ $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{X}]^+ [\text{AlCl}_3\text{X}]^-$ (**8a–d**).



8b und **8c** wurden auch mit dem Anion PF_6^- isoliert; die thermische Stabilität und große Luftbeständigkeit dieser Salze zeigen die Zunahme der Bildungstendenz kationischer CO-Komplexe mit wachsender Ordnungszahl des Zentralmetalls. Allerdings tritt auch hier beim Lösen der Verbindungen mit dem Anion AlCl_3X^- in THF oder Methanol langsame Zersetzung unter *nucleophiler Substitution* von Kohlenoxid und Rückbildung des entsprechenden Carbonylhalogenids ein:



Wird **8a** bei Raumtemperatur mit einer methanolischen KOH-Lösung versetzt, so tritt wie bei der analogen Eisenverbindung spontan Zersetzung ein. Wird die Umsetzung bei -70° durchgeführt, so kann die Bildung des Carbomethoxokomplexes $\text{CH}_3\text{OCO}-\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2\text{X}$ im Infrarot-Spektrum nachgewiesen werden, doch macht die geringe Stabilität der Verbindung ihre Isolierung unmöglich. Anders verläuft hingegen die Umsetzung einer Lösung von **8b–d** in THF auf Zugabe methanolischer KOH-Lösung bei Raumtemperatur. Sie führt letztlich stets zum intensiv gelben bis-phosphinsubstituierten Tricarbonylruthenium(0), $\text{Ru}(\text{CO})_3\text{L}_2$ ¹⁰⁾. Die Geschwindigkeit der Reaktion hängt von der Anzahl aliphatischer Reste im Liganden ab (Einfluß der Basizitätsabstufung): im Falle **8b** erfolgt die Umsetzung praktisch augenblicklich, bei **8c** tritt auf Zusatz der methanol. KOH-Lösung sofortige Entfärbung

⁸⁾ F. A. Cotton und R. V. Parish, J. chem. Soc. [London] 1960, 1440.

⁹⁾ W. Hieber und H. Muschi, Chem. Ber. 98, 3931 (1965).

¹⁰⁾ J. P. Collman und W. R. Roper, J. Amer. chem. Soc. 87, 4008 (1965).

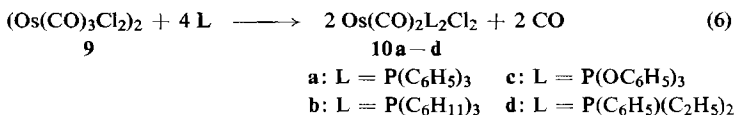
¹¹⁾ W. Hieber und H. Heusinger, J. inorg. nuclear Chem. 4, 179 (1957).

ein. Es fällt ein noch nicht näher untersuchtes weißes Zwischenprodukt aus, welches bei längerer Berührung mit der überstehenden Lösung langsam zum gelben $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_2$ weiterreagiert. Das Kation in **8d** nimmt eine Zwischenstellung ein. Der Abbaumechanismus konnte bis jetzt noch nicht eindeutig geklärt werden; vielleicht wird wie beim Eisen elementares Halogen abgespalten, das mit der Kalilauge reagiert und so aus dem Gleichgewicht entfernt wird.

III. Kationische Kohlenoxidkomplexe des Osmiums

1. Bis-phosphinsubstituierte Osmiumcarbonylchloride

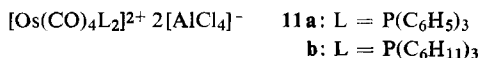
Bei der Reaktion des dimeren *Dichloro-tricarbonylosmiums* (II)¹²⁾ (**9**) mit Organen des 3-wertigen Phosphors in siedendem Benzol entstehen unter CO-Entwicklung und Aufspaltung der Halogenobrücken die monomeren, farblosen und diamagnetischen Verbindungen **10a–d**:



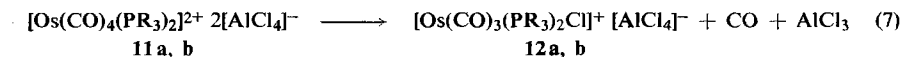
Sie sind praktisch völlig luft- und feuchtigkeitsstabil und durch hohe thermische Beständigkeit ausgezeichnet (**10d**: Zers.-P. 150°, **10b**: Zers.-P. 346°). *Dipolmessungen* weisen auf die *cis-Stellung der Halogenatome* und die *trans-Stellung der Phosphinliganden* in den oktaedrischen Komplexen hin.

2. Kationische Kohlenoxidkomplexe vom Typ $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{L}_2]^{2+}$

Bei Umsetzung der phosphinsubstituierten Osmiumcarbonylchloride **10a** und **10b** mit AlCl_3 im Autoklaven unter CO-Druck (300 at CO, 90–100°) bilden sich die zweifach positiv geladenen Tetracarbonylkationen $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{L}_2]^{2+}$ in **11a, b**. Während **11a** nur eine scharfe ν_{CO} -Schwingung bei 2139/cm zeigt (*trans-Stellung* der Phosphinliganden), weist **11b** drei scharfe CO-Absorptionsfrequenzen bei 2155, 2105 und



2081/cm auf, was mit einer *Umlagerung* der Phosphinliganden bei den Darstellungsbedingungen in die *cis-Stellung* erklärt werden muß. Der Triphenylphosphinkomplex **11a** zersetzt sich schon beim Waschen mit Äther bei –70° entsprechend (7).



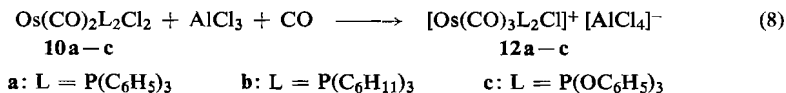
a: R = C₆**H**₅ **b: R = C**₆**H**₁₁

Bei der Tricyclohexylverbindung ist zwar eine *Zunahme der Stabilität* zu beobachten, doch zersetzt auch sie sich schnell beim Umkristallisieren aus THF/Äther zum einfach positiven Kation (**12b**), unter *Beibehaltung der cis-Konfiguration* der P-Liganden (analog (7)), so daß sie nur IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Dementsprechend muß auch angenommen werden, daß ein *homogenes* $[\text{Os}(\text{CO})_6]^{2+}$ -Kation⁴⁾ unter Normalbedingungen nicht isoliert werden kann.

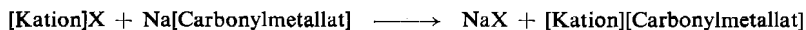
¹²⁾ W. Hieber und H. Stallmann, Chem. Ber. **75**, 1472 (1942), und die dort³⁾ zit. Lit.

3. Kationische Kohlenoxidkomplexe vom Typ $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{Cl}]^+$

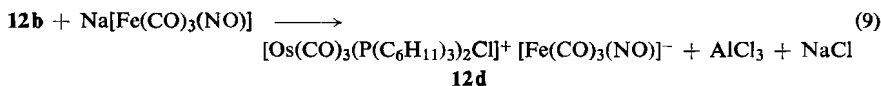
Die bei der Zersetzung der zweifach positiv geladenen Carbonylkationen entstehenden Komplexe $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{Cl}]^+$ (**12**) erhält man vorteilhafter, praktisch quantitativ, bei der *drucklosen Umsetzung* der substituierten Carbonylhalogenide mit AlCl_3 und Kohlenmonoxid in Benzol:



Unter Beibehaltung der *trans-Konfiguration* der P-Liganden wird nur *ein* Halogenatom durch CO substituiert. Die Stabilität der entstehenden Komplexe wird wesentlich von der *Basizität der Liganden* beeinflusst. Während sich **12c** schon bei Zugabe von Äther in das neutrale Carbonylhalogenid **10c** zersetzt, sind **12a** bis ca. 270° und **12b** bis ca. 300° stabil. Entsprechend ihrer ionogenen Struktur lösen sich die Verbindungen **12a, b** gut in polaren organischen Mitteln wie Methanol oder THF und können mit großvolumigen Anionen (z. B. Reineckeat, Hexafluorophosphat) gefällt werden. Durch doppelte Umsetzung mit Carbonylmetallaten werden nach dem allgemeinen Reaktionsprinzip:



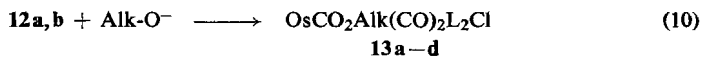
beständige „Carbonylsalze“ erhalten, z. B.



Auf Zusatz von *Kalilauge* kristallisieren aus einer Methanol- bzw. Äthanol-Lösung von **12a, b** schnell die stabilen, farblosen, unpolar gebauten Carboalkoxocarbonyle **13a–d**. Sie werden im IR-Spektrum neben den CO-Valenzschwingungsbanden durch eine Carbonylbande bei ca. 1640/cm (6.1 μ) charakterisiert, die sich der Gruppierung

$$\text{Os}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OAlk}$$

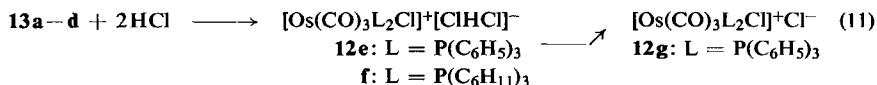
zuordnen läßt. Es wird somit ein CO-Ligand des heterogenen Carbonylkations von dem Anion Alk-O^- in die $-\text{CO}_2\text{Alk}$ -Gruppe der *Carboalkoxoverbindung* umgewandelt:



	Alk	L
13a	CH ₃	C ₆ H ₅
b	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅
c	CH ₃	C ₆ H ₁₁
d	C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₁

Schon die in Methanol vorhandene CH_3O^- -Konzentration genügt, um **12a**, auch ohne KOH, beim längeren *Kochen* in **13a** überzuführen. Bei erneuter Umsetzung von **13a** mit AlCl_3 und CO in Benzol kann kein halogenfreies Kation isoliert werden; vielmehr bildet sich unter teilweiser Zersetzung **12a** zurück. Die Alkoxoverbindungen

reagieren in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur mit Chlorwasserstoff unter Abspaltung von Alkohol und Rückbildung des Carbonylkations gemäß:



Während die Triphenylphosphin-Verbindung bei Raumtemperatur im Hochvakuum das gesamte HCl verliert unter Bildung von 12g¹³⁾, spaltet die Tricyclohexyl-Verbindung auch beim Trocknen bei 80° praktisch kein HCl ab. Somit handelt es sich wie bei Halogeniden heterogener kationischer Kohlenoxidkomplexe von Mangan und Rhenium¹⁴⁾ um ein *Hydrogendichlorid* mit dem Anion [ClHCl]⁻. Die farblosen, kristallinen Substanzen sind thermisch bis über 300° stabil, in polaren Mitteln leicht löslich und sehr beständig gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Beim längeren Kochen in THF tritt Zersetzung unter Bildung der neutralen Carbonylhalogenide 10a, b ein.

IV. Infrarot-Absorptionsspektren und Struktur

Die Infrarot-Absorptionsspektren der Verbindungen 10a – d zeigen im CO-Valenzschwingungsbereich jeweils *zwei* starke Banden (s. Tab. 1). Gemäß dem abgestuften *Donator-Acceptor-Verhalten* der Liganden kommt es in der Folge P(OC₆H₅)₃ → P(C₆H₁₁)₃ zu einer Verschiebung der Absorptionsfrequenzen nach längeren Wellen.

Tab. 1. IR-Absorptionsfrequenzen disubstituierter Carbonylhalogenide von Eisen, Ruthenium und Osmium¹⁵⁾

Verbindung (R = C ₆ H ₅)	$\nu_{-C\equiv O}$ (cm ⁻¹) *)	Zustand
Fe(CO) ₂ (PR(C ₂ H ₅) ₂) ₂ Br ₂ (1)	2023 ss 1973 ss	Lsg. in Benzol (kompensiert)
Ru(CO) ₂ (PR ₃) ₂ Cl ₂ (7a)	2057 ss 1995 ss	fest in KBr
Ru(CO) ₂ (PR ₂ (C ₂ H ₅) ₂) ₂ J ₂ (7d)	2052 ss 1990 ss	Lsg. in Benzol (komp.)
Ru(CO) ₂ (P(C ₆ H ₁₁) ₃) ₂ J ₂ (7c)	2027 ss 1963 ss	Lsg. in CH ₂ Cl ₂
Os(CO) ₂ (P(OR) ₃) ₂ Cl ₂ (10c)	2065 ss 1999 ss	Lsg. in THF (komp.)
Os(CO) ₂ (PR ₃) ₂ Cl ₂ (10a)	2044 ss 1970 ss	Lsg. in THF (komp.)
Os(CO) ₂ (PR(C ₂ H ₅) ₂) ₂ Cl ₂ (10d)	2016 ss 1938 ss	Lsg. in Benzol (komp.)
Os(CO) ₂ (P(C ₆ H ₁₁) ₃) ₂ Cl ₂ (10b)	1995 ss 1919 ss	Lsg. in Benzol (komp.)

*) Intensitäten: w = schwach, m = mittel, s = stark, ss = sehr stark, sh = Schulter.

¹³⁾ Die analogen Brom- und Jod-Verbindungen wurden kürzlich durch Anlagerung von Halogen an Os(CO)₃(P(C₆H₅)₃)₂ dargestellt: J. P. Collman und W. R. Roper, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3504 (1966).

¹⁴⁾ Th. Kruck und M. Noack, Chem. Ber. **97**, 1693 (1964).

¹⁵⁾ Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Spektralphotometer, Modell 21, mit LiF-Optik aufgenommen. — Herrn Wiss. Rat Dr. W. Beck danken wir für wertvolle Diskussionen bei der Auswertung der IR-Spektren.

Eine Aussage über die Stellung der Phosphinliganden in den oktaedrischen Komplexen ist allein aufgrund der Anzahl von $\nu_{\text{-C}\equiv\text{O}}$ nicht möglich, da für vier der fünf möglichen Isomeren 2 CO-Banden erwartet werden müssen. Für Verbindungen des Typs $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2$ wurde von Booth und Chatt¹⁶⁾ durch Messung der Dipolmomente die *trans*-Stellung der Phosphinliganden gezeigt. Unter Voraussetzung oktaedrischer Struktur sollten analog gebaute Komplexe der Homologen Ruthenium und Osmium ein annähernd gleich großes Dipolmoment aufweisen. Tatsächlich ergeben die in Tab. 2 aufgeführten Messungen eine weitgehende Übereinstimmung; die *trans*-Stellung der Phosphinliganden erscheint damit gesichert. Ferner kann *cis*-Stellung der beiden CO-Gruppen angenommen werden, da die 2 $\nu(\text{CO})$ -Banden mit gleicher Intensität auftreten und somit der Winkel zwischen den CO-Gruppen 90° betragen sollte¹⁸⁾.

Tab. 2. Dipolmomente und Strukturen von Verbindungen des Typs $\text{Me}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{X}_2$

Verbindung (R = C ₆ H ₅ , Alk = C ₂ H ₅)	μ [D]	Stellung der Liganden	
		Phosphin	Halogen
$\text{FeCl}_2(\text{CO})_2(\text{PAlk}_3)_2$	3.95		
$\text{FeCl}_2(\text{CO})_2(\text{PRAlk}_2)_2$	4.1	<i>trans</i>	<i>cis</i> ¹⁶⁾
$\text{FeCl}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_2\text{Alk})_2$	4.2		
$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PRAlk}_2)_2$	>4.4	<i>cis</i>	<i>trans</i> ¹⁷⁾
$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PRAlk}_2)_2$	0	<i>trans</i>	<i>trans</i> ¹⁷⁾
$\text{RuJ}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2$ (7b)	4.4	<i>trans</i>	<i>cis</i>
$\text{RuJ}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_2\text{Alk})_2$ (7d)	4.3	<i>trans</i>	<i>cis</i>
$\text{OsCl}_2(\text{CO})_2(\text{PRAlk}_2)_2$ (10d)	4.26	<i>trans</i>	<i>cis</i>
$\text{OsCl}_2(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OR})_3)_2$ (10c)	4.43	<i>trans</i>	<i>cis</i>

Die IR-Spektren der Carbonylkationen in **2a**, **5a**, **8a–d** und **12a**, **b** weisen stets zwischen 4.6 und 5.0 μ drei scharfe Absorptionsbanden endständiger CO-Gruppen auf (Tab. 3). Der Vergleich der IR-Spektren mit Verbindungen des Typs $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2\text{X}$ ¹⁹⁾ bzw. mit den Carboalkoxocarbonylen $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2\text{CO}_2\text{R}$ ¹⁴⁾ spricht für *trans*-Stellung der Phosphinliganden und *cis*-Stellung der CO-Gruppen. Alle Spektren zeigen das charakteristische Intensitätsverhältnis $w - ss - ss$. Dieses Strukturmodell der Symmetrie C_{2v} ($2A_1 + B_2$) wird auch durch die Bildungsweise nach der drucklosen Reaktion nahegelegt.

Während das IR-Spektrum des zweifach positiven Kations von **11a** (Tab. 3) in Übereinstimmung mit der D_{4h} -Symmetrie nur eine scharfe CO-Valenzfrequenz aufweist (*trans*-Stellung der Phosphinliganden), muß bei **11b** infolge des Auftretens dreier intensiver CO-Banden offenbar eine *cis*-Stellung der $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ -Moleküle angenommen werden. Für das bei der Zersetzung dieses Komplexes entstehende einfach positive Kation (**12b**) sind unter Beibehaltung der *cis*-Stellung der Phosphinliganden zwei Modelle der Punktgruppe C_s möglich, die jeweils drei IR-aktive Schwingungen erwarten lassen ($2A' + A''$) (**14** und **15**).

¹⁶⁾ G. Booth und J. Chatt, J. chem. Soc. [London] 1962, 2099.

¹⁷⁾ J. Chatt, B. L. Shaw und A. E. Field, J. chem. Soc. [London] 1964, 3466.

¹⁸⁾ W. Beck, A. Melnikoff und R. Stahl, Chem. Ber. 99, 3721 (1966).

¹⁹⁾ R. J. Angelici, F. Basolo und A. J. Poë, Nature [London] 195, 993 (1962).

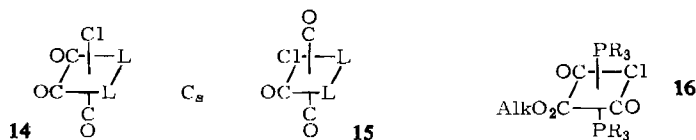
Tab. 3. IR-Absorptionsfrequenzen kationischer Kohlenoxidkomplexe von Eisen, Ruthenium und Osmium

Verbindung (R = C ₆ H ₅ , R' = C ₆ H ₁₁)	$\nu_{-\text{C}\equiv\text{O}}$ (cm ⁻¹)	Zustand
[Fe(CO) ₄ (PR(C ₂ H ₅) ₂) ₂] 2[AlCl ₃ Br]	2090 s	fest in KBr
[Fe(CO) ₃ (PR ₃) ₂ Br][AlCl ₃ Br] (5a)	2124 w 2065 ss 2041 ss	fest in KBr
[Fe(CO) ₃ (PR(C ₂ H ₅) ₂) ₂ Br][AlCl ₃ Br] (2a)	2114 w 2064 ss 2033 ss—s	Lsg. in CH ₂ Cl ₂
[Fe(CO) ₃ (PR(C ₂ H ₅) ₂) ₂ Br][PF ₆] (2b)	2110 w 2056 ss 2024 ss	fest in KBr
[Ru(CO) ₃ (PR ₃) ₂ Cl][AlCl ₄] (8a)	2148 w 2082 ss 2059 ss—s	fest in KBr
[Ru(CO) ₃ (PR ₃) ₂ J][AlCl ₃ J] (8b)	2136 w 2077 ss 2057 ss	Lsg. in THF (komp.)
[Ru(CO) ₃ (PR ₂ (C ₂ H ₅) ₂) ₂ J][AlCl ₃ J] (8d)	2128 w 2078 ss 2053 ss—s	Lsg. in CH ₂ Cl ₂
[Ru(CO) ₃ (PR' ₃) ₂ J][PF ₆] (8c , Anion PF ₆ ⁻)	2121 w 2056 ss 2031 ss	Lsg. in CH ₂ Cl ₂
[Os(CO) ₃ (P(OR) ₃) ₂ Cl][AlCl ₄] (12c)	2108 s 2052 s	zwischen NaCl-Platten
[Os(CO) ₄ (PR ₃) ₂] 2[AlCl ₄] (11a)	2139 ss	fest in KBr
[Os(CO) ₃ (PR ₃) ₂ Cl][AlCl ₄] (12a)	2148 w 2075 ss 2045 ss	Lsg. in THF (komp.)
[Os(CO) ₃ (PR ₃) ₂ Cl]Cl (12g)	2146 w 2072 ss 2042 ss	Lsg. in CH ₂ Cl ₂
[Os(CO) ₄ (PR' ₃) ₂] 2[AlCl ₄] (11b)	2155 s 2105 ss 2081 ss	fest in KBr
[Os(CO) ₃ (PR' ₃) ₂ Cl][AlCl ₄] (<i>cis</i>) (<i>cis</i> - 12b)	2104 ss 2080 ss 2022 m	fest in KBr
[Os(CO) ₃ (PR' ₃) ₂ Cl][ClHCl] (<i>cis</i>) (<i>cis</i> - 12f)	2104 ss 2079 ss 2011 s	fest in KBr

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verbindung (R = C ₆ H ₅ , R' = C ₆ H ₁₁)	$\nu_{\text{-C}\equiv\text{O}}$ (cm ⁻¹)	Zustand
[Os(CO) ₃ (PR' ₃) ₂ Cl][AlCl ₄] (<i>trans</i>) (<i>trans</i> -12b)	2125 w 2049 ss 2011 ss—s	Lsg. in CH ₂ Cl ₂
[Os(CO) ₃ (PR' ₃) ₂ Cl][ClHCl] (<i>trans</i>) (<i>trans</i> -12f)	2125 w 2050 ss 2007 ss—s	Lsg. in CH ₂ Cl ₂
[Os(CO) ₃ (PR' ₃) ₂ Cl][Fe(CO) ₃ (NO)] (12d)	2127 w 2044 ss 2014 ss—s 1979 ss—s 1873 ss 1642 s } νNO 1631 s }	fest in KBr
	2127 w 2048 ss 2011 s 1985 s 1880 ss 1640 s νNO	Lsg. in CH ₂ Cl ₂

Im Gegensatz zu dem durch drucklose Reaktion dargestellten Komplex **12b**, mit den Intensitäten w — ss — ss, wurden hier 2 starke und 1 schwächere ν_{CO} -Bande der Intensitäten ss — ss — s beobachtet. Da für die *trans*-Stellung der CO-Gruppen bei *cis*-Stellung der Phosphinliganden die CO-Intensitäten w — s — ss gefordert werden²⁰⁾, bei der hier untersuchten Verbindung jedoch die längstwellige CO-Bande die geringere Intensität aufweist, wird *cis*-Anordnung **14** angenommen. Beim Übergang des Os²⁺-Kations in das Os⁺-Kation handelt es sich um eine nucleophile Substitution von CO durch Cl⁻. Auf Grund des abgestuften *trans*-Effekts (CO > PR₃ > Cl) wird ebenfalls die Bildung des Komplexes mit Struktur **14** wahrscheinlich gemacht.



Die Alkoxoverbindungen **13a–d** werden neben den CO-Valenzschwingungen durch die Absorption der Alkoxogruppe AlkOC=O bei ca. 1650/cm ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) und bei ca. 1030/cm ($\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$) charakterisiert (Tab. 4). Man könnte annehmen, daß der Angriff des Alkoholat-Ions Alk-O⁻ in *trans*-Stellung zum Halogen am „positivsten“ CO-Liganden stattfindet und somit das Reaktionsprodukt die Struktur **16** besitzen sollte. Das Auftreten von 2 $\nu(\text{CO})$ -Banden gleicher Intensität spricht jedoch für *cis*-Stellung beider CO-Gruppen in den Komplexen¹⁸⁾.

²⁰⁾ R. Craig Taylor und W. D. Horrocks jr., Inorg. Chem. 3, 584 (1964).

Tab. 4. IR-Absorptionsfrequenzen von Carboalkoxocarbonylen des Osmiums und Rutheniums

Verbindung (R = C ₆ H ₅ , R' = C ₆ H ₁₁)	$\nu_{-C\equiv O }$ (cm ⁻¹)	$\nu_{>C=O}$ (cm ⁻¹)	Zustand
Os(CO) ₂ (PR ₃) ₂ ClCO ₂ CH ₃ (13a)	2042 ss 1967 ss	1641 s	fest in KBr
Os(CO) ₂ (PR ₃) ₂ ClCO ₂ C ₂ H ₅ (13b)	2037 ss 1961 ss	1639 s	Lsg. in Benzol (komp.)
Os(CO) ₂ (PR' ₃) ₂ ClCO ₂ CH ₃ (13c)	2011 ss 1936 ss	1655 s	Lsg. in Benzol (komp.)
Os(CO) ₂ (PR' ₃) ₂ ClCO ₂ C ₂ H ₅ (13d)	2010 ss 1934 ss	1652 s	Lsg. in Benzol (komp.)
Ru(CO) ₂ (PR ₃) ₂ JCO ₂ CH ₃	2042 ss 1987 ss	1651 s	fest in KBr
Ru(CO) ₂ (PR' ₃) ₂ JCO ₂ CH ₃	2017 ss 1950 ss	1657 s	fest in KBr

Die bis-phosphinsubstituierten Carbonyle des Eisens und Rutheniums sind trigonal-bipyramidal gebaut, mit den drei CO-Gruppen in der äquatorialen Ebene. Gemäß dieser Symmetrieklasse D_{3h} zeigen sie nur *eine* scharfe ν_{CO} -Absorption (Tab. 5).

Tab. 5. IR-Absorptionsfrequenzen bis-phosphinsubstituierter Eisen- und Rutheniumcarbonyle

Verbindung (R = C ₆ H ₅ , R' = C ₆ H ₁₁)	$\nu_{-C\equiv O }$ (cm ⁻¹)	Zustand
Fe(CO) ₃ (PR ₃) ₂ ⁸⁾ (6)	1890 ss	Lsg. in CS ₂
Ru(CO) ₃ (PR ₃) ₂ ¹⁰⁾	1890 ss	Lsg. in Benzol (komp.)
Ru(CO) ₃ (PR ₂ (C ₂ H ₅) ₂) ₂	1890 ss	Lsg. in Benzol (komp.)
Ru(CO) ₃ (PR' ₃) ₂	1873 ss	Lsg. in Benzol (komp.)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Direktion der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen/Rh., und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

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

I. Phosphinsubstituierte Eisen-, Ruthenium- und Osmiumdicarbonylhalogenide

1. *Dibromo-bis(phenyldiäthylphosphin)-dicarbonyleisen(II)* (1): 0.32 g (1 mMol) Fe(CO)₄Br₂ werden in 60 ccm Benzol gelöst und mit einer benzol. Lösung von 0.35 g (2.1 mMol) Phenyldiäthylphosphin vereinigt. Es tritt sofort CO-Entwicklung ein. Nach 2stdg. Stehenlassen wird das Benzol bis auf 10 ccm abgezogen und dieselbe Menge Petroläther zugesetzt. Aus Benzol/Petroläther braune, derbe Kristalle vom Zers.-P. 128°.

Fe(CO)₂(P(C₆H₅)(C₂H₅)₂)₂Br₂ (604.1) Ber. Fe 9.24 C 43.74 H 5.00
Gef. Fe 9.2 C 43.7 H 4.9

2. *Dijodo-bis(diphenyläthylphosphin)-dicarbonylruthenium(II)* (7d): In 30 ccm Benzol werden 0.85 g (2 mMol) $(Ru(CO)_2J_2)_x$ mit 2.0 g (9 mMol) $P(C_6H_5)_2(C_2H_5)$ versetzt und 24 Stdn. gekocht. Nach Filtration wird auf 5 ccm eingeeengt und mit Äther versetzt. Aus Benzol/Äther erhält man gelbe Kristalle vom Zers.-P. 270°.

$Ru(CO)_2(P(C_6H_5)_2(C_2H_5))_2J_2$ (839.4) Ber. Ru 12.04 C 42.92 H 3.60 J 30.24
Gef. Ru 12.2 C 43.2 H 3.7 J 29.8

3. *Phosphinsubstituierte Osmiumdicarbonylchloride* $Os(CO)_2L_2Cl_2$ (10a—d): 1 mMol *Osmiumtricarbonylchlorid* wird mit ca. 4.2 mMol des betr. *Phosphins* in 50—70 ccm Benzol so lange unter Rückfluß gekocht, bis kein ungelöstes Carbonylhalogenid mehr vorhanden ist. Die Temperatur wird noch 3—5 Stdn. auf 50° gehalten, dann wird das Benzol teilweise abgezogen. Nach Zusatz von Petroläther kristallisieren die Verbindungen in strahligen bis derben farblosen Kristallen aus. Nach Umkristallisieren aus Benzol/PÄ bzw. THF/PÄ (PÄ = Petroläther) erhält man die sehr luft- und feuchtigkeitsstabilen Verbindungen in analysenreiner Form. Sie lösen sich gut in THF, Aceton, Chloroform, Methylenchlorid; weniger in Methanol, Äther und kaum in Petroläther (Analysen und Zers.-Punkte s. Tab. 6).

Tab. 6. Phosphinsubstituierte Osmiumdicarbonylchloride

Verbindung (R = C ₆ H ₅)	Zers.-P.	Mol.-Gew.	Analyse		
			Os	C	H
$Os(CO)_2(PR_3)_2Cl_2$ (10a)	332—334°	841.7	Ber. 22.60 Gef. 22.3	54.22 54.5	3.56 3.4
$Os(CO)_2(P(C_6H_{11})_3)_2Cl_2$ (10b)	345—347°	877.9	Ber. 21.66 Gef. 21.3	51.99 51.9	7.57 7.8
$Os(CO)_2(P(OR)_3)_2Cl_2$ (10c)	174°	937.5*)	Ber. 20.29 Gef. 19.9	48.68 48.6	3.20 3.4
$Os(CO)_2(PR(C_2H_5)_2)_2Cl_2$ (10d)	150°	649.5	Ber. 29.28 Gef. 29.1	40.67 40.2	4.65 4.7

*) Gef. 952 (kryoskop. in Benzol).

II. Kationische Kohlenoxidkomplexe von Eisen, Ruthenium und Osmium und ihre Derivate

1. *Kohlenoxidkomplexe von Eisen und Ruthenium mit dem Kation* $[Me(CO)_3L_2X]^+$: 1 mMol des *Carbonylhalogenids* $Me(CO)_2L_2X_2$ wird mit 50 ccm Benzol versetzt. Unter gutem Rühren (Magnetrührer) wird ca. 5 Min. trockenes CO eingeleitet. 5 mMol des Halogenacceptors ($AlCl_3$, $FeCl_3$, $AlBr_3$) werden zugefügt und weiter so lange CO eingeleitet, bis der größte Teil des Benzols verflüchtigt ist und sich ein braunes bis rotes Öl abgeschieden hat. Nach Zusatz von CO-gesättigtem Äther kristallisieren die Verbindungen aus. Es wird schnell mit Äther gewaschen. Nach Umkristallisieren aus THF/Äther fallen die Verbindungen analysenrein an. Leitfähigkeit für $[Fe(CO)_3(P(C_6H_5)(C_2H_5)_2)Br][AlCl_3Br]$ (2a) in Aceton (20°): $\nu = 688 l \cdot Mol^{-1}$; $\mu = 140 cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot Mol^{-1}$. $[Fe(CO)_3(P(C_6H_5)_3)_2Br][FeCl_3Br]$ (5c) wurde nur IR-spektroskopisch identifiziert (Farbe, Zers.-P. und Analysen s. Tab. 7).

2. *Bis(phosphin)-metalltricarbonyl*

a) *Bis(triphenylphosphin)-tricarbonyleisen(0)* (6): 0.95 g (1 $\frac{1}{2}$ mMol) $[Fe(CO)_3(P(C_6H_5)_3)_2Br][AlCl_3Br]$ (5a) werden unter gutem Rühren mit ca. 80 ccm *Methanol* versetzt. Unter Rotfärbung der Lösung fällt schnell eine gelbe, flockige Substanz aus. Sie wird abfiltriert, gut mit Methanol gewaschen und aus THF/Methanol und Benzol/PÄ umkristallisiert. Zers.-P. 260°.

$Fe(CO)_3(P(C_6H_5)_3)_2$ (664.4) Ber. Fe 8.40 C 70.50 H 4.59
Gef. Fe 7.9 C 71.0 H 4.7

Analog kann 6 aus 5b erhalten werden.

Tab. 7. Verbindungen mit Carbonylkationen von Eisen und Ruthenium

Verbindung (R = C ₆ H ₅)	Zers.-P. Farbe	Mol.-Gew.	Analyse			
			Me	C	H	Hal
[Fe(CO) ₃ (PR(C ₂ H ₅) ₂) ₂ Br][AlCl ₃ Br] (2a)	124° zitronengelb	765.4	Ber. 7.29 Gef. 7.6	36.10 36.4	3.95 4.3	—
[Fe(CO) ₃ (PR(C ₂ H ₅) ₂) ₂ Br][AlBr ₄] (2d)	119° gelb	898.8	Ber. 6.21 Gef. 6.2	—	—	44.4 44.0
[Fe(CO) ₃ (PR(C ₂ H ₅) ₂) ₂ Br][FeCl ₃ Br] (2c)	121° gelb	794.2	Ber. 14.01 Gef. 14.1	34.77 34.6	3.80 4.0	—
[Fe(CO) ₃ (PR(C ₂ H ₅) ₂) ₂ Br][PF ₆] (2b)	135—137° gelb	697.1	Ber. 8.01 Gef. 7.9	—	—	4.3 4.2
[Fe(CO) ₃ (PR ₃) ₂ Br][AlCl ₃ Br]* (5a)	— gelbbraun	957.5	Ber. 5.82 Gef. 6.0	48.87 52.8	3.26 3.8	—
[Ru(CO) ₃ (PR ₃) ₂ Cl][AlCl ₄] (8a)	250—252° hellgelb	913.9	Ber. 11.06 Gef. 11.4	51.26 50.7	3.30 3.8	—
[Ru(CO) ₃ (PR ₃) ₂ J][AlCl ₃ J]** (8b)	276—278° gelb	1096.8	Ber. 9.21 Gef. 9.4	42.71 43.8	2.75 3.3	—
[Ru(CO) ₃ (P(C ₆ H ₁₁) ₃) ₂ J][PF ₆] (8c, PF ₆ ⁻ statt AlCl ₃ J ⁻)	— hellgelb	1017.9	Ber. 9.93 Gef. 9.9	47.80 47.5	6.55 6.7	—
[Ru(CO) ₃ (PR ₂ (C ₂ H ₅) ₂) ₂ J][AlCl ₃ J] (8d)	— gelb	1000.8	Ber. 10.02 Gef. 10.1	37.23 36.9	3.02 3.7	—

* Die Verbindung enthält ca. 15% Fe(CO)₃(PR₃)₂, sie kann nicht umkristallisiert werden.

** Die Verbindung enthält nicht abtrennbares Ru(CO)₃(PR₃)₂.

b) *Bis(triphenylphosphin)-tricarbonylruthenium(0)*: 0.91 g (1 mMol) [Ru(CO)₃(P(C₆H₅)₃)₂Cl]-[AlCl₄] (8a) bzw. 1.09 g (1 mMol) [Ru(CO)₃(P(C₆H₅)₃)₂J][AlCl₃J] (8b) werden in 70 ccm THF gelöst. Unter gutem Rühren werden 50 ccm KOH-gesättigtes Methanol zugetropft. Unter Gelbfärbung der Lösung fällt eine gelbe, flockige Substanz aus. Es wird noch 4 Stdn. gerührt, filtriert und gut mit Methanol gewaschen. Aus Benzol/PÄ tiefgelbe Kristalle, die sich bei 194—197° zersetzen.

Ru(CO)₃(P(C₆H₅)₃)₂·C₆H₆ (787.6) Ber. Ru 12.84 C 68.72 H 4.59
Gef. Ru 12.5 C 69.1 H 4.9

c) *Bis(tricyclohexylphosphin)-tricarbonylruthenium(0)*: In 20 ccm THF/Methanol (1:1) werden 0.2 g (0.2 mMol) [Ru(CO)₃(P(C₆H₁₁)₃)₂J][AlCl₃J] (8c) gelöst und unter gutem Rühren mit 10 ccm konz. methanolischer KOH-Lösung versetzt. Der zunächst ausfallende farblose Niederschlag wird längere Zeit in Suspension gehalten, wobei er sich unter Bildung von gelbem Ru(CO)₃(P(C₆H₁₁)₃)₂ teilweise wieder löst. Nach Abziehen bis zur Trockne nimmt man mit Benzol auf und filtriert. Die Substanz wird IR-spektroskopisch identifiziert.

d) *Bis(diphenyläthylphosphin)-tricarbonylruthenium(0)* wird analog c) aus 8d dargestellt und ebenfalls IR-spektroskopisch nachgewiesen.

3. Kationische Tetra- und Tricarbonyl-osmium-Komplexe

a) *trans-Bis(triphenylphosphin)-tetracarbonylosmium(II)-bis(tetrachloroaluminat)* (11a): 0.17 g (0.2 mMol) 10a werden mit 0.065 g (0.5 mMol) AlCl₃ gut gemischt und im gasbeheizten Rotierautoklaven bei 80° und 300 at CO Anfangsdruck 12 Stdn. umgesetzt. Das bräunliche Reaktionsprodukt kann nur IR-spektroskopisch identifiziert werden, da es sich schon beim Waschen mit Äther bei -70° zu *trans-12a* zersetzt.

Der entspr. Eisenkomplex 3 wurde analog dargestellt und IR-spektroskopisch identifiziert.

b) *cis-Bis(tricyclohexylphosphin)-tetracarbonylosmium(II)-bis(tetrachloroaluminat)* (**11b**): Ein Gemenge aus 0.17 g (0.2 mMol) **10b** und 0.065 g (0.5 mMol) $AlCl_3$ wird 16 Stdn. im Rotierautoklaven bei 100° und 300 at *CO* Anfangsdruck umgesetzt. Das erhaltene, graue Reaktionsprodukt wurde IR-spektroskopisch identifiziert, da es sich beim Waschen mit Äther langsam und beim Umkristallisieren aus THF/Äther schnell zu *cis-12b* zersetzt.

c) *cis-Chloro-bis(tricyclohexylphosphin)-tricarbylosmium(II)-hydrogendichlorid* (*cis-12f*): 0.2 mMol **11b** werden in 50 ccm THF gelöst und filtriert. Die Lösung wird auf 10 ccm eingengt und so lange Äther zugesetzt, bis **12b** auskristallisiert. Nach kurzem Stehenlassen wird filtriert, gut mit Äther gewaschen, in wenig Methanol gelöst und 1.0 mMol *KOH* in 60 ccm *Methanol* zugetropft. Unter Trübung der Lösung fällt bald der farblose Carboalkoxokomplex aus; dieser wird filtriert, mit Methanol gewaschen und in wenig Benzol gelöst. Man leitet 10 Min. trockenes *Chlorwasserstoff* ein. Die anfallende *cis*-Verbindung kristallisiert in farblosen Blättchen, die sich durch große Luftbeständigkeit auszeichnen.

$[Os(CO)_3(P(C_6H_{11})_3)_2Cl][ClHCl]$ (942.3) Ber. Os 20.18 C 49.71 H 7.15
Gef. Os 19.7 C 48.9 H 7.0

d) *trans-Chloro-bis(tricyclohexylphosphin)-tricarbylosmium(II)-tetrachloroaluminat* (*trans-12b*): Man überschichtet ein Gemenge aus 0.87 g (1 mMol) **10b** und 0.68 g (5.1 mMol) $AlCl_3$ mit 40 ccm Benzol und leitet sofort trockenes *Kohlenoxid* ein. Unter Gelbfärbung scheidet sich ein gelbes Öl ab, das nach Dekantieren des Benzols beim Digerieren mit Äther kristallisiert. Aus THF/Äther hellgelbe analysenreine Verbindung, Zers.-P. ca. 345°.

$[Os(CO)_3(P(C_6H_{11})_3)_2Cl][AlCl_4]$ (1039.2) Ber. Os 18.31 C 45.08 H 6.39
Gef. Os 18.1 C 45.6 H 6.4

Leitfähigkeit in THF (20°): $\nu = 1730 l \cdot Mol^{-1}$; $\mu = 83 cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot Mol^{-1}$.

e) *trans-Chloro-bis(triphenylphosphin)-tricarbylosmium(II)-tetrachloroaluminat* (*trans-12a*) wird wie die analoge Tricyclohexylverbindung hergestellt. Die praktisch farblose Verbindung zersetzt sich bei ca. 280°.

$[Os(CO)_3(P(C_6H_5)_3)_2Cl][AlCl_4]$ (1003.0) Ber. Os 19.01 C 46.70 H 3.01
Gef. Os 18.8 C 46.3 H 3.1

4. Carboalkoxokomplexe des Osmiums und ihre Spaltprodukte

A. *Carboalkoxokomplexe 13a—d*: Der kationische Kohlenoxidkomplex (**12a, b**) wird in *Methanol* bzw. *Äthanol* gelöst und filtriert. Eine methanolische bzw. äthanolische Lösung von *KOH* (molares Verhältnis Kation/*KOH* = 1:10) wird langsam zugetropft. Unter Trübung der gelben Lösung fällt schnell der farblose *Carboalkoxokomplex* aus. Es wird gut mit dem betr. Alkohol gewaschen, dann mit kaltem Äther, und aus Benzol/PÄ umkristallisiert (Analysen, Zers.-P. und Farbe s. Tab. 8).

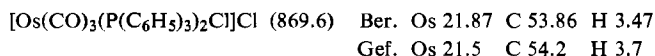
Die analogen Rutheniumkomplexe wurden bei -70° hergestellt und IR-spektroskopisch identifiziert.

Tab. 8. Carboalkoxocarbonyle **13a—d** des Osmiums

Verbindung (Mol.-Gew.) (R = C ₆ H ₅ , R' = C ₆ H ₁₁)	Zers.-P.	Farbe	Analyse		
			Os	C	H
13a $Os(CO)_2(PR_3)_2ClCO_2CH_3$ (865.2)	272—274°	farblos	Ber. 21.98 Gef. 22.2	55.52 55.7	3.84 4.0
13b $Os(CO)_2(PR_3)_2ClCO_2C_2H_5$ (879.2)	254—256°	farblos	Ber. 21.63 Gef. 21.3	56.00 56.1	4.00 4.1
13c $Os(CO)_2(PR'_3)_2ClCO_2CH_3$ (901.4)	> 350°	farblos	Ber. 21.10 Gef. 20.7	53.29 53.0	7.70 7.5
13d $Os(CO)_2(PR'_3)_2ClCO_2C_2H_5$	wurde nur IR-spektroskopisch identifiziert.				

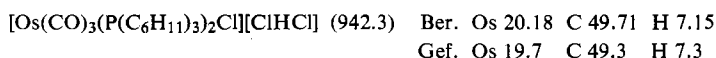
B. Spaltprodukte

a) *trans*-Chloro-bis(triphenylphosphin)-tricarbylosmium(II)-chlorid (**12g**): In eine Lösung von 1.0 g (1.15 mMol) $Os(CO)_2(P(C_6H_5)_3)_2ClCO_2CH_3$ (**13a**) in 70 ccm Benzol wird einige Min. sorgfältig getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Die farblose Lösung trübt sich und alsbald scheiden sich glänzende, blättchenförmige Kristalle ab (**12e**). Man filtriert, wäscht mit Äther und trocknet mehrere Stdn. bei Raumtemp. i. Hochvak.; dabei gibt die farblose Verbindung praktisch das gesamte HCl ab. Zers.-P. ca. 345°.

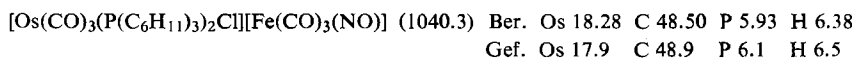


Leitfähigkeit in THF (20°): $\nu = 1760 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$; $\mu = 125 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$.

b) *trans*-Chloro-bis(tricyclohexylphosphin)-tricarbylosmium(II)-hydrogendichlorid (*trans*-**12f**) wird wie vorstehend hergestellt. Aus den farblosen, schuppigen Kristallen läßt sich bei Raumtemp. auch bei längerem Trocknen i. Hochvak. kein HCl abspalten.



c) *trans*-Chloro-bis(tricyclohexylphosphin)-tricarbylosmium(II)-tricarbylnitrosylferrat(-I) (*trans*-**12d**): Bei Vereinigung einer Lösung von 0.94 g (1 mMol) *trans*-**12f** in THF mit 0.21 g (1.2 mMol) $Na[Fe(CO)_3(NO)]$ tritt sofort intensive Gelbfärbung ein und beim Stehenlassen bei -15° scheidet sich NaCl aus. Man filtriert, zieht das THF teilweise ab und fällt mit N_2 -gesättigtem Wasser. Aus THF/Äther kristallisieren goldgelbe Blättchen, die sich oberhalb 297° zersetzen.



III. Bestimmung der Dipolmomente

Die Dipolmomente wurden durch Messung der Dielektrizitätskonstanten ϵ , der Dichte und des Brechungsindex n verdünnter, benzolischer Lösungen bei 25° bestimmt. Dabei wurde das Dipolmeter DM 01 von Slevogt verwendet. Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgte nach Guggenheim²¹⁾.

In Tab. 9 bedeutet w den Gewichtsbruch des Gelösten, Δn die Änderung von DK und Brechungsindex der Lösung gegenüber den Werten des Lösungsmittels, a_e und a_n sind die Steigungen der Geraden $\Delta\epsilon = f(w)$ bzw. $\Delta n^2 = g(w)$.

Tab. 9. Meßwerte für die Bestimmung der Dipolmomente

	$w \cdot 10^3$	$\Delta\epsilon \cdot 10^3$	$3\Delta n \cdot 10^3$	a_e	a_n
10c	10.83	27.50	2.76	2.54 ± 0.02	0.26 ± 0.01
	11.36	29.19	3.00		
		$a = 2.68 \pm 0.02$		$\mu_D = 4.43 \pm 0.03$	
10d	3.49	11.69	1.20	3.34 ± 0.01	0.29 ± 0.05
	13.32	44.51	3.30		
		$a = 3.04 \pm 0.05$		$\mu_D = 4.27 \pm 0.04$	
7b	3.06	9.13	1.80	2.98	0.58
		$a = 2.39$			
7d	5.35	15.80	1.74	2.95	0.45
		$a = 2.51$			

21) A. A. Guggenheim, Trans. Faraday. Soc. **45**, 714 (1951).