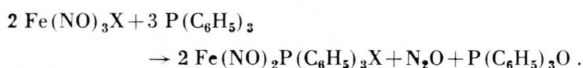


wobei das freiwerdende Stickoxyd mit Triphenylphosphin sekundär unter Bildung von Distickstoffoxyd und Triphenylphosphinoxyd reagiert:



Über Komplexverbindungen des Nickelnitrosylhalogenide mit Organylen des Phosphors (III) und seiner Homologen

Von W. HIEBER und I. BAUER

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

Nickelnitrosylhalogenide, $[\text{NiNOX}]_x$ (x vermutlich 4), reagieren gleichfalls mit Organylen des Phosphors (III) und seiner Homologen. Nickelnitrosyljodid und Triphenylphosphin geben so in abs. Alkohol tiefblaues, kristallines Bis-[jodo-nitrosyl-triphenylphosphin-nickel], $[\text{Ni}(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{J}]_2$. Die an der Luft relativ beständige Substanz ist gut in Benzol, nur wenig in Petroläther, Äthanol und Äther löslich. Das IR-Spektrum weist auf Jodobrücken hin und zeigt die charakteristische NO-Absorptionsbande bei 1747 cm^{-1} (fest in KBr). Es liegt eine diamagnetische (R. KRAMALOWSKY), somit kryptonkonfigurierte Verbindung mit tetraedrischer Umgebung für jedes Nickelatom vor.

$[\text{Ni}(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{J}]_2$ (955,77)

Ber. Ni 12,28 C 45,27 N 2,93 P 6,48 J 26,56.
Gef. Ni 12,21 C 45,76 N 2,93 P 6,29 J 26,29.
Mol.-Gew. 896 (in C_6H_6).

Während die entsprechenden Dinitrosyl-Verbindun-

gen des Mangans¹, Eisens und Kobalts² monomer sind, ist die hier beschriebene Verbindung mit 1 NO/Ni dimer.

Die Untersuchungen, über die an anderer Stelle eingehend berichtet wird, werden in jeder Hinsicht weiter ausgebaut.

gen des Mangans¹, Eisens und Kobalts² monomer sind, ist die hier beschriebene Verbindung mit 1 NO/Ni dimer.

Verbindungen desselben Typs entstehen auch bei den Umsetzungen von Nickelnitrosyljodid mit Triphenylphosphit und Tricyclohexylphosphin. Mit letzterem wurden eine tiefblaue und eine blaugüne Verbindung erhalten, die an Hand des IR-Spektrums als *cis*- bzw. *trans*-Isomeres identifiziert wurden (nach W. BECK u. K. LOTTES).

Mit Triphenylarsin und Triphenylstibin als Reaktionspartner werden jeweils 2 Mole an Nickelnitrosyljodid unter Bildung der Komplexe $\text{Ni}(\text{NO})(\text{AsR}_3)_2\text{J}$ und $\text{Ni}(\text{NO})(\text{SbR}_3)_2\text{J}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) addiert.

$\text{Ni}(\text{NO})[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{J}$ (828,03)

Ber. Ni 7,09 C 52,24 N 1,69 As 18,09.

Gef. Ni 7,01 C 52,53 N 1,69 As 17,98.

Mol.-Gew. 847 (in C_6H_6).

Die wohl tetraedrisch gebauten Verbindungen sind monomer und diamagnetisch. Sie entstehen auch aus $\text{NiBr}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ und NaNO_2 in Tetrahydrofuran³.

Die Arbeiten werden fortgesetzt.

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

² W. HIEBER, K. HEINICKE u. R. KRAMALOWSKY, s. voranstehende Mitteilungen.

³ R. D. FELTHAM, Inorg. and Nucl. Chem. **14**, 307 [1960].

Über Aromatenkomplexe von Metallen LII¹ Cyclopentadienyl-kobalt(III)-benzol-Kation

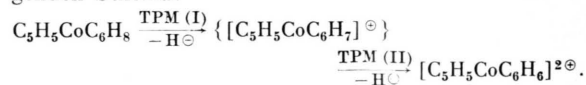
Von ERNST OTTO FISCHER und RAINER DIETER FISCHER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Z. Naturforsch. **16 b**, 556—557 [1961]; eingeg. am 31. Mai 1961)

Das Cyclopentadienyl-kobalt(III)-benzol-Kation $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{III})\text{C}_6\text{H}_6]^{2+}$, ein neuer Fünfring-Sechsring-Sandwichkomplex, wird beschrieben. Seine Darstellung gelingt durch Ablösen zweier Hydridionen von Cyclopentadienyl-kobalt(I)-cyclohexadien-(1,3) mittels Triphenylmethyl-tetrafluorborat.

DAUBEN und HONNEN führten 1958 bei der Darstellung des $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_3]^\oplus$ -Kations² aus $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ die erste Hydridabspaltung an einem π -gebundenen

Kohlenwasserstoff mit Triphenylmethyl-tetrafluorborat (TPM) durch. Inzwischen erwies sich dieselbe Methode nicht nur auf weitere Siebenring-Komplexe³ als anwendbar, sondern auch auf π -gebundenes 1,3-Cyclohexadien^{4,3c}, das gleichfalls reaktive CH_2 -Gruppen enthält. Während in allen bisherigen Fällen stets nur ein Hydridion pro Molekül abgelöst wurde, fanden wir nun bei der Umsetzung von Cyclopentadienyl-kobalt(I)-cyclohexadien⁵ mit TPM in CH_2Cl_2 eine in einem Zuge verlaufende, doppelte $\text{H}^\oplus$ -Abspaltung gemäß dem folgenden Schema:



¹ LI. Mitt.: E. O. FISCHER u. J. SEEHOLZER, Z. anorg. allg. Chem., im Erscheinen.

² H. J. DAUBEN jr. u. L. R. HONNEN, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5570 [1958].

³ a) H. J. DAUBEN jr., L. R. HONNEN u. D. J. BERTELLI, 15th Southwest Regional Meeting, Amer. chem. Soc., Baton

Rouge 1959, S. 89; b) J. D. MUNRO u. P. L. PAUSON, Proc. chem. Soc. 1959, 267; c) H. J. DAUBEN jr. u. D. J. BERTELLI, J. Amer. chem. Soc. **83**, 498 [1961].

⁴ E. O. FISCHER u. R. D. FISCHER, Angew. Chem. **72**, 919 [1960].

⁵ W. FRÖHLICH, Dissert., Univ. München 1960, S. 109.