

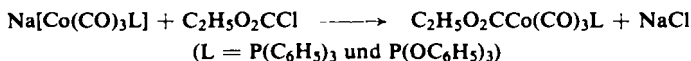
## WALTER HIEBER und HORST DUCHATSCH

Über kationische Kohlenoxidkomplexe, VI<sup>1)</sup>**Carboalkoxokobaltcarbonyle und kationische  
Kobalt(I)-Kohlenoxidkomplexe<sup>2)</sup>**

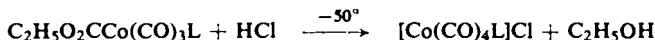
Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 23. Dezember 1964)

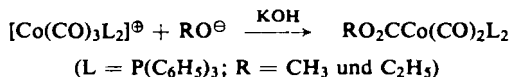
Durch Reaktion phosphinsubstituierter Na-Carbonylkobaltate(−I) mit Chlorameisensäure-äthylester werden Carboalkoxocarbonyle des Kobalts erhalten, gemäß



Diese liefern mit Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung bei −50° die salzartigen, temperatur- und luftempfindlichen, einfach substituierten Tetracarbonylkobalt(I)-chloride:



Bis(triphenylphosphin)-tricarbonylkobalt(I)-Kation bildet mit Kaliumalkoholaten 2fach substituierte Carboalkoxocarbonyle:



Die IR-Spektren werden hinsichtlich der Struktur der Verbindungen diskutiert.

## MONOSUBSTITUIERTE CARBOALKOXOKOBALTCARBONYLE

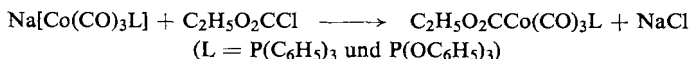
Die aus Na[Me(CO)<sub>5</sub>]<sup>3)</sup> (Me = Mn, Re) und Chlorameisensäure-äthylester erfolgende Bildung von Carboäthoxopentacarbonyl-mangan und -rhenium legte es nahe, entsprechende Umsetzungen mit Alkalicarbonylkobaltaten(−I) zu versuchen. Die sehr langsam verlaufende Reaktion von Na[Co(CO)<sub>4</sub>] mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>CCl ergab in geringer Ausbeute eine farblose, bereits bei Raumtemperatur zersetzliche Verbindung, die sich infolge ihrer Flüchtigkeit nicht von noch im Überschuß vorhandenem Ester trennen ließ. Ein eindeutiger Beweis für eine Reaktion unter Bildung von Carboäthoxo-kobalt-tetracarbonyl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>CCo(CO)<sub>4</sub>, war daher nicht möglich.

<sup>1)</sup> V. Mitteil.: TH. KRUCK und M. HÖFLER, Chem. Ber. **97**, 2289 [1964].

<sup>2)</sup> 143. Mitteil. über Metallcarbonyle von W. HIEBER und Mitarbb. — 142. Mitteil.: W. HIEBER, M. HÖFLER und J. MUSCHI, Chem. Ber. **98**, 311 [1965].

<sup>3)</sup> TH. KRUCK und M. NOACK, Chem. Ber. **97**, 1693 [1964]. Über eine derartige Rhenium-Verbindung wird demnächst veröffentlicht.

Dagegen konnten bei der Umsetzung der Triphenylphosphin- bzw. Triphenylphosphit-substituierten Kobaltate(−I)<sup>4)</sup> mit Chlorameisensäure-äthylester die zu erwartenden Carboalkoxoverbindungen in guter Ausbeute isoliert werden:

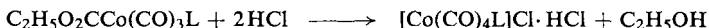


Etwa 20–30% der entsprechenden substituierten Tricarbonyl, [Co(CO)<sub>3</sub>L]<sub>2</sub>, entstehen als Nebenprodukte.

Carboäthoxo-triphenylphosphin- und Carboäthoxo-triphenylphosphit-kobalttricarbonyl sind unpolare, in kristallisiertem Zustand luftbeständige, nichtflüchtige, lichtempfindliche gelbe Substanzen. Die Triphenylphosphin-substituierte Verbindung (Zers. ca. 100°) zeichnet sich gegenüber der mit Triphenylphosphit (Zers. ca. 70°) durch größere thermische Beständigkeit aus, wie dies bereits bei den entsprechenden Alkylverbindungen festgestellt wurde<sup>4)</sup>.

#### MONOSUBSTITUIERTE TETRACARBONYLKOBALT(I)-SALZE

Die genannten Alkoxoverbindungen reagieren in ätherischer Lösung bei −50° mit Chlorwasserstoff unter Abspaltung von Alkohol und Bildung der Chloride der monosubstituierten Tetracarbonylkobalt(I)-Salze, entspr.



Triphenylphosphin-tetracarbonylkobalt(I)-chlorid enthält 1 Mol HCl pro Mol Carbonylkation; d. h. es handelt sich um ein Hydrogendichlorid mit dem Anion [ClHCl]<sup>⊖</sup>. Die blaßgelbe, kristalline Substanz ist bis −15° beständig, in polaren Mitteln leicht löslich und äußerst empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit.

Die viel geringere Temperaturbeständigkeit im Vergleich zu der Bis(triphenylphosphin)-substituierten Verbindung [Co(CO)<sub>3</sub>(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]·HCl<sup>5)</sup> (Zers. ca. 115°) läßt darauf schließen, daß ein entsprechendes, homogen gebautes Pentacarbonylkobalt(I)-Salz [Co(CO)<sub>5</sub>]Cl·HCl unter normalen Bedingungen nicht existiert.

Das bei der Spaltung von Carboäthoxo-triphenylphosphit-kobalttricarbonyl mit Chlorwasserstoff erhaltene, bei ca. −20° zersetzbare Kation [Co(CO)<sub>4</sub>P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>⊕</sup> konnte nur IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

#### DISUBSTITUIERTE CARBOALKOXOKOBALTCARBONYLE

Auf Zusatz von Kalilauge kristallisiert aus einer methanolischen Lösung von [Co(CO)<sub>3</sub>(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]·HCl eine gelbe Carbonylverbindung, deren Löslichkeit in unpolaren organischen Solventien für einen nichtsalzartig gebauten Neutralkomplex spricht. Das IR-Spektrum zeigt neben den CO-Valenzschwingungsbanden eine Carbonylbande bei 6.2 μ, die sich der Gruppierung  $\begin{matrix} \text{Co} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{C}=\text{O} \end{matrix}$  zuordnen läßt. Es wurde somit ein CO-Ligand des heterogenen Carbonylkations vom Anion CH<sub>3</sub>O<sup>⊖</sup> gemäß



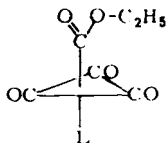
<sup>4)</sup> W. HIEBER und E. LINDNER, Chem. Ber. **94**, 1417 [1961].

<sup>5)</sup> Dieses Hydrogendichlorid wurde aus [Co(CO)<sub>3</sub>(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][Co(CO)<sub>4</sub>], W. HIEBER und W. FREYER, Chem. Ber. **91**, 1230 [1958], mit HCl in THF dargestellt.

in die  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ -Gruppe der Carbomethoxoverbindung  $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCo}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$  umgewandelt, wie auch bei entsprechenden Umsetzungen bei Mangan und Rhenium festgestellt wurde<sup>3)</sup>. Mit äthanolischer Kalilauge erhält man die analog gebaute Carboäthoxoverbindung. Die in kristallisiertem Zustand luftbeständigen, nur wenig lichtempfindlichen Substanzen reagieren mit Halogenwasserstoffen in Umkehrung der Basenreaktion wieder unter Bildung von Alkohol und Bis(triphenylphosphin)-tricarbonylkobalt(I)-Salz.

#### IR-SPEKTREN UND STRUKTUR DER VERBINDUNGEN (VON W. BECK)

Die Alkoxoverbindungen  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CCo}(\text{CO})_3\text{L}$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  und  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ ) werden neben den CO-Valenzschwingungen durch die Absorption der Alkoxogruppe  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}=\text{O}$  bei 1647 bzw. 1666/cm ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ) und bei ca. 1030/cm ( $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ ) charakterisiert (Tab.). Betrachtet man die beiden Liganden  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}$  und L als Punktmasse, so sind bei *trans*-Stellung dieser Liganden und trigonal bipyramidalen Struktur (Punktgruppe  $\text{C}_{3v}$ ) 2 CO-Banden der Rassen  $\text{A}_1$  und E zu erwarten, wobei nach den Untersuchungen an anderen Tricarbonyl- und Trinitsosylverbindungen mit  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie der längerwelligen E-Schwingung wesentlich größere Intensität zukommen sollte. Die Gesamtsymmetrie ist jedoch durch den Alkoxorest erniedrigt (nebenstehende Abbild.), so daß hier die entartete E-Schwingung aufspaltet.



Das abgestufte Donor-Acceptorvermögen der verschiedenen Phosphinliganden macht sich in einer Verschiebung der CO-Valenzfrequenzen bemerkbar. Wie an zahlreichen substituierten Metallocarbonyl- und Nitrosylverbindungen festgestellt wurde, ist  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  ein stärkerer Acceptor als  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ; daher liegen die  $\nu(\text{CO})$  der  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ -Verbindung bei kürzeren Wellenlängen. Bei steigender Substitution von CO durch Phosphinliganden ( $\text{RO}_2\text{CCo}(\text{CO})_3\text{L}$ ,  $\text{RO}_2\text{CCo}(\text{CO})_2\text{L}_2$ ) sowie beim Übergang von der Triphenylphosphit- zu der Triphenylphosphin-Verbindung verschieben sich die  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Frequenzen der Alkoxogruppe ebenso wie die  $\text{Me}-\text{C}\equiv\text{O}$ -Frequenzen nach kleineren Wellenzahlen (Tab.). Dies läßt darauf schließen, daß auch die Alkoxogruppe zur Aufnahme von  $\pi$ -Elektronen des Metalls befähigt ist und  $\pi$ -Bindungen entsprechend  $\text{Me}=\text{C}=\text{O}-\text{OR}$  möglich sind. Auch bei den Acylmetall-

carbonylen, wie z. B.  $\text{CH}_3\text{COMn}(\text{CO})_5$ , wurde eine derartige  $\pi$ -Bindung angenommen<sup>6)</sup>.

Bei den monosubstituierten Tetracarbonylkobalt(I)-Kationen kann aus dem Auftreten von 3 CO-Banden eindeutig auf die Struktur einer trigonalen Bipyramide geschlossen werden (Punktgruppe  $\text{C}_{3v}$ ). Bei dieser Anordnung der Liganden sind nach den Auswahlregeln  $3\nu(\text{CO})$  ( $2\text{A}_1 + \text{E}$ ) zu erwarten, während beim Vorliegen einer tetragonalen Pyramide (Punktgruppe  $\text{C}_{4v}$ ) nur  $2\nu(\text{CO})$  der Rassen  $\text{A}_1 + \text{E}$  IR-aktiv sind. Charakteristisch für einen kationischen Kohlenoxidkomplex ist die kurzwellige Lage der CO-Absorptionen<sup>7)</sup>.

<sup>6)</sup> W. BECK und R. E. NITZSCHMANN, Z. Naturforsch. 17b, 577 [1962].

<sup>7)</sup> W. BECK, W. HIEBER und H. TENGLE, Chem. Ber. 94, 862 [1961].

Infrarot-Absorptionsfrequenzen von Carboalkoxocarbonylen und Halogeniden  
kationischer CO-Komplexe des Kobalts<sup>8)</sup>

Substanz	$\nu -C \equiv O $ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu >C = \overline{O}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Zustand
$C_2H_5O_2CCo(CO)_3P(C_6H_5)_3$	2059 m *) 1996 ss 1977 ss 2063 w 1994 ss 1983 ss	1647 s   1659 s	fest in KBr   Lösung in $CCl_4$
$C_2H_5O_2CCo(CO)_3P(OC_6H_5)_3$	2073 w 2009 ss 1990 ss 2079 w 2012 ss 1999 ss	1666 s   1668 s	fest in KBr   Lösung in $CCl_4$
$CH_3O_2CCo(CO)_2(P(C_6H_5)_3)_2$	1992 s 1935 ss	1633 s	fest in KBr
$C_2H_5O_2CCo(CO)_2(P(C_6H_5)_3)_2$	1990 s 1931 ss	1627 s	fest in KBr
$[Co(CO)_4P(C_6H_5)_3]Cl \cdot HCl$	2139 s 2096 m 2058 ss 2145 s 2099 m 2053 ss	—   —	fest in KBr (NaCl-Optik)  Lösung in $CHCl_3$ (NaCl-Optik)
$[Co(CO)_4P(OC_6H_5)_3]Cl \cdot HCl$	2155 s 2118 m 2074 ss	—	Lösung in $CHCl_3$ (NaCl-Optik)

\*) Intensitäten: ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DIREKTION DER BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen/Rh., danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Versuche werden unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

*Carboäthoxo-triphenylphosphin-kobalttricarbonyl:* Unter Kühlung werden 1.5 g (ca. 3 mMol)  $Na[Co(CO)_3P(C_6H_5)_3] \cdot C_4H_8O$  mit 5 ccm *Chlorameisensäure-äthylester* versetzt. Nach mehrstdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wird der überschüssige Ester i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird in 30 ccm Äther aufgenommen und die gelbe Lösung vom gebildeten NaCl und  $[Co(CO)_3P(C_6H_5)_3]_2$  abfiltriert (G 4). Man zieht den Äther ab und kristallisiert das Rohprodukt zwei- bis dreimal aus Benzol/Petroläther um: mm-große, gelbe Kristalle, die in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln außer in Petroläther gut löslich sind. Die Substanz ist in kristalliner Form luftbeständig, thermisch stabil bis ca. 100° und wird am Licht allmählich zersetzt.

$C_2H_5O_2CCo(CO)_3P(C_6H_5)_3$  (478.3) Ber. Co 12.32 P 6.47 C 60.26 H 4.21

Gef. Co 11.99 P 6.28 C 60.78 H 4.60

<sup>8)</sup> Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektralphotometer, Modell 21, mit LiF-Optik aufgenommen.

*Carbödthoxo-triphenylphosphit-kobalttricarboxyl:* Man löst 1240 mg (2 mMol)  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3] \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  in überschüssigem *Chlorameisensäure-äthylester* und läßt einige Stdn. reagieren. Nach dem Abziehen des Esters i. Vak. wird in Äther aufgenommen und von NaCl und  $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$  abfiltriert. Beim Einengen der Ätherlösung fällt die Substanz als Öl an. Sie kann aus Benzol/Petroläther in Form blaßgelber Kristalle isoliert werden. Die Verbindung schmilzt bei 70° unter Zersetzung, löst sich sehr gut in organischen Mitteln und ist in fester Form luftbeständig.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  (526.3) Ber. Co 11.19 C 54.77 H 3.83

Gef. Co 11.02 C 55.16 H 4.15

*Triphenylphosphin-tetracarboxylkobalt(1)-hydrogendichlorid:* In eine auf -50° abgekühlte Lösung von 480 mg (ca. 1 mMol)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  in Äther leitet man einige Minuten langsam trockenen *Chlorwasserstoff*. Dabei fällt das hellgelbe Hydrochlorid in feinkristalliner Form aus. Man filtriert unter gleichbleibender Kühlung auf einer Tauchfritte ab, wäscht reichlich mit kaltem Äther und trocknet die Substanz ca. 24 Stdn. bei -40° i. Hochvak. Die Verbindung ist sehr gut löslich in THF, Aceton und Chloroform und zersetzt sich oberhalb ca. -15°; sie ist sehr luftempfindlich und wird mit Wasser unter momentaner Rotfärbung zerstört.

$[\text{Co}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$  (505.2) Ber. Co 11.67 P 6.13 Cl 14.04

Gef. Co 10.74 P 5.86 Cl 12.63

*Triphenylphosphit-tetracarboxylkobalt(1)-chlorid* konnte nach Behandlung einer Lösung von 260 mg (ca. 0.5 mMol)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  in Äther mit trockenem *Chlorwasserstoff* bei -60° nur IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Auch beim Abziehen des Äthers bei -40° erhält man keine kristallisierte Verbindung.

*Carbomethoxo-bis(triphenylphosphin)-kobaltdicarbonyl:* 740 mg (1 mMol)  $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$  werden in 20 ccm Methanol gelöst und mit einer *methanol.* Lösung von 280 mg (5 mMol) *KOH* vereinigt. Als bald kristallisiert das gelbe Carboalkoxocarbonyl. Man filtriert und wäscht auf der Fritte mit Methanol und wenig Äther. Aus Benzol/Petroläther erhält man klare, hellgelbe Kristalle, die sich bei ca. 100° zersetzen und gegenüber Luftsauerstoff unempfindlich sind. In gechlorten Kohlenwasserstoffen ist die Verbindung nicht beständig.

$\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCo}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$  (698.6) Ber. Co 8.44 P 8.87 C 68.77 H 4.76

Gef. Co 8.21 P 8.71 C 68.80 H 4.34

*Carbödthoxo-bis(triphenylphosphin)-kobaltdicarbonyl:* 490 mg (ca. 0.65 mMol)  $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$  werden in 15 ccm Äthanol gelöst und bei -10° mit einer *äthanol.* Lösung von 200 mg *KOH* (3.6 mMol) versetzt. Das beim Erwärmen auf Raumtemperatur kristallisierende Reaktionsprodukt wird mit Äthanol und Äther gewaschen und aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Man erhält gelbe, strahlig verwachsene Nadelchen (Zers.-P. 90°).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CCo}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$  (712.6) Ber. Co 8.27 P 8.70 C 69.10 H 4.95

Gef. Co 8.01 P 8.75 C 68.72 H 5.28

[585/64]