

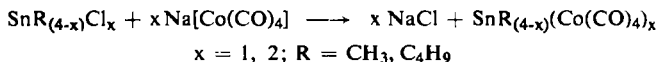
WALTER HIEBER und RUDOLF BREU

ÜBER ORGANOMETALL-KOBALTCARBONYLE<sup>1)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 16. März 1957)

Bei der Reaktion von Organoquecksilber- bzw. -thallium-Verbindungen mit Kobaltcarbonylwasserstoff wird Kobaltcarbonyl-quecksilber bzw. -thallium gebildet. -- Durch doppelte Umsetzung von Organozinnhalogeniden mit Carbonylmetallaten wurden Organometallcarbonyl-Verbindungen, speziell Organozinn-kobaltcarbonyle dargestellt:



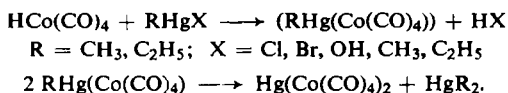
Deren Reaktion mit Triphenylphosphin führt zu den entsprechenden kristallisierten monosubstituierten Derivaten, z. B.  $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ . Auch  $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{Fe}(\text{CO})_4)$  wurde aus Dibutylzinndichlorid und  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  erhalten.

Schon vor längerer Zeit gelang es F. HEIN und Mitarbeitern<sup>2)</sup>, Organometalleisencarbonyle durch Umsetzung von Organometallbasen wie  $\text{R}_3\text{Pb}(\text{OH})$  mit Eisencarbonylwasserstofflösungen bzw. den Erdalkali-hydrogen-tetracarbonylferraten zu isolieren. Es wurden besonders Organoblei-eisentetracarbonyle untersucht und u. a. die Dismutierungsreaktion

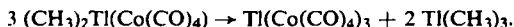


wahrscheinlich gemacht.

Im Zuge unserer systematischen Arbeiten über Kobaltcarbonyle lag es nahe, *Organometall-kobaltcarbonyle* durch entsprechende Umsetzungen darzustellen. Bereits früher<sup>3)</sup> wurden derartige *Reaktionen von Kobaltcarbonylwasserstoff* mit Methyl- und Äthylquecksilberderivaten wie  $\text{RHgHalg.}$ ,  $\text{RHg}(\text{OH})$ ,  $\text{R}_2\text{Hg}$  durchgeführt. Sie ergaben indessen nicht ein Organoquecksilber-kobaltcarbonyl, sondern es erfolgte weitere Zersetzung unter Bildung von Kobaltcarbonyl-quecksilber und Quecksilberdialkyl:



Auch Dimethylthallium-kobaltcarbonyl reagiert ähnlich den Quecksilberverbindungen<sup>3)</sup>:

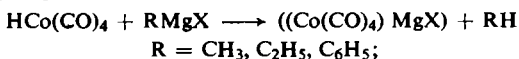


<sup>1)</sup> 83. Mitteil. über Metallcarbonyle; vgl. auch W. HIEBER und R. BREU, *Angew. Chem.* **68**, 679 [1956], ferner F. HEIN, P. KLEINERT und W. JEHN, *Naturwissenschaften* **44**, 34 [1957]. 82. Mitteil.: W. HIEBER und R. BREU, *Chem. Ber.* **90**, 1259 [1957], voranstehend.

<sup>2)</sup> F. HEIN, H. POBLOTH und E. HEUSER, *Z. anorg. allg. Chem.* **248**, 84 [1941]; **249**, 293 [1942]; **254**, 138 [1947]; **255**, 125 [1947].

<sup>3)</sup> O. GEISENBERGER, Dissertat., T. H. München 1942.

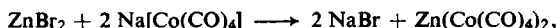
Entsprechend der Säurenatur des Kobaltcarbonylwasserstoffs entsteht mit GRIGNARD-Verbindungen *quantitativ* der betreffende Kohlenwasserstoff, gemäß<sup>3)</sup>:



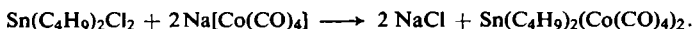
die Magnesium-kobaltcarbonyl-Verbindung ließ sich jedoch nicht isolieren.

Es existieren somit *keine stabilen Organometall-kobaltcarbonyle von den Elementen der 2. und 3. Nebengruppe*, die typische unpolare Metall-kobaltcarbonyle bilden.

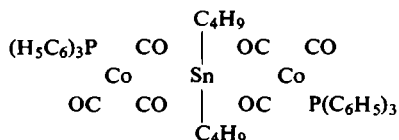
Nachdem es möglich war, Schwermetall-kobaltcarbonyle auf flüssigem Weg, in Methanollösung, aus *Natrium-tetracarbonylkobaltat* und den betreffenden Metallhalogeniden darzustellen<sup>4)</sup>, z. B.



wurden ähnliche Umsetzungen mit Organozinnhalogeniden untersucht. Mit *Dibutylzinnchlorid* und Natriumcarbonylkobaltat in Methanol erhält man beim Einengen i. Vak. Dibutylzinn-bis-[kobalt-tetracarbonyl] im allgemeinen als gelbes Öl, gemäß



Es gelingt nur sehr schwierig, diese ölige Substanz zur Kristallisation zu bringen. In ätherischer Lösung reagiert sie hingegen mit *Triphenylphosphin* unter Bildung des in schönen gelben Stäbchen kristallisierenden monosubstituierten Produkts  $\text{Sn(C}_4\text{H}_9)_2(\text{Co(CO)}_3\text{P(C}_6\text{H}_5)_3)_2$ . Die Substanz ist unpolar gebaut und völlig luftbeständig. Unter Zugrundelegung der KZ 6 für Zinn ist folgende Struktur mit je 2 CO-Brücken anzunehmen:



Die Untersuchungen wurden ferner auf andere Organozinnhalogenide ausgedehnt.

Aus *Tributylzinnchlorid* und Natrium-tetracarbonylkobaltat entsteht eine gelbe ölige Flüssigkeit, die mit Triphenylphosphin unter Gasentbindung zum rotbraunen Tributylzinn-[kobalt-tricarbonyl-triphenylphosphin] führt:  $\text{Sn(C}_4\text{H}_9)_3(\text{Co(CO)}_3\text{P(C}_6\text{H}_5)_3)$ . Tributylzinn-kobaltcarbonyl reagiert auch mit Phosphortribromid unter Bildung einer tief braunschwarzen Substanz, vermutlich  $\text{Sn(C}_4\text{H}_9)_3(\text{Co(CO)}_x(\text{PBr}_3)_{4-x})$ ; das Kohlenoxyd ist hierbei mehr oder weniger weitgehend durch  $\text{PBr}_3$  substituiert.

Mit *Dimethylzinnchlorid* und  $\text{Na[Co(CO)}_4]$  in wäßrigem *neutralem* Medium erhält man das *kristalline*, luftempfindliche, in organischen Mitteln lösliche Dimethylzinn-bis-[kobalt-tetracarbonyl]  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Sn(Co(CO)}_4)_2$ , von dem sich wiederum ein monosubstituiertes Triphenylphosphin-Derivat ableitet. Führt man die Umsetzung mit einer *alkalischen* Carbonylkobaltat-Lösung durch, wie man sie aus Kobaltcarbonylquecksilber und Kaliumcyanid erhält<sup>4)</sup>, so bildet sich eine gelbe, luftbeständige, in indifferenten Mitteln unlösliche Substanz. Hierbei handelt es sich um eine basische Verbindung, z. B.  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SnO(H}_2\text{O)}_x \cdot (\text{H}_3\text{C})_2\text{Sn(Co(CO)}_4)_2$ , mit wechselndem Ver-

<sup>4)</sup> W. HIEBER, E. O. FISCHER und E. BÖCKLY, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 308–316 [1952]; W. HIEBER und R. BREU, Chem. Ber. **90**, 1259 [1957].

hältnis der basischen Komponente. Andere basische Dimethylzinn-Produkte wurden von E. ROCHOW, D. SEYFERTH und A. C. SMITH<sup>5)</sup> festgestellt.

*Tetracarbonylferrat*-Lösungen geben grundsätzlich ähnliche Reaktionen. So wurde *Dibutylzinn-eisentetracarbonyl* ( $\text{H}_9\text{C}_4)_2\text{Sn}(\text{Fe}(\text{CO})_4)$  aus Dikalium-tetracarbonyl-ferrat und Dibutylzinndichlorid in Methanol dargestellt. Die in hellgelben Blättchen kristallisierende Substanz schließt sich der von F. HEIN und Mitarbb.<sup>2)</sup> beschriebenen Bleiverbindung an, der auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen dimere Struktur zukommt:  $((\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Pb} \cdot \text{Fe}(\text{CO})_4)_2$ . Auch Dibutylzinn-eisentetracarbonyl reagiert mit Triphenylphosphin, jedoch nur sehr langsam, bei mehrtägigem Erwärmen auf 60°, unter Entbindung von maximal 1 Mol. Kohlenoxyd pro Atom Eisen (gef. 0.8 CO/Fe). Bei der rötlich-braunen, in den üblichen Mitteln unlöslichen Substanz dürfte es sich somit um das Monophosphinderivat handeln.

Der eine von uns (R. B.) ist der WACKER-CHEMIE GMBH. für Unterstützung und Förderung zu besonderem Dank verbunden.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Umsetzungen, besonders mit den sehr luftempfindlichen Carbonylmetallat-Lösungen, müssen unter sorgfältigem Ausschluß des Luftsauerstoffs durchgeführt werden.

Bezüglich Analysenmethodik kann im allgemeinen auf frühere Arbeiten<sup>4)</sup> verwiesen werden. Die Phosphorbestimmung mit Ammoniummolybdat nach Woy ergab infolge geringer Adsorption von Zinnsäure etwas zu hohe Werte. Die C,H-Mikro-Elementaranalyse lieferte, wie auch bei anderen Autoren<sup>6)</sup>, aus bisher nicht ganz geklärten Gründen stets um 1–2% zu niedrige Ergebnisse.

### 1. *Dibutylzinn-bis-[kobalt-tetracarbonyl]*

In einem Schlenk-Rohr werden zu einer Lösung von 900 mg *Dibutylzinndichlorid* (2.96 mMol) in 20 ccm Methanol 6 mMol einer *Natriumcarbonylkobaltat*-Lösung — dargestellt aus 1.53 g  $\text{Hg}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$  und 0.73 g  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in 30 ccm Methanol<sup>4)</sup> — einfiltriert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleibt ein gelbbraunes Öl neben NaCl. Zur Entfernung von überschüssigem  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$  und NaCl wird der Rückstand mit stickstoffgesättigtem Wasser behandelt.

Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, die ölige Substanz zur Kristallisation zu bringen, z. B. durch Lösen in Äther und langsames Einengen bei 0° oder durch Fällen aus Aceton- oder Methanol-Lösung mit Wasser bei verschiedenen Bedingungen. Beim Digerieren mit Petroläther erhielt man schließlich eine feste Substanz, die mit Pyridin unter schwacher Gasentwicklung reagierte. Beim Ansäuern trat Geruch nach Carbonylwasserstoff auf. Das Produkt erwies sich jedoch als nicht analysenrein.

### 2. *Dibutylzinn-bis-[kobalt-tricarbonyl-triphenylphosphin]*

Das wie oben erhaltene ölige Produkt wird in Äther gelöst, filtriert und mit etwa 2 g *Triphenylphosphin* versetzt. Sodann wird das Reaktionsgefäß evakuiert. Unter langsamer Gasentwicklung fällt im Verlaufe von mehreren Tagen die gelbe kristalline Verbindung aus, die abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Unter dem Mikroskop Stäbchen und Prismen.

<sup>5)</sup> J. Amer. chem. Soc. **75**, 3099 [1953].

<sup>6)</sup> W. REPPE und W. J. SCHWECKENDIEK, Liebigs Ann. Chem. **560**, 104 [1948]; R. NAST und H. LEWINSKY, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 216 [1955].

Die Substanz ist luftbeständig, nur wenig löslich in Aceton, Benzol und Pyridin, unlöslich in Wasser und Petroläther. Beim Erwärmen über 150° erfolgt allmähliche Zersetzung unter Braunfärbung.

Zur *Kobaltbestimmung* wurde mit 8 ccm konz. Salpetersäure aufgeschlossen, nach dem Verdünnen mit Wasser mit Benzol ausgezogen, filtriert und mit 15 ccm konz. Salzsäure abgeraucht. Es wurde mit Wasser aufgenommen, filtriert und Co als Pyridinrhodanid bestimmt. *Phosphor* wurde mikroanalytisch mit Ammoniummolybdat bestimmt.

$\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$  (1043.4) Ber. Co 11.30 P 5.94 C 57.55 H 4.64 CO 16.11  
Gef. Co 11.1 P 6.2 C 56.4 H 4.42 CO 16.0

### 3. Tributylzinn-kobalttetracarbonyl

12 mMol einer methanol. *Natriumcarbonylkobaltat*-Lösung werden mit 3.3 g  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$  in 10 ccm Methanol umgesetzt. Das abgeschiedene gelbe Öl wird nach dem Abdampfen des Methanols i. Vak. durch Extraktion mit Äther vom Natriumchlorid befreit. *Tributylzinn-kobalttetracarbonyl* fällt als gelbbraune ölige Flüssigkeit an, löslich in Äther, Petroläther und Benzol. Mit konz. Salzsäure tritt Carbonylwasserstoff auf.

Reaktion mit  $\text{PBr}_3$ : Beim Versetzen der benzolischen Lösung mit Phosphortribromid scheidet sich unter lebhafter Gasentwicklung eine braun-schwarze hygroskopische Substanz ab, die mit wenig Äther gewaschen und getrocknet wird. Sie ist nur wenig löslich in Aceton, Methanol und Äther, unlöslich in Benzol und enthält im übrigen neben Kobalt und Kohlenoxyd auch Phosphortribromid und Zinn.

### 4. Tributylzinn-[kobalt-tricarbonyl-triphenylphosphin]

Die, wie oben beschrieben, bereite *Tributylzinn-kobaltcarbonyl-Verbindung* wird mit 4 g *Triphenylphosphin* in etwa 100 ccm Benzol versetzt. Unter Einleiten von Stickstoff wird die Lösung 6 Stdn. auf 70° erwärmt. Unter Gasentwicklung scheidet sich eine rötlichbraune Substanz ab, die abfiltriert, mit Äther mehrmals gründlich gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Durch Eindampfen des benzolischen Filtrates kann weitere Substanz gewonnen werden.

Die Verbindung ist in Pyridin unter Gasentwicklung löslich. Beim Stehenlassen an der Luft tritt Geruch nach Butyläther auf.

$\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3(\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$  (695.3) Ber. P 4.46 CO 12.1 Gef. P 4.7 CO 12.0

### 5. Dimethylzinn-bis-[kobalt-tetracarbonyl]

Eine aus 4 g Kobaltcarbonyl-quecksilber (7.4 mMol) und 1.48 g Natriumsulfid bereite *wäßrige Carbonylkobaltat*-Lösung wird über eine G4-Fritte in ein Schlenk-Rohr eingefiltriert, in dem sich eine Lösung von 1.5 g *Dimethylzinndichlorid* (6.83 mMol) in 40 ccm Wasser befindet. Es fällt sofort die gelblich-braune Verbindung aus, die abfiltriert, mit  $\text{N}_2$ -gesättigtem Wasser gründlich gewaschen und i. Vak. getrocknet wird.

Unter dem Mikroskop Rhomboeder. Die Verbindung zersetzt sich an der Luft unter Violettfärbung.

$\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$  (490.7) Ber. Co 24.02 C 24.47 H 1.23 CO 45.66  
Gef. Co 23.9 C 23.8 H 1.6 CO 45.7

### 6. Umsetzung von Dimethylzinndichlorid mit $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in KCN-haltiger Lösung

6 g *Kobaltcarbonyl-quecksilber* werden mit einer konz. wäßrigen Lösung von 6.5 g *Kaliumcyanid* intensiv geschüttelt und in eine Lösung von 2.2 g *Dimethylzinndichlorid* in etwa 50 ccm Wasser eingefiltriert, wobei sofort ein gelber Niederschlag ausfällt. Es wird abfiltriert und mit Wasser, anschließend mehrmals mit Aceton und schließlich mit Äther gewaschen. Die so erhaltene Substanz enthält 2.3% CO, aber weder Hg noch  $\text{CN}^\ominus$  oder  $\text{Cl}^\ominus$ . Bei intensivem Behandeln mit organischen Mitteln wie Aceton erfolgt Gelbfärbung der Lösung, während weißes Dimethylzinnnoxid hinterbleibt.

In einem weiteren Versuch wurde, wie bereits oben beschrieben, verfahren, die abfiltrierte Substanz jedoch nur mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Sie enthielt 5.7% CO. Es handelt sich somit um eine basische Dimethylzinn-kobaltcarbonyl-Verbindung, die je nach den Darstellungsbedingungen verschieden zusammengesetzt ist.

#### 7. Dimethylzinn-bis-[kobalt-tricarbonyl-triphenylphosphin]

Im evakuierten Schlenk-Rohr werden 590.9 mg  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$  (1.204 mMol) mit 1 g *Triphenylphosphin* (3.8 mMol) in 20 ccm *p*-Xylol umgesetzt. Es erfolgt langsame Gasentwicklung unter Abscheidung einer rotbraunen Substanz; die Reaktion ist jedoch erst nach etwa 12-stdg. Stehenlassen und folgendem Erwärmen auf 60° vollständig. Dabei werden 53.7 ccm CO(red.) frei, d. i. 0.997 CO/Co. Das Reaktionsprodukt wird gesammelt, mit Äther nachgewaschen und getrocknet. Die Verbindung ist benzollöslich, wenig löslich in Aceton und dem  $\text{Zn}(\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ <sup>4)</sup> ähnlich.

$\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$  (959.3) Ber. C 55.08 H 3.78 Gef. C 52.8 H 3.7

#### 8. Dibutylzinn-eisentetracarbonyl

Zur Darstellung der *Carbonylferrat*-Lösung wird die „Basenreaktion“<sup>7)</sup> von 1.96 g, entspr. 1.344 ccm  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (10 mMol), mit 3.3 g KOH p. A. (50 mMol) in 10 ccm Methanol bei Zimmertemperatur unter peinlichstem Luftausschluß durchgeführt. Nach ¼-stdg. Stehenlassen wird im Stickstoffgegenstrom eine Lösung von 2.13 g *Dibutylzinndichlorid* (7 mMol) in 20 ccm Methanol zugefügt. Es tritt nur eine schwache Trübung der Lösung ein. Nach dem Versetzen mit Wasser und Abdampfen des Methanols i. Vak. wird die Substanz mit Äther extrahiert; beim Eindampfen des Äthers hinterbleibt ein rötliches Öl, das beim Digerieren mit Wasser kristallisiert. Die relativ luftbeständige Verbindung wird durch Lösen in Äther und Filtrieren gereinigt. Beim Einengen der Lösung fällt sie in hellgelben glänzenden Blättchen aus, die in organischen Mitteln wie Äther und Benzol löslich sind.

Zur *Eisenbestimmung* wird im evakuierten Schlenk-Rohr mit konz. Salzsäure-Perhydro zersetzt. Nach dem Verkochen wird filtriert und Fe mit 0.1 *n* Dichromat titriert.

$\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{Fe}(\text{CO})_4)$  (400.8) Ber. Fe 13.93 CO 27.95 Gef. Fe 13.9 CO 27.9

In ähnlicher Weise reagiert  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  auch mit Dimethylzinndichlorid unter Bildung einer gelborangen Verbindung.

#### 9. Umsetzung von Dibutylzinn-eisentetracarbonyl mit Triphenylphosphin

530.4 mg  $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{Fe}(\text{CO})_4)$  (1.324 mMol) werden in *p*-Xylol mit 1 g *Triphenylphosphin* (3.8 mMol) versetzt. Nach mehrtägigem Erwärmen auf 80° werden 22.9 ccm CO (red.), entspr. 0.8 CO/Fe, entbunden. Aus der Lösung scheidet sich eine rötlich-braune Substanz aus, die mit Äther und Aceton gründlich gewaschen wird. Sie ist in den üblichen Mitteln unlöslich.

<sup>7)</sup> W. HIEBER und F. LEUTERT, Z. anorg. allg. Chem. **204**, 145 [1932].