

Zum Nachweis des entstandenen $(C_2H_5)_2Hg$ wurde die Petrolätherschicht nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat mit überschüssigem Jod versetzt und die Verbindungen C_2H_5HgJ und C_2H_5J identifiziert.

Die Versuche mit *Methylquecksilberhydroxyd* wurden ebenso durchgeführt.

WALTER HIEBER und WALTER FREYER

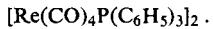
Zur Kenntnis der Reaktionen des Kobalttetracarbonyls
mit verschiedenartigen Basen, VII

**Reaktionen des Kobaltcarbonyls mit Verbindungen
des 3-wertigen Phosphors und seiner Homologen¹⁾**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 25. Oktober 1959)

In Fortführung der Versuche über phosphinhaltige Kobaltcarbonyle hat sich ergeben, daß der Reaktionsverlauf von der speziellen Art des Phosphins, d. h. den am Phosphor gebundenen organischen Resten, abhängt. So entstehen mit Triäthyl- und Tricyclohexyl-phosphin bevorzugt (ca. 10°) die 2-ionigen Verbindungen $[Co(CO)_3L_2][Co(CO)_4]$ ($L = P(C_2H_5)_3, P(C_6H_{11})_3$); nur bei höherer Temperatur (ca. 35°) und in indifferenten Mitteln bildet sich das betr. echte Derivat des Kobaltcarbonyls $[Co(CO)_3L_2]$, das mit Triphenylphosphin auch schon bei tieferer Temperatur entsteht. Häufig liegen Gemische beider Verbindungstypen vor. — Mit Triphenyl-arsin und -stibin sind die gleichfalls bei tieferer Temperatur (0°) gebildeten 2-ionigen Verbindungen nur labil und wandeln sich spontan unter CO-Abgabe in die echten Derivate um. — Ergänzende weitere Versuche wurden mit Mangancarbonyl und der 2-zähligen Base Äthylen-bis-[diphenylphosphin] und mit Rheniumcarbonyl und Triphenylphosphin durchgeführt. Im letzteren Fall erhält man das diamagnetische Monosubstitutionsprodukt



Wie vor einiger Zeit²⁾ gezeigt werden konnte, entstehen bei der *Einwirkung von Triphenylphosphin auf Kobalttetracarbonyl* je nach den Versuchsbedingungen zwei grundsätzlich verschiedene Reaktionsprodukte. Neben dem seit langem³⁾ bekannten reinen Substitutionsprodukt $[Co(CO)_3P(C_6H_5)_3]_2$ erhält man bei etwa 30° in polaren Lösungsmitteln eine salzartige Verbindung der Zusammensetzung $[Co(CO)_3(P(C_6H_5)_3)_2][Co(CO)_4]$, deren Elektrolytcharakter durch Leitfähigkeitsmessung in Aceton und durch Ersatz des $[Co(CO)_4]^\ominus$ -Ions durch andere Anionen wie $[B(C_6H_5)_4]^\ominus$ oder $[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]^\ominus$ bewiesen werden konnte.

¹⁾ 107. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 106. Mitteil. W. HIEBER und W. SCHROPP JR., *Chem. Ber.* **93**, 455 [1960], vorstehend.

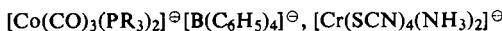
²⁾ W. HIEBER und W. FREYER, *Chem. Ber.* **91**, 1230 [1958], und die dort zit. Lit.

³⁾ W. REPPE und W. J. SCHWECKENDIEK, *Liebigs Ann. Chem.* **560**, 109 [1948].

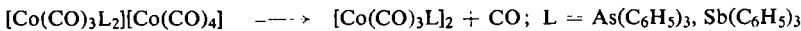
Die Fähigkeit, dieses kohlenoxydhaltige Kobalt(I)-Kation zu stabilisieren, ist nun nicht allein auf das Triphenylphosphin beschränkt. Man erhält unter den bereits erwähnten Reaktionsbedingungen mit *Triäthyl-* und *Tricyclohexyl-phosphin* und Kobalttetracarbonyl die analog gebauten Verbindungen, entspr.



in Form gelber bzw. roter Blättchen. Ihre Leitfähigkeiten in Aceton sind mit derjenigen der Triphenylverbindung vergleichbar. Bemerkenswerterweise sind nun die beiden erwähnten Substanzen *weitaus beständiger* als die genannte Triarylverbindung. Die Stabilisierung kann also nicht über mesomere Grenzstrukturen in den Aromaten erfolgen, wie dies beim Triphenylphosphin denkbar wäre. Wie bei der entspr. triphenylphosphinhaltigen Verbindung war es auch hier möglich, durch *Umsetzungen* mit großvolumigen Anionen, wie dem Tetraphenyloborat oder dem *Reineckeat*, die komplexen Kationen aus acetonischer Lösung durch Wasserzusatz zu fällen:



Auch mit *Triphenyl-arsin* und *-stibin* läßt sich das pentakoordinierte, kohlenoxydhaltige Kobalt(I)-Kation fassen. Jedoch sind die entstehenden dunkelroten Verbindungen $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ und $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ thermisch *so wenig stabil*, daß sie sich bereits oberhalb von 0° nach einem inneren Redoxvorgang und unter Abspaltung von 1 Mol. CO in die ungeladenen, echten *Substitutionsprodukte* umlagern:



Immerhin ist es möglich, die Disproportionierungsprodukte auf Grund ihres analytischen Verhaltens und durch Messung ihrer Leitfähigkeit in Aceton bei 0° eindeutig nachzuweisen.

Neben den bisher beschriebenen, *salzartig* gebauten Kobaltcarbonylverbindungen war es nun andererseits auch möglich, die *echten Derivate* des Kobaltcarbonyls mit tertiären Phosphinen, Arsenen und Stibinen nachzuweisen. Hierbei ist es – zum Unterschied von den triphenylphosphinhaltigen Verbindungen – von Vorteil, bei etwas *höherer Temperatur* (etwa 35°) und in *indifferenten Mitteln*, wie z. B. Petroläther, die Komponenten aufeinander einwirken zu lassen. Unter langsamer CO-Entbindung erhält man dunkle, in den üblichen Mitteln schwerer lösliche Substanzen; nach Zusammensetzung und Eigenschaften liegen die früher allein angenommenen ungeladenen dimeren Tricarbonylderivate vor. So erhält man mit *Triäthyl-* und *Tricyclohexyl-phosphin* sowie mit *Triphenyl-arsin* und *-stibin* die Verbindungen $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ und $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$. Die Verbindungen sind recht luftbeständig und zeichnen sich durch verhältnismäßig große thermische Beständigkeit aus. Die Phosphorverbindungen sind gegenüber den entspr. arsen- und antimonhaltigen Substanzen viel schwerer löslich.

Die bereits früher⁴⁾ untersuchte Reaktion mit *Phosphorigsäuretriphenoylester* führt unter allen genannten Bedingungen zum reinen *Substitutionsprodukt* $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$.

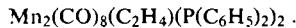
⁴⁾ A. SACCO, Ann. Chimica, 43, 495 [1953].

Weitere phosphinhaltige Mangan- und Rheniumcarbonyle

In Fortführung der Untersuchungen über die Reaktionsweisen des *Mangancarbonyls*⁵⁾, das als dimeres Pentacarbonyl in mancher Hinsicht mit dem $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ vergleichbar ist, wurde das $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ mit dem 2-zähligem Liganden Äthylen-bis-[diphenylphosphin],



umgesetzt. Man erhält unter recht energischen Bedingungen, mehrstündigem Kochen unter Rückfluß bei 140°, ein *diamagnetisches Substitutionsprodukt* der Zusammensetzung



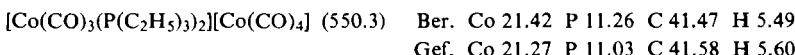
Die leuchtend gelben Kristalle sind in den üblichen organischen Mitteln nur äußerst schwer löslich und an der Luft längere Zeit unzersetzt haltbar.

Das schon früher⁵⁾ erwähnte „Sonderverhalten des *Mangancarbonyls*“ zeigt sich auch bei der Reaktion mit *Triphenylphosphin*. Während *Mangancarbonyl* mit *Triphenylphosphin* ein monomeres und paramagnetisches Monosubstitutionsprodukt liefert, entsteht bei der Reaktion des homologen *Rheniumcarbonyls* mit diesem Komplexliganden ein farbloses, schwerlösliches Derivat $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, welches *Diamagnetismus* zeigt und deshalb *dimer* zu formulieren ist. Man kann daraus schließen, daß die Festigkeit der Metall-Metall-Bindung in derartigen Komplexen innerhalb der 7. Nebengruppe vom Mangan zum Rhenium hin zunimmt.

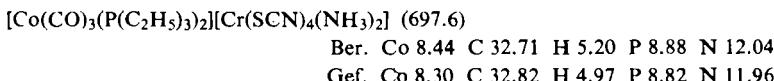
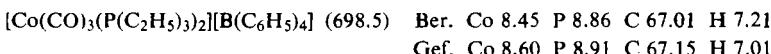
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Tricarbonyl-bis-(triäthylphosphin)-kobalt(I)-tetracarbonylkobaltat(-I): In einem Schlenk-Rohr läßt man 685 mg (entspr. 2.0 mMol) sublim. *Kobalttetracarbonyl* und 1.45 g (entspr. 8.0 mMol) *Triäthylphosphin* in 35 ccm absol. 1.4-Dioxan bei Raumtemperatur reagieren. Die Kohlenoxydentwicklung ist nach etwa 20 Min. beendet. Man zieht das Lösungsmittel und das überschüss. Phosphin i. Vak. ab, wäscht mit Petroläther und kristallisiert aus Aceton/Wasser um. Gelbe Nadeln, die sich an der Luft langsam braun färben. Beim Versetzen mit verd. Schwefelsäure entweicht sofort *Kobaltcarbonylwasserstoff* (Geruch!).

Leitfähigkeit (20°): 8.7 mg Subst. in 19.2 ccm Aceton; $\nu = 1213 \text{ l/Mol}$; $\times = 109.2 \cdot 10^6 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\mu = 132.5 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{Mol}^{-1}$



Umsetzungen: Versetzt man die gelbe Acetonlösung der Verbindung mit einer solchen von $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ oder $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ und läßt langsam N_2 -gesättigtes Wasser zutropfen, so fällt $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ bzw. $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2][\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ in farblosen bzw. hellvioletten Nadeln aus. Diese werden aus Wasser/Aceton 1:1 umkristallisiert, abgesaugt und i. Hochvak. getrocknet.



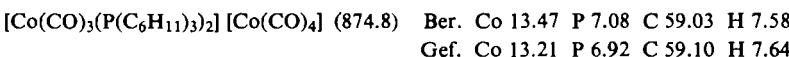
Tricarbonyl-bis-(tricyclohexylphosphin)-kobalt(I)-tetracarbonylkobaltat(-I): In ein Schlenk-Rohr wiegt man 877 mg (entspr. 2.5 mMol) sublim. *Kobalttetracarbonyl* und 2.8 g (entspr. 10 mMol) frisch synthetisiertes *Tricyclohexylphosphin* ein. Man löst in 50 ccm absol.

⁵⁾ W. HIEBER und W. FREYER, Chem. Ber. **92**, 1765 [1959]; W. HIEBER und G. WAGNER, Z. Naturforsch. **12b**, 479 [1957].

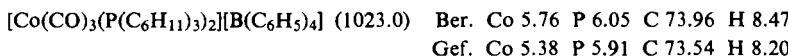
1,4-Dioxan und läßt bei 10° etwa 2 Stdn. reagieren. Kühlt man nun auf ca. 5° ab, so fällt der Großteil des Reaktionsproduktes aus der dunkelgelben Lösung aus. Es wird abfiltriert und mit Petroläther gewaschen. Zur weiteren Reinigung der Substanz löst man in Aceton, filtriert von einer geringen Menge Bis-[tricarbonyl-tricyclohexylphosphin-kobalt] ab und fällt die Verbindung durch Zutropfen N₂-gesätt. Wassers aus.

Ockerfarbige Nadeln, die sich an der Luft langsam zersetzen und aus denen man mit verd. Schwefelsäure Kobaltcarbonylwasserstoff freimachen kann.

Leitfähigkeit (20°): 14.6 mg Subst. in 19.20 ccm Aceton; $v = 1150 \text{ l/Mol}$; $x = 99.7 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\mu = 114.7 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$



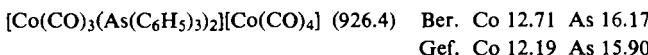
Umsetzung: Versetzt man die Acetonlösung der Verbindung mit einer solchen von Na[B(C₆H₅)₄], so kann man beim Zutropfen geringer Mengen N₂-gesätt. Wassers das *Tetraphenyloborat des Tricarbonyl-bis-[tricyclohexylphosphin]-kobalt(I)-Kations* in farblosen, glänzenden Blättchen erhalten. Man filtriert und wäscht mit Wasser/Aceton 1:1. Im Filtrat der Fällung kann man nach Abziehen des Acetons das Tetracarbonylkobaltat-Anion durch Ausfällen mit Dicyclopentadienylkobalt(III)-bromid als [Co(C₅H₅)₂][Co(CO)₄] nachweisen.



Tricarbonyl-bis-[triphenylarsin]-kobalt(I)-tetracarbonylkobaltat (-I): In ein Schlenk-Rohr von ca. 200 ccm Inhalt bringt man eine Lösung von 750 mg (entspr. 2.2 mMol) sublim. Kobaltcarbonyl in 50 ccm absol. Äther und kühlt auf 0° ab. Unter Rühren mit einem Magnetrührer läßt man eine ebenfalls auf 0° gekühlte Lösung von 3.06 g (entspr. 10 mMol) *Triphenylarsin* in 25 ccm Äther zutropfen. Die Kohlenoxydentwicklung ist nach etwa 4 Stdn. beendet; während dieser Zeit darf die Temperatur 0° nicht übersteigen. Der Äther wird i. Vak. abgezogen und das Reaktionsgemisch auf eine gekühlte Fritte (wie sie zum Arbeiten mit flüss. Ammoniak verwendet wird) gebracht. Mit *kaltem* Petroläther wäscht man nicht umgesetztes Kobaltcarbonyl und das überschüss. Triphenylarsin heraus. Es wird in *kaltem* Aceton gelöst, wobei eine geringe Menge braunes Substitutionsprodukt zurückbleibt. Der dunkelroten Lösung läßt man solange *kaltes*, N₂-gesätt. Wasser zutropfen, bis die Verbindung ausfällt. Man saugt ab, wäscht mit Aceton/Wasser 1:1 und trocknet i. Vak.

Dunkelrote Nadeln, die sich bereits über 0° unter CO-Abgabe in das unpolare Substitutionsprodukt [Co(CO)₃As(C₆H₅)₃]₂ umwandeln; daher war es auch nicht möglich, eine Gesamtkohlenstoffbestimmung durchzuführen. Beim Versetzen mit verd. Schwefelsäure entweicht sofort Kobaltcarbonylwasserstoff.

Leitfähigkeit (0°): 15.3 mg Subst. in 19.20 ccm Aceton; $v = 1162 \text{ l/Mol}$; $x = 84.9 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\mu = 98.7 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$



Tricarbonyl-bis-[triphenylstibin]-kobalt(I)-tetracarbonylkobaltat (-I): In einem auf -5° gekühlten Schlenk-Rohr bringt man 952 mg sublim. Kobalttetracarbonyl (entspr. 2.78 mMol) und 3.4 g (entspr. 11.1 mMol) *Triphenylstibin* in 50 ccm absol. Äther zur Reaktion. Nach etwa 8-10 Stdn., wenn die Kohlenoxydentwicklung beendet ist, zieht man das Lösungsmittel ab und entfernt durch nachhaltiges Waschen mit *kaltem* Petroläther die nicht umgesetzten Ausgangskomponenten. Mit auf -10° abgekühltem N₂-gesätt. absol. Aceton wird gelöst, wobei wiederum etwas braunes Substitutionsprodukt zurückbleibt, abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen.

Tief dunkelrote Kristalle, die sich selbst unterhalb von 0° langsam in das braune Substitutionsprodukt umwandeln. Mit Säuren entweicht Carbonylwasserstoff.

Leitfähigkeit (0°): 18.7 mg Subst. in 19.20 ccm Aceton; $v = 1047 \text{ l/Mol}$; $\alpha = 85.2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\mu = 89.3 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$

[Co(CO)₃(Sb(C₆H₅)₃)₂] [Co(CO)₄] (1020.1) Ber. Co 11.55 Sb 23.87
Gef. Co 11.41 Sb 23.36

Bis-[tricarbonyl-triäthylphosphin-kobalt]: Einer auf 60° erwärmten Lösung von 2.4 g (entspr. 9 mMol) *Triäthylphosphin* in 50 ccm absol. Benzol lässt man unter Rühren 780 mg (entspr. 2.28 mMol) sublim. *Kobaltcarbonyl* in wenig Benzol zutropfen und hält für etwa 30 Min. diese Temperatur. Danach wird das Lösungsmittel und das überschüssige Phosphin im Vakuum abgezogen. Die zurückbleibenden dunkelroten Kristalle werden aus Benzol umkristallisiert, mit Petroläther gewaschen und getrocknet.

[Co(CO)₃P(C₂H₅)₃]₂ (522.26) Ber. Co 22.56 C 41.40 H 5.78 P 11.86
Gef. Co 22.41 C 41.23 H 5.49 P 11.92

Bis-[tricarbonyl-tricyclohexylphosphin-kobalt]: Man bringt 840 mg (entspr. 2.45 mMol) sublim. *Kobaltcarbonyl* und 2.8 g (entspr. 10 mMol) frisch synthetisiertes *Tricyclohexylphosphin* in ca. 50 ccm Petroläther bei 40° zur Reaktion. Die CO-Entwicklung ist etwa nach 1 1/2 Stdn. beendet, wobei sich ein hellbrauner Niederschlag abscheidet. Dieser wird abfiltriert und durch nachhaltiges Waschen mit Äther von nicht umgesetztem *Kobaltcarbonyl* und überschüss. Phosphin befreit. Die Substanz ist relativ schwer löslich, kann jedoch aus größeren Mengen Aceton umkristallisiert werden.

[Co(CO)₃P(C₆H₁₁)₃]₂ (846.8) Ber. Co 13.92 C 59.61 H 7.85 P 7.31
Gef. Co 13.72 C 59.43 H 7.92 P 7.19

Bis-[tricarbonyl-triphenylarsin-kobalt]: Zu einer Lösung von 760 mg (entspr. 2.2 mMol) *Kobaltcarbonyl* in 50 ccm absol. Petroläther gibt man im Stickstoffgegenstrom 3 g (entspr. 10 mMol) *Triphenylarsin*. Unter CO-Entwicklung fällt nach kurzer Zeit ein dunkler Niederschlag aus, den man sammelt und gründlich mit kaltem Petroläther wäscht. Zur Reinigung wird aus Aceton umkristallisiert. Unterm Mikroskop braune, hexagonale Kristalle, die nur mäßig luftempfindlich und gegenüber der entspr. Phosphorverbindung besser löslich sind.

[Co(CO)₃As(C₆H₅)₃]₂ (898.4) Ber. Co 13.13 As 16.67 Gef. Co 12.98 As 16.19

Bis-[tricarbonyl-triphenylstibin-kobalt]: In 50 ccm absol. Petroläther lässt man 925 mg (entspr. 2.7 mMol) *Kobaltcarbonyl* und 3.25 g (entspr. 10.5 mMol) *Triphenylstibin* bei Raumtemperatur etwa 2 Stdn. unter Rühren reagieren. Es fällt ein dunkelbrauner Niederschlag aus, den man sammelt, zuerst mit wenig kaltem Aceton und dann mit Petroläther wäscht. Zur Reinigung wird aus Benzol umkristallisiert.

[Co(CO)₃Sb(C₆H₅)₃]₂ (992.1) Ber. Co 11.88 Sb 24.55 Gef. Co 11.69 Sb 24.13

Octacarbonyl-äthylen-bis-(diphenylphosphin)-dimangan]: In 35 ccm absol. *p*-Xylol kocht man 650 mg (entspr. 1.6 mMol) sublim. *Mangancarbonyl* und 2.4 g *Äthylen-bis-(diphenylphosphin)* (entspr. 6 mMol) ca. 24 Stdn. unter Rückfluß. Beim Abkühlen fällt der größte Teil des Substitutionsproduktes aus. Das Lösungsmittel wird abgezogen, die zurückbleibenden gelben Kristalle werden mit viel Äther gewaschen, um das überschüss. Phosphin zu entfernen. Leuchtend gelbe Kristalle (aus ca. 150 ccm siedendem Xylol), die nur äußerst schwer löslich sind und sich an der Luft unzersetzt halten.

Mn₂(CO)₈(C₂H₄)(P(C₆H₅)₂)₂ (732.4) Ber. Mn 15.01 C 55.76 H 3.30 P 8.46
Gef. Mn 15.18 C 55.57 H 3.22 P 8.36

Bis-[tetracarbonyl-triphenylphosphin-rhenium]: In ca. 50 ccm absol. *p*-Xylo1 kocht man 420 mg (entspr. 0.64 mMol) sublim. *Rheniumcarbonyl* und 1.6 g (entspr. 6 mMol) *Triphenylphosphin* 48 Stdn. unter Rückfluß. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, die zurückbleibenden Kristalle werden nachhaltig mit Petroläther gewaschen. Man kristallisiert aus heißem Xylo1 um, wäscht mit Pentan und trocknet i. Vak. Farblose, in den üblichen Mitteln schwerlösliche Nadeln, die sich an der Luft unzersetzt halten.

[Re(CO)₄P(C₆H₅)₃]₂ (1121.3) Ber. O 11.41 C 47.13 H 2.69 P 5.52
Gef. O 12.00 C 47.91 H 3.21 P 5.30

Messung der Suszeptibilitäten

(Nach Arbeiten von TH. KRUCK)

Die magnetischen Messungen wurden nach der früher⁶⁾ beschriebenen Methode durchgeführt. In folgender Tabelle sind χ_g in [cm³·g⁻¹] und χ_{Mol} in [cm³·Mol⁻¹] angegeben; die angeführten Fehlergrenzen beziehen sich lediglich auf die eigentlichen *Meßfehler*.

Meßergebnisse

| <i>T</i> | $\chi_g \cdot 10^6$ | $\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ |
|--|---------------------|--------------------------------|
| Mn ₂ (CO) ₈ (C ₂ H ₄)(P(C ₆ H ₅) ₂) ₂ | | |
| 295.5°K | -0.130 ± 2% | -95 |
| 195°K | -0.122 ± 2.5% | -89 |
| 77°K | -0.097 ± 6% | -71 |
| [Re(CO) ₄ P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ | | |
| 292°K | -0.236 ± 2% | -265 |
| 195°K | -0.258 ± 3% | -289 |
| 77°K | -0.068 ± 8.5% | -76 |

⁶⁾ W. HIEBER und J. G. FLOSS, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 314 [1957].