

Neuere Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der Metallcarbonyle^{*)}

Von Prof. Dr. WALTER HIEBER,

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

Unter Mitwirkung von Privatdozent Dr.-Ing. R. NAST und Dipl.-Chem. J. SEDLMEIER

Nach einem Überblick über Derivate der Metallcarbonyle, wie er sich auf Grund der Substitutionsreaktionen mit Isonitrilen sowie auch mit Trihalogeniden und Triarylen der Phosphorgruppe ergibt, wird eine neue Auffassung über die Bildungsreaktionen und Struktur der Amin- und Alkohol-haltigen Carbonyle entwickelt. Die Ergebnisse von Untersuchungen an Metallcarbonylwasserstoffen, die näheren Aufschluß über deren Säurenatur und physikalisch-chemische Daten erbrachten, werden im Licht neuerer struktur- und valenztheoretischer Anschauungen besprochen. Schließlich werden auf Grund der reduktiven Entstehung von Carbonylen aus Metallkationen an verschiedenartigen Redoxsystemen neue Bildungsweisen und rationelle Darstellungsmethoden von Metallcarbonylen unter normalen Laboratoriumsbedingungen beschrieben.

1. Zur Theorie der Substitutionsreaktionen an Metallcarbonylen^{**)}

Vor nunmehr 25 Jahren wurde erstmals der Versuch unternommen, das Kohlenoxyd im Eisenpentacarbonyl durch Amine, speziell Äthylendiamin, zu ersetzen: unter partieller Substitution des CO wird, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Pyridin, das ziegelrote, in monoklinen, glänzenden Prismen kristallisierende Di-eisen-diäthylendiamin-pentacarbonyl, $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)_2$, gebildet¹⁾. In der Folge konnte eine große Zahl solcher Substitutionsreaktionen auch mit anderen Aminen, wie besonders Pyridin²⁾, o-Phenanthrolin³⁾ oder α, α' -Dipyridyl, primären, sekundären und tertiären Methyl- und Äthylaminen⁴⁾ usw., ferner auch mit Alkoholen⁵⁾ aufgezeigt werden. Nicht nur die Carbonyle des Eisens, sondern auch die des Kobalts⁶⁾ und des Nickels⁷⁾ und die Hexacarbonyle der Chromgruppe⁷⁾ waren solchen Umsetzungen zugänglich. Charakteristisch ist hierbei, daß die Reaktionen unter gleichzeitigem Abbau des ursprünglichen Carbonyls verlaufen, d. h. es tritt nicht an Stelle einer jeden Molekel CO eine Amin-N-Bindung. Dies hat die Entstehung völlig neuartiger Typen zur Folge; als Beispiele seien außer dem genannten Äthylendiamin-substituierten Eisencarbonyl $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Pyr}_3$, $\text{Co}_2(\text{CO})_3\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{Ni}_2(\text{CO})_3\text{Pyr}_2$ und $\text{Cr}_2(\text{CO})_7\text{Pyr}_5$ angeführt. Diese und ähnliche Verbindungen erregten schon damals durch ihr eigenartiges reaktives Verhalten und ihre merkwürdige, oft mehrkernige Zusammensetzung besonderes Interesse. Ihre Säureersetzung führte zur Entdeckung der Carbonylwasserstoffe⁸⁾ mit dem auf-

fallenden Ergebnis, daß die Menge des dabei gebildeten Metallkations häufig in einem einfachen Verhältnis zur Gesamtmenge des Metalls in der betreffenden Verbindung steht, z. B. $3 \text{ Co}(\text{CO})_5\text{M} + 2 \text{ H}^+ \rightarrow 2 \text{ Co}(\text{CO})_4\text{H} + \text{Co}^{++} + \text{CO} + 3 \text{ M}$ (M = Methanol u. a.). Man mußte sich jedoch im wesentlichen mit einer empirischen Registrierung dieser eigenartigen Befunde begnügen, da die Grundlagen für eine allgemeine theoretische Deutung fehlten.

Isonitrilcarbonyle

Erst in letzter Zeit⁹⁾ konnte bei den Reaktionen von Metallcarbonylen mit Isonitrilen (Carbylaminen) ein streng gesetzmäßiger Verlauf beobachtet werden, wie er bei einer echten Substitution zu erwarten ist. Die Strukturgleichheit der Isonitrile mit Kohlenoxyd, entsprechend den Grenzformen $\text{C}=\text{O}$ und $\text{C}^+\text{N}^-\text{R}$, bringt es offenbar mit sich, daß in sämtlichen bisher bekannten „Isonitrilcarbonylen“, wie sie in Tabelle 1 erstmals zusammengefaßt sind, CO schrittweise durch Isonitril ersetzt ist, unter Beibehaltung der für die betreffenden CO-Komplexe charakteristischen maximalen Bindungszahl.

Zum Unterschied von den Reaktionen der Metallcarbonyle mit Aminen und Alkoholen findet mit Isonitrilen kein „Abbau“ unter CO-Entbindung statt, vielmehr entspricht die Valenzzahl des Metallatoms stets derjenigen des Carbonyls maximaler CO-Stufe, d. h. der Carbonyltyp wird bei der Substitution nicht verändert. Dies ist besonders deutlich bei den Isonitril-haltigen Derivaten des Kobaltcarbonyls, die insgesamt 8 Molekeln CO und Isonitril auf 2 Atome Kobalt enthalten, wie es speziell an der Phenylisonitril-Verbindung dieser Reihe, $[\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{CN}\cdot\text{R})_3]$, demonstriert ist, der schon nach ihrer stöchiometrischen Formel zweikernige Struktur zukommen muß. Im übrigen liegen unverkennbar stets einkernige Verbindungen vor, so

^{*)} Nach einem Vortrag anläßlich der auswärtigen Vortragsstagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Stuttgart am 18. Juli 1952.

^{**)} Besonders nach Überlegungen mit J. Sedlmeier.

¹⁾ W. Hieber u. F. Sonneck, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 558 [1928].

²⁾ W. Hieber u. Mitarb., ebenda 63, 973 [1930].

³⁾ W. Hieber u. F. Mühlbauer, ebenda 65, 1082 [1932].

⁴⁾ A. Mayr, Dissert. Techn. Hochschule München 1946.

⁵⁾ W. Hieber u. E. Becker, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1405 [1930];

W. Hieber u. H. Vetter, ebenda 64, 2340 [1931].

⁶⁾ W. Hieber u. Mitarb., ebenda 66, 1090 [1932].

⁷⁾ W. Hieber, F. Mühlbauer u. E. Romberg, Z. anorg. allg. Chem. 221, 337, 349 [1935].

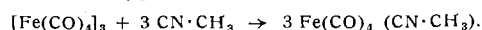
⁸⁾ W. Hieber u. F. Leutert, Naturwiss. 19, 360 [1931]; Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2832 [1931]; Z. anorg. u. allg. Chem. 204, 145 [1932]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 158 [1934] u. a.

⁹⁾ W. Hieber u. E. Böckly, Z. anorg. allg. Chem. 262, 344 [1950]; ferner F. Klages u. K. Mönkemeyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 83, 501 [1950]; noch unveröffentlichte Arbeiten, vgl. Dissert. E. Böckly u. D. v. Pigenot, T.H. München 1952. — W. Hieber, Z. Naturforsch. 5b, 129 [1950].

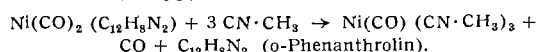
Mol pro Metallatom CN·R CO		Typ :			
		Ni(CO) ₄	[Co(CO) ₂] ₂	Fe(CO) ₅	Cr(CO) ₆
4	0	$\boxed{\text{Ni}(\text{CN}\cdot\text{R})_4}$ R = -C ₆ H ₅	—	—	—
3	1	$\boxed{\text{Ni}(\text{CO})(\text{CN}\cdot\text{R})_3}$ R = -CH ₃	$\boxed{[\text{Co}(\text{CO})(\text{CN}\cdot\text{R})_3]_2}$ R = -CH ₃	—	—
2½	1½	—	$\boxed{[\text{Co}_2(\text{CO})_3(\text{CN}\cdot\text{R})_6]}$ R = -C ₆ H ₅	—	—
2	2	$\boxed{\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{CN}\cdot\text{R})_2}$ R = -CH ₃	$\boxed{[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{CN}\cdot\text{R})_2]_2}$ R = -CH ₃	—	—
2	3	—	—	$\boxed{\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CN}\cdot\text{R})_2}$ R = -CH ₃ , -C ₂ H ₅ , -C ₆ H ₅ , -C ₆ H ₄ -OCH ₃	—
1	4	—	—	$\boxed{\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CN}\cdot\text{R})}$ R = -CH ₃ , -C ₂ H ₅ , -C ₆ H ₅ , -C ₆ H ₄ -OCH ₃	—
1	5	—	—	—	$\boxed{\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CN}\cdot\text{R})}$ R = -C ₆ H ₄ -OCH ₃

Tabelle 1. Isonitril-substituierte Metallcarbonyle

daß z. B. beim Eisen die den CO-ärmeren Typen entsprechenden mehrkernigen Verbindungen ausfallen. Eisentetracarbonyl reagiert sogar mit Isonitril unter Bildung des entsprechenden Typs maximaler Bindungszahl:



Selbst stabile Amin-substituierte Carbonyle geben mit Isonitril unter Abdrängung des Amins den betreffenden Isonitrilcarbonyl-Typ, z. B.



Die enge Beziehung zwischen den reinen Metallcarbonylen und ihren Isonitril-substituierten Derivaten kommt dementsprechend auch in den Eigenschaften der Isonitrilcarbonyle zum Ausdruck, wie in ihrer Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit und Löslichkeit in indifferenten Mitteln, besonders auch in ihrer Lichtabsorption — im schroffen Gegensatz zum Verhalten der Amin-substituierten Metallcarbonyle. Im übrigen nimmt, wie bei den Reaktionen mit Aminen, die Ersetzbarkeit des CO durch Isonitril in der Reihe Ni — Co — Fe — Cr ab. Nur vom Nickel existieren totalsubstituierte Derivate, Kobaltisonitrilcarbonyle enthalten wenigstens noch 1 Mol CO, die des Eisens noch 3 Mol CO pro Metallatom, während in der Chromgruppe nur noch Monosubstitutionsprodukte bekannt sind. Insgesamt bringt das koordinativ gebundene Isonitril, besonders wenn es sich um Arylisonitril handelt, einen mehr polaren Charakter der Verbindung mit sich, zugleich damit eine gegenüber den reinen Carbonylen — wie auch in mancher Hinsicht gegenüber den Amin-substituierten Derivaten derselben — wesentlich eingeschränkte chemische Wandlungsfähigkeit.

Substitutionen mit Trihalogeniden und Triarylen der Phosphorgruppe

Besondere Beachtung verdienen in diesem Zusammenhang ferner die von J. W. Irvine und G. Wilkinson jr.¹⁰⁾ durchgeführten Substitutionen mit Phosphor- und Antimon-trihalogeniden. Mit Nickelcarbonyl entstehen unter

völliger CO-Substitution die diamagnetischen, hydrophoben, in organischen Mitteln löslichen Tetra-phosphor-trihalogenid-Verbindungen Ni(PX₃)₄ (X=Cl, blaßgelbe Kristalle; X=Br, orangerot); besonders die flüssige (Kp 71°, Fp -54°), farblose, diamagnetische Fluorverbindung Ni(PF₃)₄ ist durch große thermische Beständigkeit ausgezeichnet und entsteht auch aus der Chlorverbindung mit PF₃ oder SbF₃, eine wohl nur unter Austausch der Halogene unter genügend scharfen Bedingungen (100 atü, 100°) verlaufende Reaktion: Ni(PCI₃)₄ + 4 PF₃ → Ni(PF₃)₄ + 4 PCI₃. Mit Antimontrichlorid konnten nur noch partiell substituierte Derivate isoliert werden, nämlich Ni(CO)₃SbCl₃ und Fe(CO)₃(SbCl₃)₂; Reaktionen mit anderen Metallcarbonylen führten bisher zu keinen definierten Produkten. W. Reppe und W. J. Schweckendiek¹¹⁾ erhielten schon früher mit Triphenylphosphin, -arsin und -stibin und Metallcarbonylen Verbindungen wie [(C₆H₅)₃P]₂Fe(CO)₃, [(C₆H₅)₃P]₂Ni(CO)₂ u. ä. neben entsprechenden monosubstituierten Derivaten. In allen diesen Fällen bleibt der Bautyp und auch der Bindungszustand des zentralen Metallatoms im wesentlichen erhalten, d. h. es handelt sich um echte Substitutionsreaktionen.

Bildungsmechanismus der Amin- und Alkohol-haltigen Carbonyle

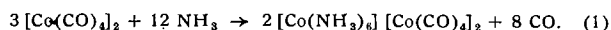
Somit zeigen gerade die an den Isonitrilderivaten und denen mit Phosphor(III) u. ä. Verbindungen gewonnenen Erkenntnisse eindrucksvoll, daß echte Substitutionen anders verlaufen als die älteren Reaktionen der Metallcarbonyle mit Aminen. Aus diesem Grund erscheint eine neue theoretische und experimentelle Ergänzung und Präzisierung der früheren Ergebnisse notwendig. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die damals erhaltenen Verbindungen unter gewissen Bedingungen Ionenreaktionen zugänglich sind. Schon F. Feigl und P. Krumholz¹²⁾ nahmen zur Herstellung eines genetischen Zusammenhangs für diese Verbindungsklasse einen salzartigen Bau mit einem Metall-tetra-kohlenoxyd-Anion — künftig als „Carbonylat“—

¹⁰⁾ Science 113, 742 [1951]; G. Wilkinson, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5501, 5502 [1951]. Vgl. ferner J. Chatt u. A. A. Williams, J. chem. Soc. [London] 1951, 3061.

¹¹⁾ Lieb. Ann. Chem. 560, 104, 108 [1948].

¹²⁾ Z. anorg. allg. Chem. 215, 242 [1933].

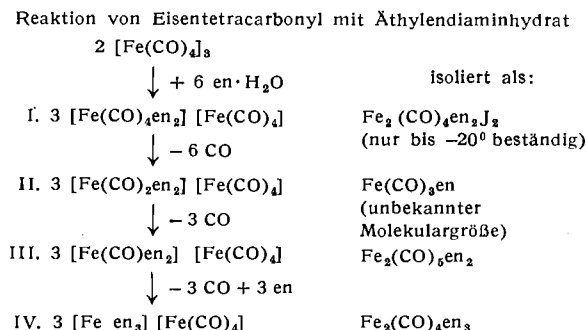
Ion bezeichnet — an; diese Auffassung mußte aber in ihrer Verallgemeinerung eingeschränkt werden, da Leitfähigkeitsmessungen mehr für einen homöopolaren Charakter sprachen¹³⁾. Indessen wurde dieser Gesichtspunkt in Anbetracht der Bedeutung, die das ganze Problem für die Chemie der Metallcarbonyle besitzt, nie aus den Augen verloren¹⁴⁾. Bereits die ersten Ergebnisse der wieder aufgenommenen Arbeiten haben zu einer neuartigen Auffassung über die Bildungsreaktionen dieser Carbonylderivate geführt. Wie die folgenden Ausführungen zeigen, handelt es sich dabei im wesentlichen um eine Erweiterung und Verallgemeinerung der schon früher¹⁵⁾ gefundenen Reaktion von dimerem Kobalttetracarbonyl mit Ammoniak im wäßrigen Medium:



Es sollen zunächst nur die Tetracarbonyle des Eisens und des Kobalts als typische Vertreter mehrkerniger Carbonyle, in denen die entsprechenden Carbonylat-Anionen gewissermaßen schon vorgebildet sind, betrachtet werden. Gemeinsames Merkmal der hier betrachteten Substituenten ist ein ausgesprochen elektronegatives Atom der ersten 8-er Periode mit freiem Elektronenpaar und kleinem Radius, wie Amin-Stickstoff oder Hydroxyl-Sauerstoff. Es handelt sich also um eine eng begrenzte Untergruppe der sog. *Lewis*-Basen, um Verbindungen mit Atomen, die streng der Oktettregel gehorchen.

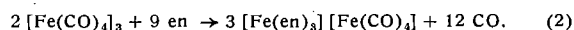
Wie S. 469 noch gezeigt wird, enthält die Metall-C-Bindung in den Carbonylen einen nicht unerheblichen Doppelbindungsanteil. Es können daher in der Stickstoffgruppe nur solche Substituenten echte, d. h. carbonylähnliche Derivate bilden, für deren Donatoratome das Oktettprinzip keine strenge Gültigkeit besitzt und die daher 5-bändig auftreten können, z. B. — als Grenzstruktur — $\text{Ni}(=\text{PF}_3)_4$, dagegen nicht $\text{Ni}(=\text{NF}_3)_4$ (*R. Nast*). Dies trifft gerade für die erwähnten Fälle echter Substitution zu. Umgekehrt ist aber verständlich, daß bei N- oder O-haltigen Substituenten, deren Donatoratome im Carbonylderivat ihre Bindigkeit nicht ohne Durchbrechung des Oktettprinzips erhöhen können, keine echten Substitutionsprodukte zu erwarten sind. Vielmehr wird hier mit dem Eintritt einer Stickstoffbase in den Molekelverband eines mehrkernigen Tetracarbonyls die elektrische Symmetrie des reinen Carbonyls in der Weise gestört, daß die Ionisierungsenergie desjenigen Metallatoms, an dem der Eintritt erfolgt, herabgesetzt wird und dieses damit einen positiven Charakter gegenüber dem benachbarten Metallatom erhält. Am klarsten sind die Verhältnisse, wenn man annimmt, was tatsächlich häufig zu beobachten ist³⁾, daß der erste Schritt der Reaktion in einer Anlagerung der Base an ein Metallatom besteht, das danach zur Abgabe des auf diese Weise erhaltenen Elektronenüberschusses neigt. Im Grenzfall kommt es zur Bildung von komplexen Kationen und Carbonylat-Anionen, besonders dann, wenn beide Spaltstücke damit Edelgaskonfiguration erreichen können. Das „kationisch“ gebundene CO wird teilweise spontan abgegeben und kann verhältnismäßig leicht durch weitere Einwirkung der Base substituiert werden; das „anionisch“ gebundene CO dagegen erfährt eine wesentliche Bindungsverfestigung, so daß alle Substitutionsversuche an Carbonylat-Anionen bisher fehlschlagen¹⁶⁾.

Als konkretes Beispiel für die geschilderten Anschauungen mag die Reaktion von Äthylendiaminhydrat mit Eisentetracarbonyl¹⁷⁾ dienen, bei der fast sämtliche Zwischenstufen isoliert werden konnten (das Schema gibt nur die Hauptreaktion wieder):

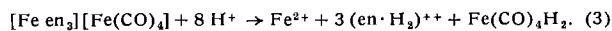


Das zuerst entstehende Anlagerungsprodukt I kann infolge der Zersetzlichkeit seines koordinativ übersättigten Kations nicht gefaßt werden. Die grundsätzliche Existenzmöglichkeit solcher Typen zeigt aber das Auftreten des entsprechenden Jodids, das bereits bei -20° zu zerfallen beginnt¹⁸⁾. Unter Abgabe von 2 Mol CO bildet sich aus der angenommenen Zwischenstufe sofort das thermisch stabile Produkt II^{3, 5)}. Erst bei ca. 90° wird wieder 1 Mol CO abgegeben und es entsteht die ziegelrote Verbindung III¹⁾. Längeres Erhitzen auf über 145° führt schließlich unter erneuter CO-Abgabe zum blaßgelben Endprodukt IV⁶⁾.

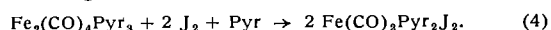
Insgesamt ergibt sich folgende zu (1) analoge Brutto-Reaktionsgleichung:



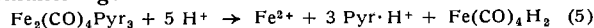
Die Säurezersetzung der zuletzt entstehenden Verbindung¹⁷⁾ erweist nun in eindeutiger Weise die Richtigkeit der aufgestellten Reaktionsformel:



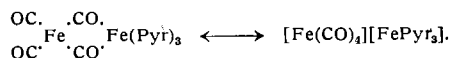
Es muß aber betont werden, daß die Ionenformulierung hier nur im Sinne einer möglichen Grenzstruktur verwendet wird, die geeignet erscheint, das beobachtete reaktive Verhalten wiederzugeben. Es handelt sich lediglich um Reaktionsformeln, von denen die tatsächliche Struktur von Fall zu Fall mehr oder weniger abweicht. Daß hier mesomere Resonanzzustände vorliegen, zeigt die Existenz mehrerer Reaktionsformeln, wie am Beispiel der Verbindung $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Pyr}_3$ ²⁾ dargelegt werden soll. Die Umsetzung mit Jod in Pyridin spricht für eine koordinative Zuordnung des CO zu beiden Eisen-Atomen:



Die Säurezersetzung^{2, 14)} dagegen entspricht der Ionenformulierung:



Man hat es also mit einer Mesomerie zweier Grenzstrukturen zu tun, wie sie bereits früher²⁾ formuliert worden sind:



Welcher Formulierung mehr Gewicht zukommt, muß in jedem Einzelfall erst entschieden werden. Überwiegend salzartige Typen sind sicherlich die wenn nicht wasserlöslichen, so doch zumindest hydrophilen Vertreter dieser Verbindungsklasse; denn für eine Solvatisierung durch Wasser oder wasserähnliche Mittel kommt kein anderer Angriffspunkt in Frage als eine Ionenladung. Tatsächlich sind alle reinen Carbonyle und ihre echten Substitutionsprodukte wie die Isonitril- oder Phosphortrihalogenid-Derivate ausgesprochen hydrophob.

¹³⁾ W. Hieber u. E. Fack, Z. anorg. allg. Chem. 236, 83, 92 [1938].

¹⁴⁾ W. Hieber, Z. angew. Chem. 55, 7, 24 [1942], (zusammenfass. Abhandlg.).

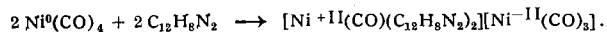
¹⁵⁾ W. Hieber u. H. Schulten, Z. anorg. allg. Chem. 232, 17, 20 [1937].

¹⁶⁾ So auch bei Einwirkung von Isonitril auf $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ K in wäßriger Lösung, wobei letzten Endes nichtionogenes Di-isonitril-dicarbonyl, $[\text{Co}(\text{CN} \cdot \text{R})_2(\text{CO})_2]_2$, entsteht.

¹⁷⁾ W. Hieber u. H. Vetter, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2340 [1931].

¹⁸⁾ W. Hieber u. G. Bader, Z. anorg. allg. Chem. 190, 200 [1930].

Es ist nun verlockend, die dargelegten, bei den Tetracarbonylen des Kobalts und Eisens wohlfundierten Anschauungen auch auf einkernige Carbonyle, wie z. B. die des Nickels⁶⁾ und des Chroms⁷⁾, Verbindungen wie $(\text{OC})_2\text{-Ni}(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)$ [o-Phenanthrolin] und $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Pyr}_3$, zu übertragen und dabei einen intermolekularen Elektronenübergang anzunehmen, der gleichfalls zur Bildung von komplexen Kationen und Carbonylat-Anionen führt, etwa gemäß



Dies um so mehr, als die Tatsache, daß die Zahl der nicht substituierbaren CO-Molekeln pro Metallatom beim Ni 1,5 und beim Chrom 3 beträgt⁷⁾, auf das Vorliegen von Verbindungen des Typs $[\text{NiB}_x][\text{Ni}(\text{CO})_3]$ und $[\text{CrB}_x][\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (B = Base) zu deuten scheint. Auch der Verlauf der Säurezersetzung dieser Produkte ließe sich so erklären.

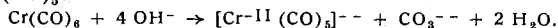
Diese durch ihre Einfachheit bestechende Verallgemeinerung ist jedoch vorläufig noch sehr kritisch zu betrachten und nur als eine Arbeitshypothese zu werten. Außer dem gerade für einkernige Strukturen wie etwa $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Pyr}_3$ merkwürdig anmutenden Verlauf der Säurezersetzung besteht nämlich kein Grund zu einer Abweichung von der bisher angenommenen Formulierung.

So dürfte die experimentelle Durchdringung dieses Fragenkomplexes zwar noch auf manche Komplikationen stoßen, an der prinzipiellen Richtigkeit der diskutierten Anschauungen besteht jedoch kein Zweifel.

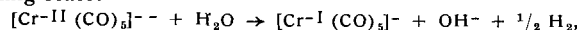
2. Die Natur der Carbonylwasserstoffe

Eine grundlegende Änderung erfährt der dargelegte Reaktionsverlauf, wenn die Lewische Base eine negative Ladung trägt, wie z. B. das OH^- -Ion. Der Eintritt erfolgt nun nicht mehr am zentralen Metallatom, sondern am Kohlenstoff einer CO-Gruppe und führt unter Elektronenübergang zur Spaltung in Carbonylat und Carbonat, wie dies bereits früher¹⁹⁾ ausgeführt wurde. Der Unterschied in der Gesamtreaktion besteht also darin, daß bei der echten Basenreaktion das Carbonyl vollständig in Carbonylat umgewandelt wird, während mit elektrisch neutralen Basen ein stöchiometrischer Anteil des Carbonylmetalls für die Bildung der Metallkationen verbraucht wird.

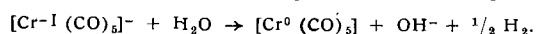
Für diese beim Eisencarbonyl schon lange bekannte Tatsache⁸⁾ konnten nun auch Anhaltspunkte beim Chromhexacarbonyl erhalten werden²⁰⁾. Die Basenreaktion des $\text{Cr}(\text{CO})_6$ verläuft zunächst ganz entsprechend der des $\text{Fe}(\text{CO})_5$:



Im alkalischen Medium findet jedoch eine weitere Umsetzung statt:



d. h. es wird ein Teil des Wasserstoffs frei. Bei höherer Temperatur wird die Menge des abgegebenen Wasserstoffs größer, bis schließlich 1 Mol $\text{H}_2/\text{Cr}(\text{CO})_6$ abgespalten wird. So findet schließlich vollständige Reaktion statt gemäß

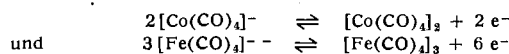


Das so gebildete $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ wird in einem im einzelnen noch aufzuklärenden Reaktionsverlauf weiter abgebaut, und man kann z. B. mit Ammoniak Produkte der Zusammensetzung $[\text{Cr}(\text{CO})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]_n$ ($x \geq 2$) abfangen. Die eigentliche Ursache dieses vom Kobalt- und Eisencarbonyl abweichenden Verhaltens des $\text{Cr}(\text{CO})_6$ besteht in der enormen Basizität des $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$, das selbst in stark alkalischem Reaktionsmedium Protonen unter Bildung des

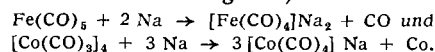
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{H}_2$ an sich reißt. Dieses Hydrid ist instabil und zerfällt, zumal bei der für das Zustandekommen der Basenreaktion notwendigen Reaktionstemperatur (70°). Damit werden zugleich die erwähnten Folgereaktionen ausgelöst.

Somit erweist sich das Chromcarbonylat-Anion als wesentlich labiler als die entsprechenden Anionen von Eisen- und Kobaltcarbonylwasserstoff. Quantitative Aussagen über die hier herrschenden Verhältnisse sind an Hand der inzwischen bestimmten Dissoziationskonstanten²¹⁾ dieser Metallcarbonylwasserstoffe sowie der Redoxpotentiale²²⁾ möglich. Schon andere Autoren haben versucht, die Säurestärke der Carbonylwasserstoffe durch potentiometrische Titration in wäßriger Lösung festzustellen^{23, 24)}. Beim Kobaltcarbonylwasserstoff entspricht die Titrationskurve zwar der einer starken Säure, jedoch ist zu beachten, daß infolge der sehr geringen Löslichkeit des Carbonylhydrids ($3 \cdot 10^{-2}$ Mol/l bei 18°) nur sehr verdünnte Lösungen verwendet werden konnten. Nun steigt aber der Dissoziationsgrad auch schwächerer Säuren mit der Verdünnung, so daß schließlich eine Unterscheidung von ideal starken Säuren gleicher Verdünnung nicht mehr möglich ist. Tatsächlich ergibt sich aus Messungen in nichtwäßrigem Medium wie in Eisessig, daß der Kobaltcarbonylwasserstoff nur etwa eine mittelstarke Säure und jedenfalls schwächer als Salpetersäure ist. Der Säureexponent dürfte etwa um 0 liegen. So erklärt sich auch, daß Salze des Kobaltcarbonylwasserstoffs mit schwachen Basen, wie den Aquokationen der Übergangselemente, in fester Form nicht zu isolieren sind; beim Eindunsten entsprechender wäßriger Lösungen unter Luftausschluß entsteht durch hydrolytische Spaltung freies Hydrid, das infolge seiner Schwerlöslichkeit entweicht. Demgegenüber ist es oft leicht, Salze aus dem Ammonosystem darzustellen. — Zum Unterschied von Kobaltcarbonylwasserstoff erweist sich nun Eisencarbonylwasserstoff als eine ausgesprochen schwache zweibasische Säure mit den Dissoziationskonstanten (bei 0°) $K_1 = 3,6 \cdot 10^{-5}$ (~ Essigsäure) und $K_2 = 1 \cdot 10^{-14}$ (~ H_2S in 2. Stufe).

Die Carbonylat-Anionen von Eisen und Kobalt sind also wenigstens im alkalischen Gebiet gegenüber protolytischen Einflüssen beständig. Dagegen sind sie einer Elektronenabgabe leicht zugänglich. Für die umkehrbaren Vorgänge



wurden die Redoxnormalpotentiale $E_0 \text{Co} = -0,4 \text{ V}$ bzw. $E_0 \text{Fe} = -0,74 \text{ V}$ (20°) gemessen. Eine präparative Anwendung dieser Erkenntnisse stellen die Reaktionen der Metallcarbonyle mit Elektronendonatoren dar. So kann z. B. Kobaltcarbonyl mit starken Reduktionsmitteln wie Zink und Säure, Lithiumalanat oder Natriumamalgam glatt in $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ bzw. seine Salze überführt werden. Eine besonders ideale Elektronenquelle stellen die blauen Lösungen der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak dar, mit denen, wie H. Behrens²⁵⁾ zeigen konnte, sogar Carbonylhalogenide bis zur Carbonylatstufe reduziert werden: $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2 + 4 \text{Na} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{Na}_2 + 2 \text{NaJ}$. Überhaupt scheint die Bildungstendenz der Carbonylate im Ammonosystem außerordentlich groß zu sein²⁶⁾, wie aus folgenden Reaktionen hervorgeht²⁵⁾:



²¹⁾ W. Hieber u. W. Hübel, Z. Naturforsch. 7b, 322 [1952].

²²⁾ Ebenda, S. 323.

²³⁾ W. Reppe, „Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylen und Kohlenoxyds“, Springer-Verlag 1949, S. 120.

²⁴⁾ P. Krumholz u. H. M. A. Stettiner, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3035 [1949].

²⁵⁾ Z. Naturforsch. 7b, 321 [1952].

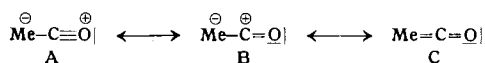
²⁶⁾ Vgl. hierzu die Umsetzungen der Carbonylhydride im Ammonosystem, Anm. 19, S. 124ff.

¹⁹⁾ FIAT Rev., Naturforsch. u. Medizin in Deutschl. 1939–1946 Bd. 24, Teil II, S. 108, 124.

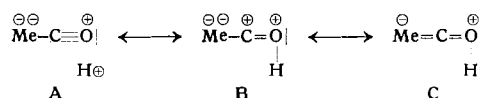
²⁰⁾ W. Hieber u. W. Abeck, Z. Naturforsch. 7b, 320 [1952].

Struktur der Carbonylwasserstoffe

Schon seit der Entdeckung der Carbonylwasserstoffe wurden Erörterungen über ihre Struktur angestellt. Ohne über die Lokalisierung der H-Atome bestimmte Aussagen zu machen, ist die Zusammensetzung der Carbonylhydride zunächst durch die Hypothese von „Pseudonickel-Atomen“ CoH und FeH_2 interpretiert worden²⁷⁾, womit der Existenz der natürlichen Reihe $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — $\text{CoH}(\text{CO})_4$ — $\text{FeH}_2(\text{CO})_4$ Rechnung getragen ist und das Dehydrierungsbestreben und die stets fehlgeschlagene Veresterung der Carbonylhydride gut erklärt wird. Bereits die Säurenatur dieser Verbindungen macht jedoch die Bindung der H-Atome an die äußere Hülle der Reste $\text{Me}(\text{CO})_4$ wahrscheinlich. Einen weiteren Hinweis über die Haftstelle des Wasserstoffs brachten die Bestimmungen der Molvolumina und Parachorwerte der Carbonylhydride²⁸⁾. Beide Befunde sprechen für eine Verkürzung der $\text{Me}-\text{C}$ -Abstände gegenüber dem Nickelcarbonyl, in Übereinstimmung mit Elektronenbeugungsversuchen²⁹⁾. Schon im $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ist der Abstand $\text{Ni}-\text{C}$ kürzer, als es einer Einfachbindung entspricht. *L. Pauling*³⁰⁾ deutet dies im Sinne einer Mesomerie folgender Zustände in den Metallcarbonylen:



Neben B ist besonders der Zustand C mit einer $\text{Me}-\text{C}$ -Doppelbindung für die Abstandsverkürzung verantwortlich. Wenn man versucht, die Formeln für die $\text{Me}-\text{CO}$ -Gruppe auf die $\text{Me}-\text{COH}$ -Gruppe zu übertragen, und daran festhält, daß Sauerstoff erfahrungsgemäß höchstens dreibindig auftritt, so erhält man:



Die tatsächlich beobachtete zusätzliche Abstandsverringerung steht nur mit einem Überwiegen des Valenzzustands C in Einklang. Unter Berücksichtigung des Valenzwinkels des dreibindigen Sauerstoffs ergibt sich, daß der Wasserstoff nicht aus der Oberfläche der Gruppe $\text{Me}(\text{CO})_4$ herausragt³¹⁾, in bester Übereinstimmung mit den aus der Oberflächenspannung ermittelten Parachorwerten.

3. Reduktive Bildung von Carbonylen aus Metallkationen in flüssiger Phase

Bildungsweisen von Metallcarbonylen in Systemen mit flüssiger Phase sind im Laufe der letzten Zeit in immer zunehmendem Maße bekannt geworden^{19, 27)}. Es handelt sich hierbei überwiegend um die CO -Reaktion von Verbindungen mit einer Metall-Schwefel-Bindung, in erster Linie von Nickel-Salzen organischer Thiosäuren, denen sich entsprechende schwefelhaltige Kobaltkomplexe anschließen. In letzter Zeit konnte eine derartige Reaktion, nämlich die Umsetzung des Nickel(II)-dithiobenzoats mit CO bei Gegenwart von NaHS vollständig aufgeklärt werden³²⁾.

²⁷⁾ W. Hieber, Z. angew. Chem. 55, 8 [1942]; Z. angew. Chem. 232, 32 [1937], u. Anm. 8.

²⁸⁾ W. Hieber, F. Seel u. H. Schneider, Ber. dtsch. chem. Ges. 85, 647 [1952].

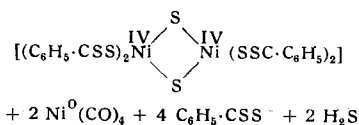
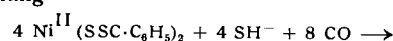
²⁹⁾ L. O. Brockway u. P. C. Cross, J. chem. Physics 3, 828 [1935]; L. O. Brockway u. J. St. Anderson, Trans. Faraday Soc. 33, 1233 [1937]; R. V. G. Ewens u. N. W. Lister, Trans. Faraday Soc. 35, 681 [1939].

³⁰⁾ The Nature of the Chemical Bond, 2. Aufl., New York 1948, S. 251.

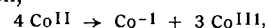
³¹⁾ Vgl. das Kalottenmodell von Kobaltcarbonylwasserstoff, Anm. 28, S. 649.

³²⁾ W. Hieber u. R. Brück, Naturwiss. 36, 312 [1949]; Z. anorg. allg. Chem. 269, 28-39 [1952].

Es hat sich gezeigt, daß das $\text{Ni}(\text{CO})_4$ das eine Folgeprodukt einer Disproportionierungsreaktion ist, die gemäß der Gleichung



verläuft. Wie hieraus ersichtlich, findet also eine Redoxdisproportionierung, $2 \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{Ni}^{4+}$, statt, die derjenigen des Kobalts bei CO -Reaktionen von Kobalt(II)-thioverbindungen,

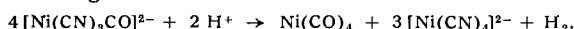


entspricht. Darüber hinaus wurde festgestellt, daß in solchen Systemen sich nur dann Carbonyle bilden, wenn gleichzeitig die Voraussetzungen zur Bildung einer 6fach koordinierten Verbindung des 4wertigen Nickels gegeben sind. Treibender Faktor der Reaktion ist hierbei die Tendenz zur Ausbildung von Komplexen edelgasartigen Typs, wie dies sowohl für das $\text{Ni}(\text{CO})_4$ als auch für die zweikernige μ -Disulfo-Verbindung des 4wertigen Nickels zutrifft. Das 4wertige Nickel ist isoelektronisch mit dem 6fach koordinierten 2wertigen Eisen und 3wertigen Kobalt und fügt sich in entsprechender Abstufung in die homologe Reihe-Pt-Pd-Ni ein.

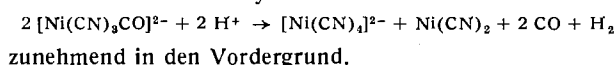
Tatsächlich sollte man im Sinne der obigen Gleichung nur eine 50proz. Carbonylausbeute erwarten. Ob die Carbonylbildung dann zum Stillstand kommt, hängt ganz von der Stabilität der gebildeten Nickel(IV)-Verbindungen ab. Führt man nämlich die Reaktion mit starker Natronlauge anstatt Natriumhydrogensulfid durch, so wirkt die entsprechend gebildete μ -Dioxo-Verbindung auf CO oxydierend und der damit rückgebildete Nickel(II)-Komplex unterliegt dem Reaktionsmechanismus von neuem bis zum praktisch quantitativen Umsatz. Bemerkenswert ist, daß an Stelle der Thiokomponente auch eine andere ähnlicher Deformierbarkeit treten kann, die Nickel(IV)-Komplexe der gleichen Struktur in alkalischem Medium zu bilden vermag, wie es am Nickeldimethylglyoxim nachgewiesen wurde.

Auch die schon lange bekannte Bildung von Nickelcarbonyl durch Einwirkung von CO auf stark alkalische NiS -Suspension, die nach neueren Untersuchungen von *H. Behrens* u. Mitarb. unter absolutem Sauerstoff-Ausschluß gleichfalls zur annähernd quantitativen Carbonylbildung führt, ist wohl in ähnlichem Sinne zu deuten.

Schließlich wurde noch eine weitere Bildungsweise von Nickelcarbonyl, bei der eine Redoxdisproportionierung beteiligt ist, aufgefunden. Das kürzlich³³⁾ isolierte gelbe $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3\text{CO}]$ unterliegt im Neutralpunkt teils einer Disproportionierung, teils einer Oxydation durch die Protonen des Lösungsmittels:



Diese Reaktionsgleichung mit einer 25proz. Carbonylbildung ist nur bei p_{H} 7 realisierbar. Im alkalischen Bereich ist der Carbonylcyano-Komplex völlig stabil, im sauren Gebiet tritt die Oxydation durch Protonen

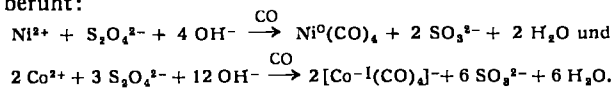


zunehmend in den Vordergrund.

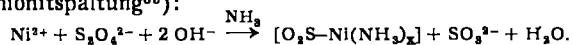
Alle bisher beschriebenen Umsetzungen beruhen letzten Endes auf einer Carbonylbildung durch Redoxdisproportionierung; unmittelbare Reduktionen von Metallverbindungen zum Carbonyl spielen sich nur bei der Hoch-

³³⁾ R. Nast, T. v. Krakkay u. H. Roos, Z. anorg. allg. Chem. im Ersch.

drucksynthese von Metallcarbonylen auf trockenem Wege, namentlich aus Halogeniden oder Chalkogeniden carbonylbildender Metalle ab^{19, 27}). Mit der CO-Reaktion von Nickel(II)- und Kobalt(II)-Salzen bei Gegenwart von Dithionit wurde erstmals eine Carbonylbildung durch unmittelbare Reduktion der Metall(II)-Kationen in homogener flüssiger Phase aufgefunden²⁸). Die Carbonylbildung erfolgt hierbei praktisch vollständig. Die quantitativen Untersuchungen ergaben, daß die Reaktion auf der Oxydation des Dithionits zu Sulfid beruht:



Das zweiwertige Metallion wird hierbei nachweislich direkt zu Ni^0 bzw. Co^0 reduziert. Voraus geht eine Dithionitspaltung²⁹):



Die CO-Reaktion greift gerade an der nichtionogenen Anlagerungsverbindung, die das Metall in kovalenter Bindung mit dem Schwefel-Atom enthält, ein; sie liegt im Falle der tiefroten Nickel-Verbindung nur im Gleichgewicht neben Hexammin-Nickel-Kation vor, während sie beim Kobalt tief braunrot und viel beständiger ist. Die reduzierende Wirkung der Sulfoxylsäure übertrifft noch erheblich die des Dithionits. Indem nun das Ammoniak schrittweise durch Kohlenoxyd substituiert wird, letzten Endes bis zum Zustandekommen der Kohlenoxydverbindung mit abgeschlossener Schale, wird noch eine erhebliche Verschiebung des Redoxpotentials — wie sonst oft bei Komplexbildung — herbeigeführt. Versuche mit Rongalit oder Kobaltsulfoxylat³⁰) an Stelle von Dithionit bestätigen, daß bei der Carbonylbildung ein Reaktionsvorgang über Sulfoxylat-Ion die entscheidende Rolle spielt.

Die dargelegten neueren Anschauungen und Versuchsergebnisse auf dem Gebiet der Metallcarbonyle haben einer-

²⁸) W. Hieber u. E. O. Fischer, Z. anorg. allg. Chem. 1952, im Erscheinen.

³⁰) R. Scholder u. G. Denk, Z. anorg. allg. Chem. 222, 17 [1935].

seits zur Strukturaufklärung der Metallcarbonylwasserstoffe und ihrer Derivate geführt, andererseits konnten neue rationelle Darstellungsmethoden für die Carbonyle des Kobalts und Nickels entwickelt werden.

In valenzchemischer Hinsicht läßt sich feststellen, daß auf keinem anderen Teilgebiet die Konzeption der Edelgaskonfiguration eine so entscheidende Rolle spielt wie in der Carbonylchemie. Demgegenüber tritt der Begriff der Oxydationszahl in seiner Bedeutung weit zurück. Es zeigt sich immer wieder, daß extrem niedrige Oxydationszahlen, wie sie sonst bei Metallen nie vorkommen, auftreten, wenn hierdurch das zentrale Metallatom eine abgeschlossene Edelgasschale erlangen kann.

Ferner läßt sich das reaktive Verhalten sehr vieler Vertreter dieser Verbindungsklasse nicht mehr durch eine einzige Strukturformel „registrieren“, sondern nur unter Zuhilfenahme mehrerer mesomerer Grenzstrukturen richtig beschreiben. Wie schon früher so hat auch die neuere Entwicklung der Kohlenoxyd-Chemie wesentlich zur Verfeinerung unserer Valenzvorstellungen beigetragen.

An der Bearbeitung der behandelten Probleme hatten besonderen Anteil die Herren Dr. R. Brück, Dr. E. Böckly, Dr. E. O. Fischer, Dr. H. Roos, Dr. D. v. Pigenot, Dipl.-Chem. W. Hübel, Dipl.-Chem. W. Abeck, Dipl.-Chem. Chr. Bartenstein und Dipl.-Chem. H. K. Platzer. Der Autor ist ihnen allen für ihre geschickte und aufopferungsvolle Mitarbeit zu aufrichtigem Dank verbunden. Für die wertvolle Unterstützung unserer Arbeiten sprechen wir besonders der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, „Fonds der Chemie“, unseren verbindlichsten Dank aus. Ferner wurden die Arbeiten durch Überlassung von Chemikalien, apparativen Einrichtungen und Bereitstellung von Mitteln in dankenswerter Weise durch Herrn Direktor Dr. Dr.-Ing. e. h. E. Kuss, Duisburger Kupferhütte, die Direktion der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen-Rhein, die Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, und durch den Bund der Freunde der Technischen Hochschule München sowie durch Zuwendungen aus ERP-Mitteln wesentlich gefördert.

Eingeg. am 18. Juli 1952 [A 447]

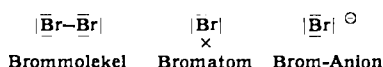
Über positives Halogen

Von Dr. PH. FRESSENIUS, Karlsruhe-Durlach

Aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der T. H. Karlsruhe

Der Begriff „positives“ Halogen wird erläutert und der für die Reaktionsweise organisch gebundenen Halogens wichtige alternierende Effekt besprochen. Beispiele von positivem Jod, Brom und Chlor werden angeführt. Das positive Halogen stammt aus Halogenmolekeln, aus unterhalogeniger Säure oder liegt in organischer Bindung vor. Organisch gebundenes „positives“ Halogen kann unter bestimmten Umständen durch homolytischen Bindungszerfall auch als Atom, der Molekelrest als Radikal reagieren. Je nach Reaktionspartner kann „positives“ Halogen sich sogar als Anion von der organischen Molekel ablösen. Fluor tritt nicht als „positives“ Halogen auf.

Die Halogene stehen in der 7. Gruppe des periodischen Systems. Die Halogenatome haben also 7 Außenelektronen, das Halogen-Anion hat 8, z. B.:



Mit dem Begriff „Halogen“ verbindet sich unwillkürlich die Vorstellung von Anionen, weil Halogene in dieser Form in der analytischen Chemie, der pharmazeutischen Praxis und im täglichen Leben eine große Rolle spielen.

Man kennt indes heute viele Fälle, in denen Chlor, Brom und Jod als Kationen mit 6 Außenelektronen auftreten,

z. B.: $|\overline{\text{Br}}^\oplus$. Es soll dabei hier nicht unterschieden werden, ob es sich bei solchen Reaktionen um echte ionische oder um kryptoionische handelt¹). Nachstehend wird der Begriff des Halogen-Kations an einigen interessanten Beispielen, auch aus der pharmazeutischen Chemie, erläutert.

Alternierender Effekt

Sind in einer Molekel Atome ungleicher Elektronenaffinität aneinander gebunden, so ist die Bindung elektrisch unsymmetrisch (polarisiert). Diese Unsymmetrie

¹) Über die Formulierung s. a. Hughes, Reaction of Halides in Solution, Quart. Rev. 5, 266 [1951].