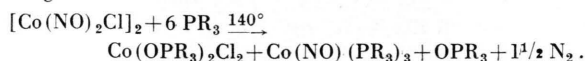
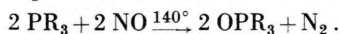


tend. Das IR-Absorptionsspektrum der CCl_4 -Lösungen zeigt jeweils zwei „ $\text{NO}^\oplus$ “-Valenzschwingungsbanden. Für die Komplexe ist ein tetraedrischer Bau anzunehmen.

In der Schmelze setzt sich *Triphenylphosphin* und Dinitrosylkobaltchlorid unter *Valenz-Disproportionierung* des Kobalts um



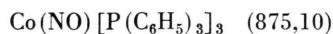
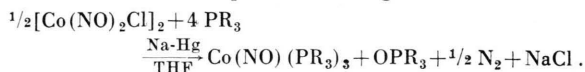
Hierbei wird das primär freiwerdende Stickoxyd durch Triphenylphosphin reduziert:



Neben Bis-[triphenylphosphinoxyd]-kobalt(II)-chlorid³ bildet sich *Tris-[triphenylphosphin]-nitrosyl-kobalt*, dessen Darstellung aus Triphenylphosphin und Kobaltnitrosylcarbonyl, $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$, vergeblich versucht wurde⁴. Die Umsetzung von Dinitrosylkobaltjodid mit Triphenylphosphin sowie Dinitrosylchlorid mit *Triphenylphosphin* in der Schmelze liefert gleichfalls die halogenfreien Nitrosylkomplexe $\text{Co}(\text{NO})\text{L}_3$ sowie weitere N-haltige Kobalthalogen-Verbindungen, die noch näherer Untersuchung bedürfen. Hingegen bildet sich mit *Triphenylarsin* auch unter schärferen Bedingungen nur $\text{Co}(\text{NO})_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$.

³ R. H. PICKARD u. J. KENYON, J. chem. Soc. [London] **89**, 262 [1906].

Die unpolaren, monomeren, diamagnetischen Verbindungen des Typs $\text{Co}(\text{NO})(\text{PR}_3)_3$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, C_2H_5 , OC_6H_5 , OC_2H_5) lassen sich auch durch *Reduktion der Nitrosylhalogenide* mit *Natriumamalgam* in Gegenwart der betreffenden Phosphorverbindung darstellen



Ber. Co 6,74 C 74,05 H 5,14 N 1,60.

Gef. Co 6,85 C 73,66 H 4,92 N 1,58.

Mol.-Gew. 848 (in C_6H_6).

Zum Unterschied von den beschriebenen Umsetzungen, die zu nichtionogenen Verbindungen führen, bilden sich bei der Reaktion der Dinitrosylkobalthalogenide mit *o-Phenanthrolin* stets *polare Komplexe*. Während mit äquimolaren Mengen der Komponenten die Verbindung $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{phen}]^+\text{X}^-$ entsteht², gelangt man bei Verwendung von $\frac{1}{2}$ Mol der N-Base zu einem Ionenkomplex $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{phen}]^+[\text{Co}(\text{NO})_2\text{X}_2]^-$.

Über weitere Reaktionen der Dinitrosylkobalthalogenide mit N-Basen, besonders auch mit Pyridin, deren Deutung gegenüber früher² zu revidieren ist, wird später berichtet.

⁴ L. MALATESTA u. A. ARANEO, J. chem. Soc. [London] **1957**, 3803.

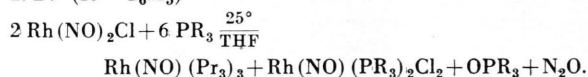
Zur Kenntnis der Dinitrosylrhodiumhalogenide und Dicarboxylrhodiummercaptide

Von W. HIEBER und K. HEINICKE

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der TH München
(Z. Naturforschg. **16 b**, 554—555 [1961]; eingeg. am 20. Juni 1961)

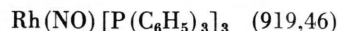
Zum Vergleich mit dem komplexchemischen Verhalten der Dinitrosylkobalthalogenide¹ wurden entsprechende Umsetzungen mit Dinitrosylrhodiumchlorid² untersucht.

Mit *Triphenylphosphin*, *-Arsin* und *-Stibin* reagiert Dinitrosylrhodiumchlorid bereits bei Raumtemperatur unter Valenz-Disproportionierung des Zentralmetalls, z. B. ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)



Mit *Tricyclohexylphosphin* entsteht ebenfalls eine Ver-

bindung des Typs $\text{Rh}(\text{NO})(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2$; dagegen bildet sich an Stelle von $\text{Rh}(\text{NO})(\text{PR}_3)_3$ lediglich ein schwarzer Niederschlag, vermutlich metallisches Rhodium. Das rote unpolare monomere *Tris-[triphenylphosphin]-nitrosyl-rhodium* läßt sich auch wie die analoge Kobaltverbindung aus Dinitrosylrhodiumchlorid nach dem *Amalgamverfahren*¹ darstellen.

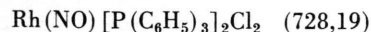


Ber. Rh 11,19 C 70,52 H 4,93 N 1,52.

Gef. Rh 11,31 C 70,41 H 5,85 N 1,46.

Mol.-Gew. 917 (in C_6H_6).

Die sehr stabilen *halogenhaltigen Nitrosylkomplexe* $\text{Rh}(\text{NO})\text{L}_2\text{Cl}_2$ ($\text{L} = \text{Ligand}$) sind diamagnetisch und in Nitrobenzol nichtleitend. Das IR-Absorptionsspektrum zeigt jeweils eine scharfe „ $\text{NO}^\oplus$ “-Valenzschwingungsbande bei etwa 1650 cm^{-1} . Im Hinblick auf die bei $\text{Co}(\text{NO})[(\text{CH}_3)_2\text{NCS}_2]_2$ ³ durchgeführte Röntgenstrukturanalyse ist eine tetragonal-pyramidale Anordnung der Liganden zu diskutieren.



Ber. Rh 14,14 C 59,41 H 4,15 N 1,92.

Gef. Rh 13,95 C 59,76 H 4,66 N 2,11.

In Anlehnung an die *Carboxylmercaptide* des Kobalts, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{SR}]_2$ ⁴, lassen sich auch vom Rhodium entsprechende Verbindungen durch Umsetzung von Di-

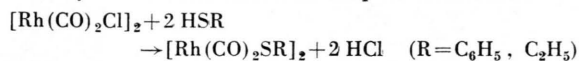
¹ Vgl. voranstehende Mitteilung.

² W. HIEBER u. K. HEINICKE, Z. Naturforschg. **14 b**, 819 [1959].

³ P. R. ALDERMAN u. P. G. OWSTON, Nature [London] **178**, 1071 [1956].

⁴ W. HIEBER u. P. SPACU, Z. anorg. allg. Chem. **233**, 353 [1937].

carbonylrhodiumchlorid mit Mercaptanen erhalten:



Ber. Rh 46,75 C 21,83 H 2,29.

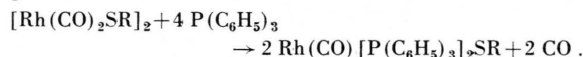
Gef. Rh 46,92 C 22,29 H 2,45.

Mol.-Gew. 441 (in C_6H_6).

Für die dimeren Verbindungen ist eine dem dimeren Dicarboxylrhodiumchlorid⁵ analoge Struktur mit zwei planaren $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{S}]$ -Gruppen, die gegeneinander ge-

winkelt sind, anzunehmen (C_{2v} -Symmetrie). In Übereinstimmung damit zeigen die IR-Absorptionsspektren der CCl_4 -Lösungen jeweils drei CO-Valenzschwingungsbanden.

Mit Triphenylphosphin reagieren die Dicarboxylrhodiummercaptide analog den entsprechenden Halogeniden⁶:



Wie den Halogenkomplexen dürfte auch den gelben Thioverbindungen eine planare Struktur zukommen.

⁵ L. F. DAHL, C. MARTELL u. D. L. WAMPLER, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1761 [1961].

⁶ W. HIEBER, H. HEUSINGER u. O. VOHLER, Chem. Ber. **90**, 2425 [1957]; L. VALLARINO, J. chem. Soc. [London] **1957**, 2287, 2473.

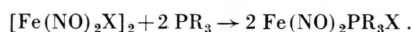
Verhalten der Nitrosyleisenhalogenide gegenüber Organen des Phosphors (III) und seiner Homologen

Von W. HIEBER und R. KRAMOLOWSKY

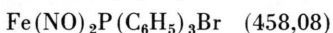
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der TH München
(Z. Naturforsch. **16 b**, 555–556 [1961]; eingeg. am 20. Juni 1961)

Im Anschluß an frühere Arbeiten über Nitrosylmangan-¹ und Nitrosylkobalt-Verbindungen² wurden Umsetzungen der Eisennitrosylhalogenide $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{X}]_2$ ³ und $\text{Fe}(\text{NO})_3\text{X}$ ⁴ mit Phosphinen, Arsinen und Stibinen untersucht.

Verbindungen des Typs $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{LX}$ [$\text{X} = \text{Br}$, J und $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$], d. h. Eisendinitrosyl-phosphin(etc.)-halogenide, entstehen bei Umsetzung äquimolarer Mengen des (dimeren) Dinitrosyleisenhalogenids $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{X}]_2$ mit dem entsprechenden Liganden in polaren Medien wie Aceton oder Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur gemäß:



Die Substanzen fallen meist in schwarzglänzenden, derben Kristallen an; die Bromide geben je nach Art des Liganden tiefblaue bis violette, die leichter löslichen Jodide hingegen grünblaue Lösungen.



Ber. Fe 12,19 C 47,20 N 6,12 P 6,76 H 3,30.

Gef. Fe 12,15 C 47,34 N 6,13 P 6,70 H 3,31.

Mol.-Gew. gef. 442 (in Benzol), Schmp. 160–163°.

Leitfähigkeit in Aceton (20°): $\nu = 812 \text{ l Mol}^{-1}$; $\mu = 2,03 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$.

Die Verbindungen sind, wie aus den Angaben ersichtlich, weitgehend unpolare. Der experimentell festgestellte Paramagnetismus der Substanzen ergibt in Übereinstimmung mit ihrer einkernigen Struktur ein magnetisches Moment entspr. einem ungepaarten Elektron, z. B. für $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}$, $\mu = 1,91 \pm 0,01 \text{ B. M.}$

Erwartungsgemäß treten im IR-Absorptionsspektrum jeweils zwei intensive NO-Valenzschwingungen auf $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}]$: 1788 und 1734 cm^{-1} ; Lsg. in CCl_4 , deren Frequenzlage für koordinativ gebundenes „NO“ charakteristisch ist (W. BECK und K. LORTES⁵).

Setzt man dagegen die Dinitrosyleisenhalogenide $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{X}]_2$ mit geschmolzenem Triphenylphosphin bei ca. 120° um, so erhält man (wahrscheinlich unter Valenz-Disproportionierung des Eisens) Bis-[triphenylphosphin]-dinitrosyleisen, $\text{Fe}(\text{NO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, das früher schon aus Eisennitrosylcarbonyl und Triphenylphosphin erhalten wurde⁶. Entsprechend reagiert Tricyclohexylphosphin unter Bildung von Bis-[tricyclohexylphosphin]-dinitrosyleisen, $\text{Fe}(\text{NO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$, während mit Triphenylarsin selbst bei längerem Erhitzen auf 180° nur Anlagerung unter Bildung von $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{X}$ stattfindet.

Bemerkenswerterweise verläuft die Umsetzung der Dinitrosyleisenhalogenide mit Triphenylphosphit als stärkerem Komplexliganden schon bei Raumtemperatur in THF-Lösung glatt zu Bis-[triphenylphosphit]-dinitrosyleisen $\text{Fe}(\text{NO})_2[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$.

Die Trinitrosyleisenhalogenide $\text{Fe}(\text{NO})_3\text{X}$ reagieren mit Triphenylphosphin ebenfalls unter Bildung der beschriebenen Dinitrosyltriphenylphosphineisenhalogenide,

¹ W. HIEBER, W. BECK u. H. TENGLER, Z. Naturforsch. **15 b**, 411 [1960]; **16 b**, 68 [1961].

² W. HIEBER u. K. HEINICKE, voranstehende Mitteilung (S. 554).

³ W. HIEBER u. R. NAST, Z. anorg. allg. Chem. **244**, 23 [1940]; H. SOLING u. R. W. ASMUSSEN, Acta chem. scand. **11**, 1534 [1957].

⁴ W. HIEBER u. W. BECK, Z. Naturforsch. **13 b**, 194 [1958].

⁵ Über die IR-Spektren dieser und ähnlich gebauter Nitrosylmetallhalogenide wird demnächst zusammenfassend berichtet.

⁶ L. MALATESTA u. A. ARANEO, J. chem. Soc. [London] **1957**, 3803.