

WALTER HIEBER und RUDOLF BREU

# ÜBER DIE REAKTIONSWEISEN DES KOBALTCARBONYL-QUECKSILBERS UND ANDERER METALL-KOBALTCARBONYLE<sup>1)</sup>

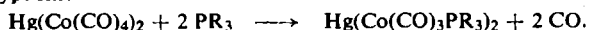
Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 16. März 1957)

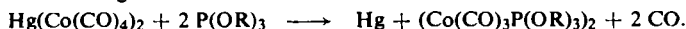
Bei Umsetzungen mit verschiedenen Komplexliganden erweist sich Kobaltcarbonyl-quecksilber als vorzügliches Agens zur Beurteilung des jeweiligen Reaktionstyps. Mit N- und O-Basen sowie mit Isonitrilen entstehen unter Valenzdisproportionierung und Abscheidung von metallischem Quecksilber dieselben Reaktionsprodukte wie mit Kobalttetra- bzw. tricarbonyl, z. B.:

$$3 \text{ Hg}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2 + 12 \text{ NH}_3 \longrightarrow 3 \text{ Hg} + 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2 + 8 \text{ CO}.$$

Phosphine, Arsine, Stibine gehen Substitutionsreaktionen unter Erhaltung des Formeltyps ein:



Phosphorigsäureester und Acetylene bewirken schließlich Substitution unter Hg-Abscheidung:



Auch andere Metall-kobaltcarbonyle, wie Kobaltcarbonyl-cadmium, -zinn, -zinn sowie -thallium sind Substitutionsreaktionen mit Triphenylphosphin zugänglich, während mit N-Basen u. a. Addukte wie  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$  gebildet werden. — Die verschiedenartigen Reaktionsweisen werden mit der speziellen Bindungsart der Komplexliganden, besonders hinsichtlich der Ausbildung einer Doppelbindungsstruktur, erklärt.

Nach neueren Anschauungen über Umsetzungen von Metallcarbonylen lassen sich zwei *Reaktionstypen* unterscheiden. Während die Carbonyle der 3d-Metalle mit N- und O-Basen unter *Valenzdisproportionierung* des Carbonylmetalls salzartige Verbindungen mit ein<sup>2)</sup>- oder mehrkernigem<sup>3)</sup> Carbonylmetallat-Anion und zweiwertigem Kation, gewöhnlich vom Hexammintyp bilden, gehen andere Liganden, wie Verbindungen des dreiwertigen Phosphors und seiner Homologen<sup>4)</sup> oder Acetylene<sup>5)</sup>, eine *echte Substitution* ein, d. h. Kohlenoxyd wird hierbei unter Erhaltung des Formeltyps durch die gleiche Anzahl des betreffenden Liganden ersetzt. *Isonitrile* reagieren mit Eisencarbonylen<sup>6)</sup> oder mit Nickelcarbonyl<sup>7)</sup> unter Substitution, mit Kobaltcarbonylen hingegen entstehen unter Valenzdisproportionierung ionogen gebaute Verbindungen mit Pentaisionitril-kobalt(I)-Kation<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> 82. Mitteil. über Metallcarbonyle; vgl. auch W. HIEBER und R. BREU, *Angew. Chem.* **68**, 679 [1956]. 81. Mitteil.: W. HIEBER und R. WERNER, *Chem. Ber.* **90**, 1116 [1957].

<sup>2)</sup> W. HIEBER, J. SEDLMEIER und W. ABECK, *Chem. Ber.* **86**, 700 [1953]; **87**, 25, 789 [1954].

<sup>3)</sup> W. HIEBER und G. BRENDL, *Z. anorg. allg. Chem.* **289**, 324, 338 [1957]; W. HIEBER, J. SEDLMEIER und R. WERNER, *Chem. Ber.* **90**, 278, 286 [1957].

<sup>4)</sup> W. REPPE und W. J. SCHWECKENDIEK, *Liebigs Ann. Chem.* **560**, 104 [1948]; G. WILKINSON, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 5502 [1951]; I. W. IRVINE und G. WILKINSON, *Science* [Washington] **113**, 742 [1951].

<sup>5)</sup> H. W. STERNBERG, I. WENDER und Mitarbb., *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 1457 [1954].

<sup>6)</sup> W. HIEBER und D. V. PIGENOT, *Chem. Ber.* **89**, 193, 610, 618 [1956], und die dort zit. Lit.

<sup>7)</sup> W. HIEBER und E. BÖCKLY, *Z. anorg. allg. Chem.* **262**, 344 [1950].

Nach den bisherigen Erfahrungen muß somit in jedem Einzelfall untersucht werden, um welchen *Reaktionstyp* es sich bei solchen Umsetzungen handelt. So war auch die Frage zu klären, inwieweit bei der *Reaktion des Kobaltcarbonyls mit Triphenylphosphin* zum Unterschied von den Umsetzungen mit N- und O-Basen oder Isonitrilen tatsächlich eine echte Substitution vorliegt. Für die Beurteilung des jeweiligen Reaktionstyps erwies sich das bekannte *Kobaltcarbonyl-quecksilber* als hervorragend geeignetes Agens.

# I. REAKTIONEN MIT KOBALTCARBONYL-QUECKSILBER

Kobaltcarbonyl-quecksilber zeigt grundsätzlich beide Reaktionstypen, wobei bei den Substitutionen zwischen solchen ohne oder mit Quecksilber-Abscheidung zu unterscheiden ist.

## 1. Reaktionen mit N- und O-Basen sowie mit Nitrilen

Reaktionen mit einer *Valenzdisproportionierung* des Metallatoms verlaufen *unter Abscheidung metallischen Quecksilbers* und können alsdann auf die des reinen Kobaltcarbonyls zurückgeführt werden. Die Verwendung von Kobaltcarbonyl-quecksilber bietet bei solchen Umsetzungen gegenüber dem reinen Kobaltcarbonyl oft den Vorteil bequemer Zugänglichkeit durch übliche Laboratoriumsverfahren<sup>8)</sup> und größerer Stabilität; die auf diesem Wege erhaltenen Reaktionsprodukte fallen ferner infolge der langsamer verlaufenden Umsetzung im allgemeinen in größerer Reinheit an.

Die Umsetzung mit *Pyridin* erfolgt auf folgende Weise:



Während sich nun diese Reaktionen des Kobaltcarbonyl-quecksilbers mit N-Basen als den stärker komplexbildenden Liganden verhältnismäßig rasch abspielen, wirken O-Basen wie *Aceton* nur sehr langsam unter Hg-Abscheidung ein. Daher ist es auch möglich, Kobaltcarbonyl-quecksilber aus Aceton-Wasser umzukristallisieren oder Substitutionsreaktionen, die im allgemeinen erheblich rascher verlaufen, in diesem Medium durchzuführen. Immerhin kann man beim Lösen der Quecksilberverbindung in Aceton bereits langsame, geringe Gasentwicklung (CO-Entbindung) beobachten, die in indifferenten Mitteln wie Benzol oder Petroläther völlig ausbleibt. Erst im Verlauf mehrerer Tage scheidet sich aus Lösungen von Kobaltcarbonyl-quecksilber in solchen O-haltigen Mitteln bei gewöhnlicher Temperatur metallisches Quecksilber in langsam zunehmender Menge ab, während die bekannte Reaktion des Kobaltcarbonyls mit O-Basen abläuft.

Mit *Nitrilen*, wie Acetonitril oder Benzonitril, erfolgt ebenfalls Valenzdisproportionierung gemäß  $3 \text{ Co}^0 \longrightarrow 2 \text{ Co}^{-1} + \text{Co}^{\text{II}}$  unter Hg-Abscheidung<sup>9)</sup>. Es wurden hierbei jedoch vorzugsweise Übergangstypen unpolarer Natur mit CO-Brücken erhalten (l. c.<sup>2)</sup>, S. 705).

Am schon früher<sup>2)</sup> untersuchten Verhalten des Kobaltcarbonyl-quecksilbers gegenüber *Isonitrilen* schließlich erkennt man das Bestreben zur Bildung sowohl des Tetracarbonyl-Anions als auch des Pentaisionitril-kobalt(I)-Kations. Diese Um-

<sup>8)</sup> W. HIEBER, E. O. FISCHER und E. BÖCKLY, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 308–316 [1952].

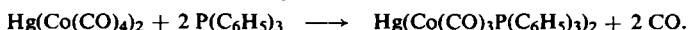
<sup>9)</sup> R. WIESBOECK, Diplomarb., T. H. München 1955.

setzungen verlaufen verhältnismäßig rasch, und es ist bemerkenswert, daß nicht nur aromatische, sondern auch die schwächer komplexbildenden aliphatischen Isonitrile gleichartig reagieren.

## 2. Reaktionen mit Phosphinen u. ä.: Substitutionen unter Beibehaltung des Formeltyps

Außerdem wurden nun Reaktionen aufgedeckt, die unter Beibehaltung des Formeltyps, d. h. *ohne Hg-Abscheidung* vor sich gehen. In diesem Falle handelt es sich stets um *echte Substitutionsreaktionen*.

Kobaltcarbonyl-quecksilber reagiert unmittelbar in acetonischer Lösung äußerst lebhaft mit *Triphenylphosphin*, und zwar unter Substitution von 1 Mol Kohlenoxyd pro g-Atom Kobalt durch das Phosphin:



Das feinkristalline, in polaren wie unpolaren Mitteln unlösliche Reaktionsprodukt ist durch sehr große Beständigkeit ausgezeichnet. Natriumsulfid sowie Kaliumjodid oder Kaliumcyanid greifen zum Unterschied von Kobaltcarbonyl-quecksilber nicht an. Triphenylphosphin erwies sich schließlich als hervorragendes Reagens auf  $\text{Hg}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$ , es eignet sich sogar zu seiner quantitativen Bestimmung.

Auch die homologen Verbindungen des Arsens und Antimons, *Triphenylarsin* und *Triphenylstibin*, führen zu entsprechenden monosubstituierten Derivaten,  $\text{Hg}(\text{Co}(\text{CO})_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$  und  $\text{Hg}(\text{Co}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ , die in Aussehen und Eigenschaften der Phosphinverbindung äußerst ähnlich sind.

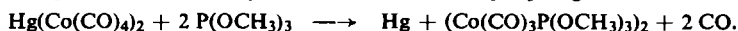
Die allgemeine Erfahrung, daß Komplexliganden mit aliphatischem Rest schwächer reagieren, wird auch bei der analogen Umsetzung mit *Triäthylphosphin* bestätigt. Sie verläuft erheblich langsamer als mit Triphenylphosphin; es entsteht Bis-[kobalt-tricarbonyl-triäthylphosphin]-quecksilber,  $\text{Hg}(\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2$ , bereits neben geringer Zersetzung von Kobaltcarbonyl-quecksilber. Die Löslichkeit dieser Verbindung in organischen Mitteln, wie Äther und Benzol, spricht allgemein für den unpolaren Charakter dieses Verbindungstyps.

Mit *Tricyclohexylphosphin* und  $\text{Hg}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$  in *p*-Xylol-Lösung findet ebenfalls Reaktion unter Entbindung von 1 CO/Co statt. Das gebildete  $\text{Hg}(\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_2$  ist wie die Phenylverbindung unlöslich in organischen Mitteln; die Substitution erfolgt jedoch wesentlich langsamer. Offensichtlich macht sich hierbei bereits das Fehlen des stabilisierenden aromatischen Systems bemerkbar.

Insgesamt handelt es sich somit bei den phosphinhaltigen Derivaten des Kobaltcarbonyls um *echte Substitutionsprodukte*. Die früher (l. c.<sup>2</sup>, S. 790) beobachtete Leitfähigkeit von Kobalt-tricarbonyl-triphenylphosphin in Pyridin oder Aceton, die zunächst eine ionogene Struktur desselben nahelegen schien, ist jedenfalls nur auf partielle Zersetzung in diesen Mitteln zurückzuführen.

## 3. Substitutionsreaktionen unter Quecksilber-Abscheidung

Schließlich sind auch Substitutionen bekannt, die unter Abscheidung von Quecksilber verlaufen. So konnte gezeigt werden, daß bei der äußerst langsamen Umsetzung des Kobaltcarbonyl-quecksilbers mit *Phosphorigsäure-trimethylester* Quecksilber-Abscheidung unter Entbindung von 1 Mol Kohlenoxyd pro g-Atom Kobalt erfolgt:



In der Literatur sind bereits derartige Reaktionen von Kobalttetracarbonyl mit *Phosphorigsäureestern* beschrieben<sup>10)</sup>, die zu monosubstituierten Tricarbonylderivaten führen. In gleicher Weise reagieren *Acetylene*, z. B. Phenylacetylen, mit Kobaltcarbonyl-quecksilber unter Hg-Abscheidung<sup>9)</sup>. Die entstehenden Verbindungen sind echte Derivate des dimeren Kobalttetracarbonyls<sup>5)</sup>:



Insgesamt ist es so sehr kennzeichnend, daß das Kobaltcarbonyl-quecksilber die beiden Reaktionsarten in sich vereinigt. Je nach der Natur der komplexbildenden Liganden erhält man Valenzdisproportionierungen des Carbonylkobalts oder echte Substitutionen, letztere unter Quecksilber-Abscheidung oder unter Erhaltung des Verbindungstyps.

## II. REAKTIONEN MIT ANDEREN METALL-KOBALTCARBONYLEN

Beim *Kobaltcarbonyl-cadmium* sind gleichfalls zwei verschiedene Reaktionstypen festzustellen. Jedoch *entfällt* die Reaktion unter Valenzdisproportionierung; denn eine Abscheidung von Cd-Metall kommt schon wegen des unedleren Charakters desselben nicht in Frage. N-Basen, d. h. *Amine* werden vielmehr an das Cadmium als Additionszentrum nur angelagert. Bereits früher wurde beobachtet<sup>11)</sup>, daß Kobaltcarbonyl-cadmium in Benzol-Lösung mit Pyridin oder *o*-Phenanthrolin unter Bildung dunkel gefärbter Additionsverbindungen reagiert. Erst in neuerer Zeit konnten die reinen Verbindungen mit N-Basen dargestellt werden, z. B. Diammin- oder *o*-Phenanthrolin-cadmium-bis-[tetracarbonyl-kobaltat(−I)]<sup>12)</sup>:  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$  und  $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$ .

Sogar *Isonitrile* reagieren in diesem Sinn. Mit *p*-Methoxy-phenylisonitril entsteht ohne Kohlenoxydentwicklung ein Additionsprodukt, wohl Bis-[*p*-methoxy-phenylisonitril]-cadmium-bis-[tetracarbonyl-kobaltat]. Dies ist insofern bemerkenswert, als Isonitrile sonst leicht Substitutionsreaktionen oder Umsetzungen unter Valenzdisproportionierung eingehen<sup>13)</sup>.

In gleicher Weise bildet sich aus Kobaltcarbonyl-cadmium und *Triäthylphosphin* ein *Addukt* in Form eines gelblichen Öls. Daß tatsächlich eine Umsetzung stattgefunden hat, wird durch Indifferenz des Produkts gegenüber Triphenylphosphin bewiesen.

Mit *Triphenylphosphin* entsteht nämlich wieder in glatter Weise unter Substitution von 1 Mol. CO pro Kobalt Bis-[kobalt-tricarbonyl-triphenylphosphin]-cadmium,  $\text{Cd}(\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ , das sich von der analogen Quecksilberverbindung durch hellere Farbe und geringere Luftbeständigkeit unterscheidet. Es ist gleichfalls in den üblichen Mitteln unlöslich, dagegen löslich in Pyridin, aus dem es durch Wasserzusatz unverändert ausgefällt werden kann. Die Pyridinlösung zeigt keine Leitfähigkeit.

Den Reaktionen von Kobaltcarbonyl-quecksilber und -cadmium mit Triphenylphosphin schließen sich nun, wie weiter gezeigt wird, die der anderen Schwermetall-kobaltcarbonyle an.

<sup>10)</sup> A. SACCO, Ann. Chimica **43**, 495 [1953].

<sup>11)</sup> W. HIEBER und U. TELLER, Z. anorg. allg. Chem. **249**, 43 [1942].

<sup>12)</sup> H. FRÄNKEL, Dissertat., T. H. München 1955.

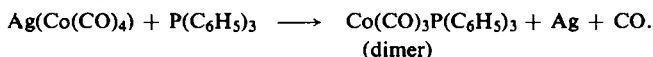
<sup>13)</sup> Weitere Untersuchungen, insbesondere auch mit anderen Liganden, sind im Gange.

Mit *Kobaltcarbonyl-zink* entsteht in nur langsamer Reaktion die Phosphinverbindung  $\text{Zn}(\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ . Die rotbraune Substanz ist mäßig löslich in Pyridin, Aceton und Benzol und dem reinen Kobaltcarbonyl-phosphin-Derivat von W. REPPE und Mitarbb.<sup>4)</sup> in Aussehen und Eigenschaften recht ähnlich. Es ergibt sich also eine deutliche Abstufung in den Eigenschaften zwischen der entsprechenden Hg- bzw. Cd-Verbindung und dem Zinkderivat. Dies kann vielleicht auf die verschiedenen Atom- und Ionenradien zurückgeführt werden (Radien Zn 1.31, Cd und Hg 1.48 Å;  $\text{Zn}^{2+}$  0.83,  $\text{Cd}^{2+}$  1.03,  $\text{Hg}^{2+}$  1.12 Å). Das Zink verschwindet gewissermaßen infolge seiner geringen Größe im Molekül und trägt so nicht zu den chemischen Eigenschaften bei.

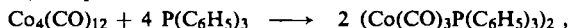
Ähnlich wie die Zinkverbindung verhält sich Bis-[kobalt-tricarbonyl-triphenylphosphin]-*zinn* (Sn 1.30 Å), eine dunkelrote benzollösliche Verbindung.

Schließlich gibt *Tris-[kobaltcarbonyl]-thallium*,  $\text{Tl}(\text{Co}(\text{CO})_4)_3$ , mit Triphenylphosphin unter Substitution von 1 Mol. CO/Co tiefviolett *Tris-[kobalt-tricarbonyl-triphenylphosphin]-thallium*,  $\text{Tl}(\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$ .

Allgemein ist festzustellen, daß die durch Triphenylphosphin substituierten Verbindungen stabiler sind als die entsprechenden reinen Carbonyle. Versuche, das wenig beständige *Kobaltcarbonyl-silber*<sup>8)</sup> durch Umsetzung mit Triphenylphosphin zu stabilisieren, verliefen indessen erfolglos. Unter Abscheidung von metallischem Silber und Gasentwicklung entstand das Monophosphin-Derivat des Kobaltcarbonyls:



Auch das tetramere *Kobalttricarbonyl* reagiert mit  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  ohne CO-Entbindung. Die gebildete rotbraune Substanz erweist sich als identisch mit dem Kobalt-tricarbonyl-triphenylphosphin, entspr.

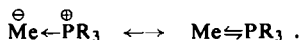


das damit weiterhin als echtes Substitutionsprodukt des Kobalttetracarbonyls charakterisiert ist.

Salzartig gebaute Kobaltcarbonyle, wie *Natriumtetracarbonyl-kobaltat*(-I),  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ , setzen sich mit Triphenylphosphin nicht um. Auch die Diammincadmium-Verbindung, der gegenüber den anderen Metall-kobaltcarbonylen bereits mehr polare Struktur zuzuschreiben ist, gibt kein definiertes Phosphinprodukt mehr. Die Substitution von Carbonylen mit Triphenylphosphin ist somit auf rein unpolar gebaute Substanzen beschränkt.

### III. ZUR THEORIE DER BINDUNG VON PHOSPHINEN, ISONITRILEN UND VERSCHIEDENEN N-BASEN ALS KOMPLEXLIGANDEN

Ähnlich dem Kohlenoxyd ist auch bei *Phosphinen* in Komplexverbindungen die Ausbildung einer Doppelbindungsstruktur anzunehmen:



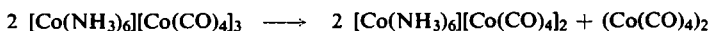
Die Elektronen des Zentralatoms können im unbesetzten 3d-Niveau des Phosphors untergebracht werden. *Arsine* und *Stibine* werden als Komplexliganden trotz ihrer verschiedenen Dipolmomente<sup>14)</sup> in strukturell ähnlicher Art gebunden. Bildungs-

<sup>14)</sup> E. BERGMANN und W. SCHÜTZ, Z. physik. Chem., Abt. B 19, 401 [1932].

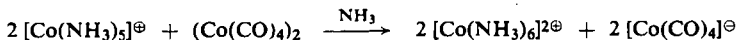
tendenz und Stabilität der bei solchen Substitutionsreaktionen von Metallcarbonylen entstehenden Derivate, deren Bautyp stets dem der betreffenden Stammverbindung entspricht, sind auf die gleichen, in solchen Fällen vorliegenden Bindungsverhältnisse zurückzuführen. Der Bindungszustand des Triphenylphosphins in den Komplexen muß somit weitgehend dem des CO im  $\text{Hg}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$  entsprechen.

Bei Liganden wie *Phosphorigsäureestern* ist infolge des elektronegativen Charakters der Alkoxygruppen die Tendenz zur Doppelbindungsstruktur noch stärker, sie reagieren bereits unter Hg-Abscheidung. So erlauben die Reaktionen des Kobaltcarbonyl-quecksilbers gewisse Rückschlüsse auf die Bindungsart zwischen Metallatom und Liganden.

*Ammoniak* oder *Amine* andererseits sind wegen des Fehlens eines d-Niveaus beim Stickstoff zu einer Doppelbindungsstruktur in Komplexen nicht befähigt. Bei den Reaktionen solcher N-Basen mit Metallcarbonylen wird die hohe (formale) negative Aufladung des Metallatoms durch einen Redoxvorgang unter Bildung des Carbonylmetallat-Anions weitgehend ausgeglichen; denn im Hexammin-kobalt(II)-Kation liegt ein Dipolkomplex vor, und im Anion  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$  ist der Doppelbindungseffekt zwischen Zentralatom und CO besonders stark ausgeprägt<sup>15)</sup>. Wenn es hierbei nicht zur Bildung von Hexammin-kobalt(III)-Kation kommt, so ist dies, wie schon früher ausgeführt<sup>2)</sup>, durch den Redoxzerfall gemäß:

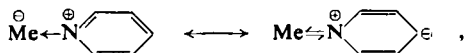


zu erklären. Ein Ammoniakat  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^\oplus$  würde aus ähnlichen Gründen einem Zerfall



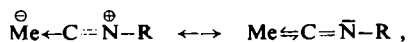
unterliegen.

In aromatischen Systemen, wie Pyridin, ist bereits geringe Mesomeriemöglichkeit vorhanden<sup>16)</sup>:



die beim *o*-Phenanthrolin schon viel stärker in Erscheinung tritt.

Eine Übergangsstellung zwischen N-Basen und Phosphinen nehmen *Isonitrile* ein. Grundsätzlich ist die Ausbildung einer Doppelbindungsstruktur möglich<sup>6)</sup>



jedoch nicht so ausgeprägt wie beim Kohlenoxyd. Im Isonitril besitzt das N-Atom vermöge seiner um eine Einheit niedrigeren Kernladung auch geringere Elektronenaffinität als das O-Atom im CO:



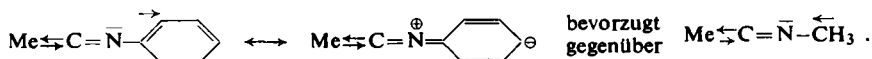
Für diese Annahme spricht auch das hohe Dipolmoment von  $\mu_D = 5.0 \text{ D}$  für  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)$ , das hauptsächlich einer polaren Struktur im Sinne von

<sup>15)</sup> W. HIEBER, F. SEEL und H. SCHNEIDER, Chem. Ber. 85, 647 [1952].

<sup>16)</sup> W. HIEBER, W. ABECK und H. K. PLATZER, Z. anorg. allg. Chem. 280, 252 [1955].

$\text{Me} \leftarrow \text{C} \equiv \text{N}^+ - \text{R}$  zuzuschreiben ist<sup>17)</sup>, ferner die Addition von Isonitril an Kobaltcarbonyl-cadmium, ähnlich den N-Basen.

Bei echten Substitutionsreaktionen von Carbonylen mit Isonitrilen, wie beim  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , ist ein gradueller Unterschied in der Reaktionsfähigkeit zwischen Aryl- und Alkylverbindung festzustellen; das Phenylisonitril ist infolge der elektronenanziehenden Wirkung der Phenylgruppe dem CO ähnlicher als das Methylisonitril, da die auf das Elektronensystem des Stickstoffs schiebende Wirkung der Methylgruppe die Ausbildung einer Doppelbindung verringert:



Die Zwischenstellung der Isonitrile ergibt sich ferner daraus, daß gerade edelgas-konfigurierte Komplexe mit *mittlerer* Oxydationsstufe des Zentralatoms bevorzugt sind, z. B.  $[\text{Co}(\text{CNR})_5]^{2+}$ ,  $[\text{Mn}(\text{CNR})_6]^{2+}$ , während CO-haltige Kationen oder isonitrilhaltige Anionen nicht existieren. Dementsprechend ist  $[\text{Co}(\text{CNR})_5]^{2+}$  instabil und wird leicht zum  $[\text{Co}(\text{CNR})_5]^0$  reduziert<sup>18)</sup>.

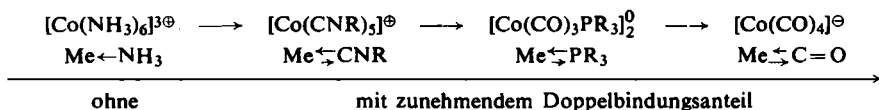
Insgesamt lassen sich nunmehr die Reaktionsweisen der Carbonyle der Eisengruppe wie folgt zusammenfassen:

Übersicht über die Reaktionsweisen von Metallcarbonylen mit verschiedenen Komplexliganden

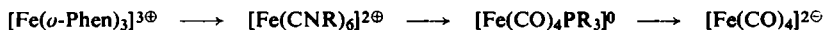
Ligand	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$	$\text{Hg}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$	$\text{Cd}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$
$\text{NH}_3$	—	Dispr.	Dispr.	Dispr. + Hg-A. *)	Addition
Pyridin	Dispr.	Dispr.	Dispr.	Dispr. + Hg-A.	Addition
<i>o</i> -Phen. **)	Subst.	Dispr.	Dispr.	Dispr. + Hg-A.	Addition
Isonitril	Subst.	Subst.	Dispr.	Dispr. + Hg-A.	Addition
$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	Subst.			Substitution	Addition
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Subst.	Subst.	Subst.	Substitution	Subst.
$\text{P}(\text{OR})_3$	Subst.		Subst.	Subst. + Hg-A.	

\*) A. = Abscheidung; \*\*) *o*-Phen. = *o*-Phenanthrolin.

Es ergibt sich damit die folgende Reihe der edelgaskonfigurierten Kobaltkomplexe mit verschiedenen Liganden und Oxydationszahlen:



In analoger Weise lassen sich die Verhältnisse bei den entsprechenden Verbindungen des Eisens darstellen:



<sup>17)</sup> E. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. **287**, 223 [1956].

<sup>18)</sup> A. SACCO, Gazz. chim. ital. **84**, 370 [1954].

Abschließend kann somit festgestellt werden: *Substitution* in Carbonylen erfolgt vorwiegend mit Komplexligenanden, deren Bindungszustand dem des Kohlenoxyds ähnlich ist. Ist dies nicht der Fall, so erfolgt Stabilisierung durch einen *Redoxvorgang*. Nur wenn unter besonderen Umständen eine derartige Valenzdisproportionierung aus energetischen Gründen nicht begünstigt ist, entstehen Produkte wie z. B.  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ <sup>16)</sup>; sie zeigen im allgemeinen mehr polaren Charakter.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und der DIREKTION DER BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG., Ludwigshafen, danken wir verbindlichst für die wertvolle Unterstützung unserer Arbeiten.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bezüglich *Arbeitsmethodik* kann im allgemeinen auf frühere Arbeiten<sup>2)</sup> verwiesen werden. Die Umsetzungen, besonders mit den sehr empfindlichen Carbonylmetallat-Lösungen müssen unter sorgfältigem Ausschluß des Luftsauerstoffs durchgeführt werden.

Die *Durchführung der Analysen* der sehr resistenten phosphinhaltigen Substanzen bereitete zum Teil erhebliche Schwierigkeiten. Zur *Bestimmung der Metalle* erwies sich der Aufschluß mit einem Gemisch von etwa 5 ccm konz. Salzsäure und 5 ccm Perhydrol als zweckmäßig; dabei bildet sich kein flüchtiger Carbonylwasserstoff. Beim Verdünnen fällt Triphenylphosphinoxid-hydrochlorid aus, das infolge adsorbierten Kobaltsalzes grün erscheint. Man extrahiert die Phosphinkomponente mit Benzol und bestimmt aus der wäßrigen Phase das Kobalt nach Abtrennung des Beimetalls als  $\text{CoPyr}_4(\text{SCN})_2$ .

Die *Phosphorbestimmung* erfolgt durch Aufschluß mit  $\text{Na}_2\text{O}_2\text{-KNO}_3$  (10:1) in der PARR-Bombe und Fällung mit Ammoniummolybdat nach Woy.

### I. Reaktionen des Kobaltcarbonyl-quecksilbers

#### 1. Reaktionen mit N- und O-Basen

*Reaktion mit Pyridin:* In einem evakuierten Schlenk-Rohr (250 ccm) werden zu 653.2 mg Kobaltcarbonyl-quecksilber (1.205 mMol) 15 ccm Pyridin eingesaugt. Es entsteht eine tief rotviolette Lösung. Schon nach kurzer Zeit erfolgt Gasentwicklung unter Abscheidung von metallischem Quecksilber. Bei der Umsetzung werden 69.3 ccm CO (red.) (3.09 mMol), entspr. 2.57 CO pro  $\text{Hg}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$ , frei (ber. 2.67 CO/ $\text{Hg}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$ ).

*Reaktion mit Ammoniak:* In eine Lösung von Kobaltcarbonyl-quecksilber in Petroläther wird langsam Ammoniak eingeleitet. Außer metallischem Quecksilber scheiden sich unter Entfärbung der dunkelrotbraunen Lösung orangefarbene Kristalle ab, die als  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ <sup>2)</sup> identifiziert wurden.

Das Verhalten gegenüber Aceton wurde bereits beschrieben (S. 1260).

#### 2. Reaktionen mit Phosphinen, Triphenyl-arsin und -stibin

a) *Bis-[kobalt-tricarbonyl-triphenylphosphin]-quecksilber:* 3.445 g Kobaltcarbonyl-quecksilber (6.35 mMol) werden in einem Schlenk-Rohr in 50 ccm Aceton gelöst, eingefroren und ein Überschuß von 4.17 g Triphenylphosphin (15.9 mMol) zugegeben. Sodann wird evakuiert und aufgetaut. Die Umsetzung tritt alsbald unter kräftiger Gasentwicklung und Auflösung des Phosphins ein. Bei Zimmertemperatur werden insgesamt 272.8 ccm CO (red.), entspr. 12.2 mMol, entbunden, d. i. 0.96 Mol CO/Co. Die abgeschiedene gelbe feinkristalline Substanz wird über einer G4-Fritte gesammelt, zur Entfernung des überschüssigen Triphenylphosphins gründlich mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 97% d. Th.



Unter dem Mikroskop hexagonale Prismen und Blättchen, die äußerst luftbeständig, unlöslich in allen gebräuchlichen Mitteln und stabil gegenüber nichtoxydierenden konz. Säuren sind. Die hydrophobe Substanz gibt im Gegensatz zum Kobaltcarbonyl-quecksilber auch nach 60 stdg. Schütteln mit wäßriger Natriumsulfidlösung keine Spur  $\text{HgS}$ ; mit konz.  $\text{KCN}$ -oder  $\text{KJ}$ -Lösung findet gleichfalls keine Reaktion statt.

Zur *Quecksilberbestimmung* muß die Substanz zunächst in einem Quarzrohr im Sauerstoffstrom verbrannt werden. Die flüchtigen  $\text{Hg}$ -haltigen Anteile werden in mit  $2n$   $\text{HNO}_3$  und  $\text{NH}_3$ -Perhydrol beschickten Waschflaschen aufgefangen.  $\text{Hg}$  wird mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt und als  $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{HgJ}_4]$  bestimmt<sup>19)</sup>.

$\text{Hg}(\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$  (1011.1) Ber.  $\text{Hg}$  19.84 Co 11.64 P 6.13 CO 16.61  
Gef.  $\text{Hg}$  19.9 Co 11.6 P 6.0 CO 16.5

b) *Bis-[kobalt-tricarbonyl-triphenylarsin]-quecksilber*: 368.0 mg *Kobaltcarbonyl-quecksilber* (0.677 mMol) werden in benzolischer Lösung mit 600 mg *Triphenylarsin* (1.96 mMol), wie bei der Phosphinverbindung beschrieben, umgesetzt. Bei der Reaktion werden 29.9 ccm CO (red.) entbunden, entsprechend 0.99 Mol CO/Co. Die abgeschiedene Substanz wird abfiltriert, mit Äther mehrmals gewaschen und i. Vak. getrocknet. Aussehen und Eigenschaften entsprechen der Triphenylphosphin-Verbindung; desgleichen das IR-Spektrum hinsichtlich der charakteristischen CO-Banden.

$\text{Hg}(\text{Co}(\text{CO})_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$  (1099.0) Ber. Co 10.73 CO 15.30 Gef. Co 10.4 CO 15.1

c) *Bis-[kobalt-tricarbonyl-triphenylstibin]-quecksilber*: Die gelbe mikrokristalline Verbindung fällt beim Zusammenfügen der filtrierten äther. Lösungen von *Kobaltcarbonyl-quecksilber* und *Triphenylstibin* unter lebhafter CO-Entwicklung aus. Sie verhält sich wie die analoge Phosphin- und Arsin-Verbindung.

238.7 mg Subst.: 26.4 ccm CO (red.) (ber. 26.9 für  $\text{Hg}(\text{Co}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ ).

d) *Bis-[kobalt-tricarbonyl-triäthylphosphin]-quecksilber*: 4 g *Kobaltcarbonyl-quecksilber* werden in 150 ccm Benzol gelöst und 5 ccm *Triäthylphosphin*<sup>20)</sup> zugegeben. Nach beendeter Gasentwicklung wird filtriert und die Lösung i. Vak. eingedampft. Beim Behandeln des etwas öligen Rückstandes mit Methanol wird die feinkristalline gelbe Verbindung erhalten; größere Kristalle erscheinen rot. Es wird filtriert, mit wenig Äther nachgewaschen und i. Vak. getrocknet. Die luftbeständige Substanz ist löslich in Äther, Pyridin und Benzol, nur wenig löslich in Aceton und Methanol, unlöslich in Wasser; konz. Salzsäure-Perhydrol greift nur langsam an, rasch hingegen konz. Salpetersäure.

151.4; 161.0 mg  $\text{Hg}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$  entwickeln mit Triäthylphosphin 12.4; 13.7 ccm CO (red.), entspr. 0.99; 1.03 Mol CO/Co.

$\text{Hg}(\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2$  (722.9) Ber.  $\text{Hg}$  27.75 Co 16.31 P 8.57 CO 23.25  
Gef.  $\text{Hg}$  27.3 Co 16.1 P 8.2 CO 23.1

e) *Bis-[kobalt-tricarbonyl-tricyclohexylphosphin]-quecksilber*: 287.0 mg  $\text{Hg}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$  (0.528 mMol) werden in *p*-Xylol gelöst und im evakuierten Schlenk-Rohr mit 500 mg *Tricyclohexylphosphin*<sup>21)</sup> umgesetzt. Bei der Reaktion werden 22.3 ccm CO (red.) frei, entspr. 0.96 Mol CO/Co. Die in glitzernden gelben Kristallen abgeschiedene Substanz wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Sie ist wie die entsprechende Phenylphosphin-Verbindung in den gebräuchlichen Mitteln weitgehend unlöslich.

128.6 mg Subst.: 16.3 ccm CO (red.) (ber. für 3 CO/Co 16.5).

$\text{Hg}(\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_2$  (1047.4) Ber. P 5.90 CO 16.01 Gef. P 5.9 CO 15.8

<sup>19)</sup> G. SPACU und P. SPACU, Z. analyt. Chem. **89**, 187 [1932].

<sup>20)</sup> K. SLOTTA und R. TSCHESCHE, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 295 [1927].

<sup>21)</sup> O. ISSLEIB, Z. anorg. allg. Chem. **277**, 258 [1954].

f) *Reaktion von Kobaltcarbonyl-quecksilber mit Phosphorigsäure-methylester*: 232.5 mg  $\text{Hg}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$ , in 7 ccm  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  suspendiert, ergeben nach mehrtägigem gelindem Erwärmen unter *Hg-Abscheidung* 19.2 ccm CO (red.), entspr. 1.0 CO/Co. Die Hg-freie Kobaltcarbonylverbindung scheidet sich aus der gebildeten, zunächst offenbar übersättigten Lösung in Form von gelben Nadeln ab. Sie ist löslich in organischen Mitteln wie Äther, Petroläther, Aceton, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser. Beim Versuch, die Substanz aus Methanol-Wasser umzukristallisieren, werden meist nur ölige Produkte erhalten. Die Verbindung ist im übrigen den bereits von A. SACCO<sup>10)</sup> beschriebenen Kobalttricarbonyl-Derivaten an die Seite zu stellen.

## II. Reaktionen mit anderen Metall-kobaltcarbonylen

### 1. Reaktionen mit Kobaltcarbonyl-cadmium

*Reaktion von Kobaltcarbonyl-cadmium mit p-Methoxy-phenylisonitril*: Beim langsamen Zusammengeben der filtrierten Lösungen von *Kobaltcarbonyl-cadmium*<sup>8)</sup> und *p-Methoxy-phenylisonitril* in Petroläther fällt ohne Gasentwicklung ein gelblich-braunes Addukt aus. Dieses entsteht auch aus den Benzol-Lösungen durch Füllen mit Petroläther, ferner durch Eindampfen der ätherischen Lösung und darauffolgendem Digerieren mit Petroläther. Die Verbindung wird aus Methanol-Wasser umkristallisiert. Sie ist sehr luftempfindlich; unter Braunfärbung und Gasentwicklung tritt Isonitrilgeruch auf. Die Substanz ist löslich in Methanol, Aceton, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther.

*Bis-[kobalt-tricarbonyl-triphenylphosphin]-cadmium*: In einem mit Stickstoff gefüllten Schlenk-Rohr werden etwa 3 g *Kobaltcarbonyl-cadmium* in 100 ccm Benzol gelöst und mit 3.5 g *Triphenylphosphin* versetzt. Die Gasentwicklung erfolgt erheblich langsamer als bei der Umsetzung mit Kobaltcarbonyl-quecksilber. Nach 10 Stdn. wird das Reaktionsprodukt abfiltriert, mit Benzol und mehrmals mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Die in hellgelben glänzenden Blättchen kristallisierende Substanz ist nahezu unlöslich in Benzol, Äther oder Aceton, löslich hingegen in Pyridin. Aus der Pyridinlösung kann die Verbindung durch Zusatz von Wasser ausgefällt werden. Mit konz. Salpetersäure und konz. Salzsäure-Perhydrol erfolgt rasche Zersetzung, langsame dagegen durch konz. Ammoniak-Perhydrol. Beim Stehenlassen an der Luft tritt nach etwa 2 Tagen Braunfärbung auf. In Pyridinlösung ist keine Leitfähigkeit festzustellen.

In einem besonderen Versuch wurde das bei der Reaktion von  $\text{Cd}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$  mit  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  entbundene Kohlenoxyd bestimmt:

400.5 mg; 435.6 mg  $\text{Cd}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$  lieferten 39.1; 42.4 ccm CO (red.), entspr. 0.99; 0.98 Mol CO/Co.

$\text{Cd}(\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ (922.9)	Ber. Cd 12.18	Co 12.77	P 6.71	CO 18.21	C 54.65
	Gef. Cd 12.2	Co 12.7	P 6.7	CO 18.1	C 53.24

### 2. Bis-[kobalt-tricarbonyl-triphenylphosphin]-zink

*Kobaltcarbonyl-zink* wurde zunächst, zum Unterschied von den früher<sup>11)</sup> beschriebenen Verfahren, auf flüssigem Weg dargestellt. Hierzu werden in einem Schlifftrichter mit seitlichem Hahn unter Stickstoff 6.12 g *Kobaltcarbonyl-quecksilber* (12 mMol) und 2.92 g  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in etwa 50 ccm ausgekochtem, stickstoffgesättigtem Methanol 3 Stdn. intensiv geschüttelt<sup>8)</sup>. Die entstandene konz. Natriumcarbonylkobaltat-Lösung wird vom  $\text{HgS}$  über eine G4-Fritte in ein Schlenk-Rohr eingefiltriert, in dem 3 g *Zinkbromid*, in 30 ccm Methanol suspendiert, vorgelegt sind. Es fällt *Kobaltcarbonyl-zink* als bläulich-grauer Niederschlag aus, der unter Stickstoff abfiltriert wird.

Die Substanz wird in Benzol gelöst, vom beigemengten  $\text{ZnBr}_2$  und  $\text{NaBr}$  filtriert und mit 5 g *Triphenylphosphin* umgesetzt; unter allmählicher Gasentwicklung scheidet sich ein rötlicher Niederschlag ab. Das Lösungsmittel wird anschließend weitgehend i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Äther behandelt, nach dem Filtrieren mit Äther nachgewaschen und i. Vak. getrocknet. Die rotbraune Substanz ist mäßig löslich in Pyridin und Aceton; im übrigen gleicht sie im Aussehen und chemischen Verhalten dem Kobalt-tricarbonyl-triphenylphosphin.

Nach Aufschluß mit konz. Salpetersäure wurde Kobalt mit  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol bestimmt.

$\text{Zn}(\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$  (875.9) Ber. Co 13.43 CO 19.2 Gef. Co 13.8 CO 19.0

### 3. Bis-[kobalt-tricarbonyl-triphenylphosphin]-zinn

Eine methanol. Lösung von 12 mMol  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$  wird in eine vorgelegte Lösung von 1 g  $\text{SnCl}_2$  (5 mMol) in wenig Methanol einfiltriert. Nach dem Entfernen des Methanols i. Vak. wird  $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$  mit Benzol ausgezogen. Die filtrierte Lösung reagiert mit einem Überschuß von *Triphenylphosphin* unter langsamer Gasentwicklung und Rotfärbung. Die Aufarbeitung erfolgt ähnlich wie beim Zink-bis-[kobalt-tricarbonyl-triphenylphosphin].

$\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$  (929.2) Ber. Co 12.69 CO 18.1 Gef. Co 12.4 CO 17.7

### 4. Tris-[kobalt-tricarbonyl-triphenylphosphin]-thallium

*Tris-[kobaltcarbonyl]-thallium* wurde aus den entsprechenden Mengen *Kobaltpulver* und *Thalliummetall* im Autoklaven dargestellt<sup>11)</sup>. Das aus dem Substanzgemisch erhaltene, sublimierte Produkt wird direkt verwendet und unter Stickstoff in Äther gelöst. Die filtrierte Lösung wird durch Tiefkühlung ausgefroren und *Triphenylphosphin* zugegeben. Beim Auftauen setzt sofort unter Abscheidung einer tiefvioletten Substanz lebhaft Gasentwicklung ein. Es wird filtriert, zur Reinigung mit wenig Aceton und oftmals mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Verbindung löst sich in Aceton, wenig in Äther und Äthanol. In Pyridin erfolgt Auflösung unter Gasentwicklung.

54.2 mg  $\text{Tl}(\text{Co}(\text{CO})_4)_3$  (0.076 mMol) ergaben mit  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  4.9 ccm CO (red.), entspr. 0.97 Mol CO/Co.

$\text{Tl}(\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$  (1420.1) Ber. P 6.55 Gef. P 6.8

### 5. Reaktion von Kobaltcarbonyl-silber mit Triphenylphosphin

Aus einer Lösung von *Kobaltcarbonyl-silber* und *Triphenylphosphin* in Aceton scheidet sich beim Stehenlassen über Nacht an der Gefäßwand ein feiner Silberspiegel ab. Die filtrierte Lösung wird mit Wasser versetzt, wobei eine rötlich-braune Substanz ausfällt, die abgesaugt, mit Wasser und Äther gewaschen und anschließend getrocknet wird.

Die kobalt- und triphenylphosphin-haltige Substanz enthält kein Silber; sie erweist sich als identisch mit *Kobalt-tricarbonyl-triphenylphosphin*<sup>4)</sup>.

### 6. Reaktion von Kobalttricarbonyl mit Triphenylphosphin

Beim Erwärmen von *Kobalttricarbonyl* mit *Triphenylphosphin* in *p*-Xylol auf etwa 50° erfolgt Reaktion ohne merkliche Gasentwicklung, die dunkle Reaktionslösung wird hierbei schwach gelb. Es scheidet sich alsbald eine größere Menge rotbrauner Substanz ab, die wie üblich abfiltriert, mit Äther gewaschen und anschließend getrocknet wird.

$(\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$  (810.5) Ber. Co 14.55 CO 20.76 Gef. Co 14.3 CO 20.3