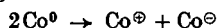


123. Walter Hieber und Josef Sedlmeier: Über Metallcarbonyle LXV. Mitteil.*): Über die Reaktion des Kobalt-tetracarbonyls mit ver- schiedenartigen Basen III

[Aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München]
(Eingegangen am 25. März 1954)

Bei Einwirkung von Isonitrilen auf $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ entsteht im Sinne der Disproportionierung



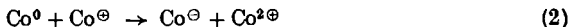
das ionogen gebaute Penta-isonitrilo-kobalt(I)-tetracarbonylo-kobalt(-I), $[\text{Co}(\text{CNR})_5]^\oplus[\bar{\text{Co}}(\text{CO})_4]^\ominus$. Die Reaktion von Kobaltcarbonyl mit Triphenylphosphin führt ebenfalls zur Bildung komplexer Kobaltsalze mit dem Anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$. Frühere Arbeiten über derartige Umsetzungen werden entsprechend berichtigt.

Somit sind bisher keine echten Substitutionsprodukte bekannt, die sich vom dimeren Kobaltcarbonyl unter Beibehaltung des Formeltyps ableiten.

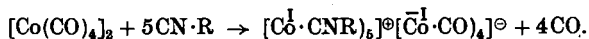
Am Schluß der vorhergehenden Abhandlung¹⁾ wurde die Bildung komplexer Kobalt(II)-di-carbonylkobaltate bei Einwirkung von N- und O-Basen auf das dimere Carbonyl in eine eigentliche Disproportionierung



und in einen Redoxvorgang



zerlegt. Im Bereich der N- und O-Basen war es nun nicht möglich, ein der ersten Stufe entsprechendes, definiertes Produkt zu erhalten. Die Untersuchungen wurden in der Folge auch auf andere „Iewische Basen“, speziell Isonitrile und Phosphine, ausgedehnt. Dabei zeigte sich, daß frühere Arbeiten^{2, 3)}, die sich ebenfalls mit der Reaktion des Kobaltcarbonyls mit den genannten Basen befassen, einer Berichtigung bedürfen. Di-kobalt-okta-carbonyl reagiert nämlich mit Isonitril – übereinstimmend mit unserer allgemeinen Formulierung (1) gemäß:



Es wird also 1 Isonitril-Molekül mehr gebunden, als Kohlenoxyd entwickelt wird.

Dieser Reaktionsverlauf wurde bereits von A. Sacco⁴⁾ festgestellt, nachdem schon früher Salze mit dem Kation $[\text{Co}(\text{CNR})_5]^\oplus$ von I. Malatesta

*) LXIII. u. LXIV. Mitteil.: W. Hieber u. Chr. Bartenstein, Z. anorg. allg. Chem. **276**, 1, 12 [1954].

¹⁾ Vorhergehende (LXII.) Mitteil.: W. Hieber u. J. Sedlmeier, Chem. Ber. **87**, 25 [1954].

²⁾ W. Hieber u. E. Böckly, Z. anorg. allg. Chem. **262**, 344 [1950]; Z. Naturforsch. **5b**, 130 [1950].

³⁾ W. Reppe u. W. J. Schweckendiek, Liebigs Ann. Chem. **560**, 109 [1948].

⁴⁾ Gazz. chim. ital. **83**, 632 [1953].

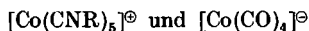
und A. Sacco⁵⁾ durch Reduktion entsprechender Kobalt(II)-Verbindungen erhalten worden sind. Die Umsetzung wurde von uns mit Methyl- und Phenylisonitril durchgeführt. Die angegebene ionogene Struktur wurde ferner durch Leitfähigkeitsmessung und konstitutionstypische Umsetzungen bewiesen.

So wird bei der Säurezersetzung der mit Methylisonitril erhaltenen Verbindung flüchtiger Carbonylwasserstoff gebildet. Die Ausbeute beträgt infolge sekundärer Zersetzungserscheinungen nur etwa 30 % der Theorie. Annähernd quantitativ verläuft dagegen die Umsetzung mit Natriumsulfid in Aceton nach der Gleichung:



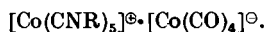
Der dem gebildeten Kobalt(II)-sulfid äquivalente Wasserstoff konnte nicht nachgewiesen werden; es ist anzunehmen, daß er mit dem Isonitril reagiert.

Die Identität der aus Kobaltcarbonyl und Phenylisonitril erhaltenen Verbindung mit dem – in Anlehnung an L. Malatesta und A. Sacco – aus



dargestelltem Salz wurde außerdem durch Debye-Scherrer-Aufnahmen sichergestellt.

Auch die aus Kobaltcarbonylquecksilber und Isonitrilen darstellbaren Produkte besitzen die Struktur



Außer durch Analyse und Leitfähigkeitsmessung wurde dies wiederum am Beispiel der Phenylverbindung röntgenographisch bestätigt. Die früher⁶⁾ angegebenen Verbindungen



sind somit aus der Literatur zu streichen. Über die gleichfalls schon⁶⁾ erwähnten, durch Isonitril substituierten Carbonyle des Eisens und Chroms, die wie die Nickelisonitrile durch „echte Substitutionsreaktionen“ bei Einwirkung von Isonitril auf die betr. Metallcarbonyle entstehen und einkernige, nichtionogene Verbindungen vom betr. Carbonyltyp darstellen, wird demnächst berichtet.

Bei der Reaktion zwischen Kobaltcarbonyl und Triphenylphosphin fällt zunächst ein Rohprodukt nicht ganz einheitlicher Natur mit ca. 14 % Kobalt an. In analytischer Hinsicht ist die Umsetzung schwer zu verfolgen: weder bei der Reaktion selbst, noch bei der üblichen Jod-Pyridin-Zersetzung des bräunlich-roten, feinkristallinen Produkts werden stöchiometrische Mengen Kohlenoxyd entbunden. Nach dem Umkristallisieren aus Pyridin-Wasser erhält man eine Substanz mit einem Kobaltgehalt von 12 bis 12,5 %. Qualitativ ist leicht festzustellen, daß es sich auch hier in Analogie zu den übrigen Reaktionen um die Bildung eines komplexen Kobaltsalzes mit dem Anion

⁵⁾ Z. anorg. allg. Chem. **273**, 247 [1953].

⁶⁾ l. c.²⁾ und W. Hieber, Angew. Chem. **64**, 465 [1952].

$[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ handelt. Die Säurezersetzung der sehr resistenten Substanz liefert flüchtiges Carbonylhydrid in einer Ausbeute von etwa 20 %, bezogen auf Kobalt. Wäßrige Natriumsulfid-Lösung wirkt sehr langsam unter Bildung von Kobaltsulfid und Natrium-carbonylkobaltat ein. Diese Tatsache, sowie insbesondere die in Pyridin und Aceton beobachtete erhebliche Leitfähigkeit ist mit der früher angegebenen Formulierung als substituiertes Kobaltcarbonyl $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ um so weniger zu vereinbaren, als die Verbindung $[\text{Ni}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ unter gleichen Bedingungen in den genannten Mitteln nicht leitet, also tatsächlich entsprechend der ursprünglichen Auffassung ein echtes Substitutionsprodukt des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ darstellt. Aus dem Elektrolytcharakter des phosphinhaltigen Kobaltcarbonyls erklärt sich schließlich auch seine schon früher³⁾ hervorgehobene „Ausnahmestellung“ gegenüber anderen phosphin-substituierten Metallcarbonylen, so seine Unlöslichkeit in indifferenten organischen Mitteln, z. B. in Benzol. Weitere Untersuchungen sollen näheren Aufschluß über die genaue Konstitution der Phosphin-carbonylkobaltate erbringen.

Abschließend ist festzustellen, daß bisher keine echten Substitutionsprodukte bekannt sind, welche sich vom dimeren Kobalttetracarbonyl unter Beibehaltung des Formeltyps ableiten⁷⁾. Inwieweit von anderen mehrkernigen Carbonylen solche Substitutionsprodukte existieren, bedarf in jedem einzelnen Fall der Nachprüfung. Hierüber soll demnächst an Hand von Untersuchungen über die Reaktion von Eisencarbonylen mit verschiedenartigen Basen berichtet werden.

Beschreibung der Versuche

Die Darstellung der Verbindungen aus Kobaltcarbonyl und den entsprechenden Basen erfolgte unter peinlichstem Luftausschluß nach den bereits früher angegebenen Vorschriften. Im übrigen wird bezüglich der allgemeinen Arbeitstechnik auf die bereits beschriebene Methodik⁸⁾ verwiesen.

Versuche mit Methylisonitril

1. Kobaltcarbonyl und Methylisonitril:

$[\text{Co}(\text{CNCH}_3)_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$ Ber. Co 26.78 CO 25.74 Gef. Co 26.87 CO 25.75

Leitfähigkeit: 12.8 mg Sbst. in 20.0 ccm Aceton; $\kappa = 138.5 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$; $v = 679.7$ l/Mol; $\mu = 94.15 \Omega^{-1}$.

a) Säurezersetzung: 324.3 mg Sbst. (0.745 mMol) wurden in 20 ccm Aceton gelöst und tropfenweise zu 20 ccm 1 *n* HCl gegeben. In der vorgelegten Falle kondensierte sich eine wäßr. Lösung des Carbonylhydrids. Der daraus mit Nickel-*o*-phenanthrolinsalz gefällte Niederschlag enthielt 20.8 ccm CO (0.928 mMol), entspr. 0.312-g-Ion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus/\text{Mol} [\text{Co}(\text{CNCH}_3)_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$.

b) Reaktion mit Natriumsulfid: 246.3 mg Sbst. (0.566 mMol) wurden in 50 ccm Aceton gelöst und mit 1 ccm konz. wäßr. Natriumsulfid-Lösung gefällt. Ohne nennenswerte Gasentbindung schied sich dabei schwarzes CoS ab. Nach 3stdg. Schütteln wurde filtriert. Der Niederschlag enthielt 51.3% des ges. Kobalts. Das bräunliche Filtrat enthielt den Rest des Kobalts als $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$.

⁷⁾ Soweit es sich um Verbindungen handelt, die sich bei der Reaktion des Kobaltcarbonyls mit Basen bilden; vergl. dagegen die bei der Reaktion mit Alkinen entstehenden Reaktionsprodukte, die strukturell dem $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ entsprechen sollen: H. W. Sternberg, I. Wender u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 76, 1457 [1954].

⁸⁾ W. Hieber, J. Sedlmeier u. W. Aböck, Chem. Ber. 86, 706 [1953].

2. Kobaltcarbonylquecksilber und Methylisonitril: 677.8 mg $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$ (1.250 mMol) wurden in 30 ccm Aceton gelöst und mit 1 ccm Methylisonitril zur Reaktion gebracht. Unter lebhafter Kohlenoxyd-Entbindung schied sich metallisches Quecksilber ab. Es wurde filtriert und die gelbe Lösung i. Hochvak. bis fast zur Trockne eingedunstet. Bei Zusatz von absol. Äther schied sich die Substanz in gelben Nadeln ab. Sie wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

Gef. Co 26.34 CO 25.35

Leitfähigkeit: 8.0 mg Sbst. in 19.5 ccm Aceton; $\kappa = 101.5 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$; $\nu = 1061$ l/Mol; $\mu = 107.7 \Omega^{-1}$.

Versuche mit Phenylisonitril (bearbeitet von W. Pfab)

3. Kobaltcarbonyl und Phenylisonitril:

$[\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$ Ber. Co 15.81 CO 15.03 Gef. Co 15.72 CO 14.90

Leitfähigkeit: 7.4 mg Sbst. in 19.4 ccm Aceton; $\kappa = 55.41 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$; $\nu = 1953$ l/Mol; $\mu = 108.2 \Omega^{-1}$.

4. Darstellung aus $[\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_5]^\oplus$ und $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$: Eine konz. Lösung von $[\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)]\text{ClO}_4$ in Methylenchlorid⁵⁾ wurde mit der äquivalenten Menge $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in absol. Alkohol vereinigt. Es schieden sich sofort die gelbbraunen Kristalle der Carbonyl-kobaltat-Verbindung ab. Sie wurden abgesaugt, mit Benzol und Alkohol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die Identität mit der unter 3) beschriebenen Substanz wurde röntgenographisch festgestellt.

5. Kobaltcarbonylquecksilber und Phenylisonitril: 2200 mg $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$ (4.06 mMol) wurden in 12 ccm Benzol gelöst und mit 2700 mg Phenylisonitril (26.2 mMol) vereinigt. Unter Kohlenoxyd-Entwicklung schied sich metallisches Quecksilber aus. Die leicht zur Übersättigung neigende Lösung der Phenylisonitril-Verbindung wurde durch abwechselndes Kühlen und Erwärmen zur Kristallisation gebracht. Die Trennung vom Quecksilber erfolgte durch Extraktion des Niederschlags mit wenig Methylenchlorid. Die Substanz wurde aus dieser Lösung durch Zugabe von absol. Alkohol gefällt, abgesaugt und i. Hochvak. getrocknet. Die Identität mit den unter 3) und 4) beschriebenen Verbindungen ist wiederum röntgenographisch sichergestellt.

Umsetzung mit Phosphin (bearbeitet von R. Werner)

6. Kobaltcarbonyl und Triphenylphosphin: Das nach den früheren³⁾ Angaben dargestellte Produkt (mit 13.8–14.5% Co) wurde in Pyridin gelöst und von geringen Mengen unlöslicher Verunreinigungen abfiltriert. Durch langsame Zugabe luftfreien Wassers zum Filtrat erhielt man eine kristalline gelbbraune Substanz, die mit Wasser und zuletzt mit Äther gründlich gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde; sie enthielt 12.0 bis 12.5% Co.

Leitfähigkeit: 9.1 mg Sbst. in 19.5 ccm Aceton; $\kappa = 70.5 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$; $\nu = 1000$ l/g-Atom Co; $\lambda/\text{Co} = 70.5 \Omega^{-1}$.

16.5 mg Sbst. in 21.0 ccm Pyridin; $\kappa = 38.8 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$; $\nu = 594$ l/g-Atom Co; $\lambda/\text{Co} = 23.05 \Omega^{-1}$.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Clemens Schöpf, Darmstadt. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz, Tübingen. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage). Weinheim/Bergstr.; Druck: Druckerei Winter, Heidelberg.

Copyright 1954 by Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photostat, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers. — Preis jährlich DM 100.—; Einzelheft DM 8.50. Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf eines Halbjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.