

**Dipalladiumdicarbonylchlorid Pd<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>Cl**

Im Zusammenhang mit der Suche nach einem geeigneten Ausgangsprodukt zur Darstellung des noch unbekanntenen, zu vermutenden Cyclopentadienylpalladiumcarbonyls [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>PdCO]<sub>2</sub> erhielten wir ein neues Carbonylhalogenid dieses Metalls.

Leitet man unter ständigem Rühren durch eine verdünnte Lösung von Pd(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>1</sup> in Chloroform Kohlenmonoxid, so scheidet sich ziemlich schnell ein Niederschlag ab. Seine Farbe wechselt bei der Entstehung von gelbbraun über rotbraun nach zuletzt hellgelb. Gleichzeitig tritt intensiver Geruch nach Phosgen auf. Nach dem Filtrieren hinterbleibt eine Substanz der Summenformel Pd<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>Cl. Autoklavenversuche mit [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PdCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> unter CO-Druck führten zur nämlichen Verbindung, während beim Durchleiten von CO durch eine Suspension von [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PdCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in Benzol das Äthylen nicht mehr vollständig zu verdrängen war. Nachdem vor kurzem von einer Substanz mit nahezu gleichem IR-Spektrum aber anderen Analysenwerten als denen unseres neuen Komplexes berichtet worden war, wiederholten wir auch deren Darstellung<sup>2</sup> (Experiment 2) mit etwas abgewandelten Versuchsbedingungen (1 g PdCl<sub>2</sub>, 5 ml Allylchlorid, 200 Atm CO, 100° und 3 h Reaktionsdauer). Wir erhielten ein Produkt, das sich mit der Substanz unserer vorgenannten Darstellungsmethoden als identisch erwies.

Das in allen üblichen organischen Lösungsmitteln unlösliche, gelbe Pd<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>Cl zersetzt sich unter Metallabscheidung langsam ab 150° ohne zu schmelzen. An der Luft hält sich die Verbindung einige Stunden unverändert. Das feine Pulver ist nach einer Debye-Scherrer-Aufnahme röntgenkristallin. Sublimationsversuche im Hochvakuum und im CO-Strom ergaben kein flüchtiges Produkt.

Das IR-Spektrum, aufgenommen in Nujol/Hostafion zeigt intensive Absorptionen bei 1975 ss, 1936 sh, 604 vs, 578 s, 432 m, 385 m cm<sup>-1</sup>. Im Bereich der CO-Valenzschwingungen treten maximal zwei Banden auf. Ihre Lage lässt auf endständige CO-Gruppen schliessen. Für terminale Chlor-Liganden am Palladium sind bisher Frequenzen in einem Bereich von 360–283 cm<sup>-1</sup> gefunden worden. Da Absorptionen von Pd–Cl–Pd-Brücken bei noch tieferen Wellenzahlen erscheinen, dürften endständige Chlorliganden auszuschliessen sein.

Magnetische Messungen\* ergaben Diamagnetismus mit folgenden Suszeptibilitäten:

$$\chi_{277}^{\circ\text{K}} = -0.292 \times 10^{-6} \pm 8\% \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\chi_{195}^{\circ\text{K}} = -0.287 \times 10^{-6} \pm 8\% \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\chi_{294}^{\circ\text{K}} = -0.562 \times 10^{-6} \pm 15\% \text{ cm}^3/\text{g}$$

Alle Eigenschaften der Verbindung Pd<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>Cl, wie insbesondere die Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln und mangelnde Flüchtigkeit, lassen auf ein Molekulargewicht schliessen, das zufolge dem Diamagnetismus zumindest ein doppeltes, wahrscheinlicher aber wohl ein gerades Vielfaches des Formelgewichts betragen sollte. Eine Verknüpfung der Formeleinheiten könnte sowohl über Metall–Metallbindungen als auch über Chlorbrücken zustande kommen. Das vorerst nicht völlig auszuschlies-

\* Untersuchungen von M. HÖFLER, Anorg. chem. Laboratorium der Technischen Hochschule München.

sende Vorliegen eines Gemisches verschiedener Verbindungen erscheint angesichts der guten Reproduzierbarkeit als äusserst unwahrscheinlich.

#### *Präparative Vorschrift*

Sämtliche Arbeiten müssen unter gereinigtem Stickstoff ausgeführt werden. In einem Schlenkrohr werden 380 mg (1 mMol)  $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$  in 80 ml getrocknetem und  $\text{N}_2$ -gesättigtem Chloroform gelöst. Von ungelösten Anteilen wird über eine G4-Fritte in ein weiteres Schlenkrohr abfiltriert. Unter Rühren mit einem Magnetrührer wird sodann ein gleichmässiger CO-Strom, der durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure getrocknet wird, durch die dunkelrote Lösung geleitet. Schon nach kurzer Zeit hellt sich diese auf, ein gelbbrauner Niederschlag scheidet sich ab, der sich in Laufe von 1–3 h über rotbraun nach hellgelb färbt. Anschliessend wird die feinpulvrige Substanz auf einer G4-Fritte gesammelt, erst mit Benzol, dann mit Pentan gewaschen und schliesslich im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Ausbeute 135 mg entspr. 90% bez. auf  $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$ . (Gef.: C, 7.98; Cl, 11.32; O, 11.50; Pd, 69.45.  $\text{C}_2\text{ClO}_2\text{Pd}_2$  ber.: C, 7.89; Cl, 11.65; O, 10.53; Pd, 69.93%.)

*Institut für Anorganische Chemie der Universität,  
München (Deutschland)*

ERNST OTTO FISCHER

*Anorg.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule,  
München (Deutschland)*

ARND VÖGLER

1 M. S. KHARASCH, R. C. SEYLER UND F. R. MAYO, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 882.  
2 W. T. DENT, R. LONG UND G. H. WHITFIELD, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1588.

Eingegangen den 22. Juli 1964

*J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 161–162

## Schwefelhaltige Metallcarbonyle

### VII\*. Bis(äthylthio)kobaltcarbonyl

Die dunkelroten, unlöslichen Kobaltmercaptide sind den jüngsten Untersuchungen nach<sup>2</sup> polymere Substanzen der Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{SR})_3]_n$ . Kobalt(II)-mercaptide sind bisher nur in gelöster Form bekannt. Sie gehen in Gegenwart von Luft in die polymeren Kobalt(III)mercaptide über<sup>2</sup>.

In Fortsetzung unserer Arbeiten über schwefelhaltige Kobaltcarbonylderivate und deren Rolle bei der Hydroformylierung schwefelhaltiger Olefine, untersuchten wir die Reaktion von Kohlenoxid mit Kobaltäthylmercaptiden.

$[\text{Co}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3]_n$ , hergestellt aus Kobaltacetat, Äthylmercaptan, und NaOH in Gegenwart von Luft und suspendiert in Hexan, reagierte bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck nicht mit Kohlenoxid.

\* Für VI. Mitteilung, siehe Ref. 1.