

WALTER HIEBER UND WALTER FREYER

Zur Kenntnis der Reaktionen des Kobalttetracarbonyls
mit verschiedenartigen Basen, VI

Über triphenylphosphinhaltige Kobaltcarbonyle¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 26. März 1958)

Die Reaktion des Kobaltcarbonyls mit Triphenylphosphin in polaren Mitteln wie Dioxan (bei 30°) führt im Sinne der Disproportionierung $2\text{Co}^0 \rightarrow \text{Co}^\oplus + \text{Co}^\ominus$ zu einer 2-ionigen Verbindung $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]^\oplus[\text{Co}^{-\text{I}}(\text{CO})_4]^\ominus$, die sich mit Komplexen wie $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^\ominus$, $[\text{HgJ}_4]^{2\ominus}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]^\ominus$ unter Bildung entspr. Salze des Tricarbonyl-bis-[triphenylphosphin]-Kations umsetzen läßt. Außerdem entsteht, besonders in indifferenten Mitteln (bei 0°), als echtes Derivat des Kobalttetracarbonyls das bisher allein bekannte Bis-[tricarbonyl-triphenylphosphin-kobalt(0)], $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$; häufig liegen Gemenge beider Verbindungen vor. — Die magnetochemische Untersuchung ergibt für die ionogene Verbindung Diamagnetismus, das Kation ist somit ein Durchdringungskomplex edelgasähnlicher Konfiguration; das Reinecke-Salz zeigt dementsprechend den Paramagnetismus des komplexen Chromat(III)-Anions. Der Diamagnetismus des Substitutionsproduktes beweist dessen zweikernige Struktur, wie sie schon bisher postuliert wurde.

Die Reaktion zwischen Kobalttetracarbonyl und Triphenylphosphin wurde schon mehrfach untersucht. Bereits früher stellten W. REPPE und W. J. SCHWECKENDIEK²⁾ fest, daß ein von ihnen erstmalig isoliertes *Tricarbonyl-triphenylphosphin-kobalt* eine „Ausnahmestellung“ gegenüber anderen phosphinsubstituierten Metallcarbonylen einnehme, da es in fast allen organischen Mitteln unlöslich ist; auch die analytischen Angaben der genannten Autoren weichen z. T. merklich von den für die *Formel* $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ berechneten Werten ab. In einer vor einiger Zeit erschienenen Abhandlung³⁾ werden aus dem analytischen Verhalten eines phosphinhaltigen Kobaltcarbonyls sowie aus der beobachteten Leitfähigkeit dieses Präparates in Pyridin und Aceton Gründe für den *Elektrolytcharakter* dieser Substanz — ähnlich wie bei den isonitrilhaltigen Kobaltcarbonylen — geltend gemacht. Zuletzt⁴⁾ indessen wird nach eindeutig verlaufenen Versuchen über *Substitutionsreaktionen* von Kobaltcarbonylen mit Triphenylphosphin postuliert, daß es sich hierbei tatsächlich um echte Derivate des Kobaltcarbonyls handle, in denen 1 Mol. CO/Co durch $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ — entsprechend

1) 92. Mittel. über Metallcarbonyle. — 90. und 91. Mittel.: W. HIEBER, G. WAGNER und W. E. WILSON, Z. Naturforsch. 13b [1958], i. Ersch. — Vgl. bes. W. HIEBER und R. WIESBOECK, Chem. Ber. 91, 1156 [1958].

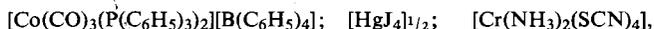
2) W. REPPE und W. J. SCHWECKENDIEK, Liebigs Ann. Chem. 560, 109 [1948].

3) W. HIEBER und J. SEDLMEIER, Chem. Ber. 87, 790 [1954].

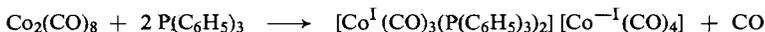
4) W. HIEBER und R. BREU, Chem. Ber. 90, 1259, 1263 [1957].

oberer Formulierung — substituiert ist. Nachdem neuerdings wiederum A. SACCO⁵⁾ auf Grund einer Reihe von Versuchen die *ionogene Struktur* triphenylphosphinhaltiger Kobaltcarbonyle begründet hat, wurden in Anbetracht der grundsätzlichen Bedeutung der Fragestellung für die Reaktionsweisen des Kobaltcarbonyls weitere Untersuchungen in dieser Richtung aufgenommen.

Es ergab sich nun, daß tatsächlich *zwei grundsätzlich verschiedene Reaktionsprodukte* existieren, die je nach den Versuchsbedingungen bei Einwirkung von Triphenylphosphin auf Kobaltcarbonyl entstehen. Läßt man Triphenylphosphin in *polar gebauten Lösungsmitteln*, z.B. in 1,4-Dioxan, unter entsprechenden Bedingungen, nämlich bei einer *Temperatur* von ca. 30°, auf Kobaltcarbonyl einwirken, so fällt eine dunkelrote Substanz an, die sich durch verhältnismäßig gute Löslichkeit in Aceton auszeichnet. Die *Leitfähigkeit* dieser Lösung spricht bereits für das Vorliegen einer 2-ionigen Verbindung. Schließlich gelang es, durch *Umsetzungen* der Acetonlösung mit einer solchen von Na[B(C₆H₅)₄], K₂[HgJ₄] oder Reinecke-Salz Verbindungen mit den betreffenden komplexen Anionen und einem Tricarbonyl-bis-[triphenylphosphin]-kobalt(I)-Kation, entspr.



zu erhalten. Somit handelt es sich um ein im Sinne der Disproportionierung



gebildetes Kobalt(I)-tetracarbonylkobaltat(−I), in dem das [Co(CO)₄][−]-Ion durch andere Anionen ersetzbar ist; im Filtrat der genannten, aus der Acetonlösung durch Wasserzusatz gefällten Verbindungen, erhält man mit [Co(C₅H₅)₂]Br das bereits bekannte [Co(C₅H₅)₂][Co(CO)₄]⁶⁾. Im übrigen erweist sich das CO-haltige Kation als überaus stabil, die Verbindung gibt bei gewöhnlicher Temperatur in ihrer Acetonlösung mit Na₂S kein Metallsulfid⁷⁾. Bei der thermischen Zersetzung, z.B. beim trockenen Erhitzen des Tetraphenylborats auf 250°, wird nur ein kleiner Bruchteil des komplex gebundenen Kohlenoxyds frei.

Das triphenylphosphinhaltige Kobaltcarbonyl nimmt eine *Zwischenstellung* ein zwischen den echten Derivaten des Kobaltcarbonyls, wie den alkylsubstituierten Verbindungen (OC)₃Co(RC₂R')Co(CO)₃ und den ionogen gebauten Carbonylkobaltaten, die bei Reaktionen mit N- und O-Basen, sowie mit Isonitrilen unter Valenzdisproportionierung des Metallatoms entstehen. Wie mit Isonitrilen wird auch mit dem Phosphin bemerkenswerterweise die Verbindung mit dem Kobalt(I)-Kation fixiert⁸⁾. Erstmals wird damit zugleich die *Existenz eines kohlenoxydhaltigen Metallkations* nachgewiesen, wie es sonst bei den carbonylbildenden 3d-Metallen nicht auftritt und nur vereinzelt bei den höheren Homologen, den Metallen der 5d-Reihe, nachgewiesen wurde⁹⁾.

⁵⁾ A. SACCO, Ref. auf d. internationalen Kongreß über d. Chemie d. Koordinationsverb., Rom 1957. — Vgl. ferner das inzwischen erschienene Referat C. 1958, 4725 (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 21, 442 [1956]) [Ann. b. d. Korr.].

⁶⁾ E. O. FISCHER und R. JIRA, Z. Naturforsch. 8b, 1 [1953].

⁷⁾ W. HIEBER und R. WIESBOECK, 87. Mitteil. über Metallcarbonyle, Chem. Ber. 91, 1146 [1958].

⁸⁾ Vgl. hierzu i. c.³⁾ und W. HIEBER und J. SEDLMEIER, Chem. Ber. 87, 28 [1954].

⁹⁾ W. HIEBER und L. SCHUSTER, Z. anorg. allg. Chem. 287, 219 [1956] und die dort zit. Lit.

Es war nun andererseits möglich, auch die *echte Substitutionsreaktion* von Kobaltcarbonyl mit Triphenylphosphin nachzuweisen. Hierbei ist es notwendig, in *indifferenten Mitteln*, wie Petroläther, bei *niedriger Temperatur*, z. B. bei 0°, die Komponenten aufeinander einwirken zu lassen. Unter langsamer CO-Entbindung erhält man dunkelbraune, hexagonale, in den üblichen Mitteln unlösliche Blättchen; nach Zusammensetzung und Eigenschaften liegt das früher allein angenommene Bis-[tricarbonyl-triphenylphosphin-kobalt], $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, vor. Die Substanz unterscheidet sich analytisch von dem ionogen gebauten Reaktionsprodukt nur durch einen geringeren Gehalt von $1/2$ Mol. CO/Co; die früher beobachteten geringen Schwankungen in den Analysenwerten der aus einem Gemisch beider Verbindungen bestehenden Präparate sind damit erklärt. Die Reaktion



entspricht derjenigen von $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ und anderen Metallkobaltcarbonylen mit Triphenylphosphin, die als echte Substitutionen charakterisiert sind; ebenso kann es sich auch bei der aus $[\text{Co}(\text{CO})_3]_4$ und Triphenylphosphin ohne CO-Entwicklung entstehenden Verbindung nur um dieses Tricarbonylderivat handeln⁴⁾. Auch andere Phosphine oder Phosphorigsäureester geben nach A. SACCO¹⁰⁾ mit Kobalttetracarbonyl unter Substitution von 1 CO/Co Derivate des genannten Typs.

Nach den voranstehenden Ausführungen erscheint es wesentlich, die *Konstitution* der phosphinhaltigen Kobaltcarbonyle weiterhin zu stützen. Dies ist zunächst *magnetochemisch* möglich. Die *ionogen gebaute Verbindung* $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ enthält unter der Annahme, daß es sich auch bei dem Kobalt(I)-Kation um einen Durchdringungskomplex handelt, die Metallatome in einem valenzmäßig abgesättigten, edelgasähnlichen Zustand. Dementsprechend erweist sie sich tatsächlich als *diamagnetisch*. Auch für das erwähnte Tetrphenylborat wurde Diamagnetismus festgestellt, während das *Reinecke-Salz* einen *Paramagnetismus* von 3,84 B. M. zeigt, der diesem komplexen Chromat(III)-Anion mit 3 ungepaarten Elektronen zukommt

Weiterhin wurde festgestellt, daß das *Substitutionsprodukt*, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, *diamagnetisch* ist. Dies kann, da es sich um einen Durchdringungskomplex mit der Oxydationszahl 0 des Metallatoms handelt, nur unter der Annahme der *zweikernigen Struktur* desselben erklärt werden, wie sie schon bisher — ohne besonderen experimentellen Beleg — postuliert wurde, nachdem ein Derivat des Kobalttetracarbonyls vorliegt. Im Hinblick auf das vor kurzem¹¹⁾ festgestellte „Sonderverhalten des Mangancarbonyls“, dessen Monosubstitutionsprodukt mit Triphenylphosphin monomer und paramagnetisch ist, verdient dieses Ergebnis besondere Beachtung.

Eine wesentliche weitere Stütze für die Konstitution der beiden Verbindungen liefern schließlich in eindrucksvoller Weise ihre *IR-Absorptionsspektren*¹²⁾.

Für die Unterstützung unserer Arbeiten sprechen wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE unseren verbindlichsten Dank aus.

10) Ann. Chimica **43**, 495 [1953].

11) W. HIEBER und G. WAGNER, Z. Naturforsch. **12b**, 479 [1957].

12) Vgl. O. VOHLER, Chem. Ber. **91**, 1235 [1958], nachstehend.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Tricarbonyl-bis-[triphenylphosphin]-kobalt(I)-tetracarbylkobaltat(-I)*

Zur *Darstellung* der Verbindung läßt man in einem Schlenk-Rohr von ca. 200 ccm Inhalt einer auf 30° erwärmten Lösung von 0.8 g (entspr. 2.33 mMol) *Kobalttetracarbyl* in etwa 70 ccm reinstem 1,4-Dioxan eine Lösung von ca. 5 g (entspr. 19.0 mMol) *Triphenylphosphin* unter Schütteln langsam zutropfen. Die Kohlenoxydentbindung ist nach etwa 20 Min. beendet. Bei mäßigem Abkühlen unterhalb 10° kristallisiert das Reaktionsprodukt aus der Lösung. Es wird filtriert und durch Waschen mit absol. Petroläther vom überschüss. Triphenylphosphin befreit. Zur Reinigung wird die Substanz in absol. Aceton gelöst, von einem minimalen Rest unlöslichen Tricarbonyl-triphenylphosphin-kobalts abgesaugt und aus der roten Acetonlösung durch Versetzen mit N₂-gesättigtem Wasser ausgefällt. Dunkelrote Blättchen, die sich an der Luft langsam zersetzen.

Die quantitative Feststellung des kationischen Kobalts nach der Sulfidmethode, wie sie sonst bei den Carbonylkobaltaten mit komplexen Co²⁺-Kationen möglich ist¹³⁾, ist infolge der großen Beständigkeit des phosphinhaltigen Tricarbonyl-Kations nicht durchführbar. Auch das kationisch gebundene Kohlenoxyd ist sehr fest gebunden; beim Versetzen mit *Jod-Pyridin-Lösung* werden nur annähernd 4 Moll. CO, vermutlich aus dem [Co(CO)₄]-Anion, frei. Es war so lediglich möglich, durch Elementaranalyse den *Gesamtkohlenstoffgehalt* zu bestimmen.

Leitfähigkeit: 17.8 mg Subst. in 19.20 ccm Aceton; $\nu = 897$ l/Mol. $\kappa = 135.2 \cdot 10^{-6}$ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\mu = 121.36$ $\Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

[Co(CO)₃(P(C₆H₅)₃)₂][Co(CO)₄] (838.5) Ber. Co 14.06 C 61.59 H 3.60 P 7.38
Gef. Co 13.74 C 61.46 H 3.84 P 7.21

Umsetzungen: Die *Acetonlösung* der Verbindung wird mit einer solchen von Na[B(C₆H₅)₄] oder K₂[HgJ₄]·H₂O oder NH₄[Cr(NH₃)₂(SCN)₄]·H₂O versetzt. Beim Zutropfen N₂-gesättigten Wassers erhält man das *Tetraphenylborat* und das *Tetraiodomercurat* in gelben Nadeln, das *Reinecke-Salz* in hellvioletten Blättchen. Die Substanzen werden abgesaugt und mit Aceton/Wasser (1:1) gewaschen. Im Filtrat läßt sich das *Tetracarbylkobaltat-Anion* nachweisen, z. B. durch Ausfällen mit Dicyclopentadienyl-kobalt(III)-bromid. Die hierbei entstehende Verbindung [Co(C₅H₅)₂][Co(CO)₄] erwies sich als identisch mit der aus Na[Co(CO)₄] und [Co(C₅H₅)₂]Br erhaltenen Substanz⁶⁾.

Beim Versuch, das Tetraphenylborat thermisch durch trockenes Erhitzen auf etwa 250° zu zersetzen, wurden nur ca. 10 % des kationisch gebundenen Kohlenoxyds frei; vermutlich wird außerdem Metallcarbid und -oxyd gebildet.

Salze mit Tricarbonyl-bis-[triphenylphosphin]-kobalt(I)-Kation:

[Co(CO)₃(P(C₆H₅)₃)₂][B(C₆H₅)₄] (986.7) Ber. Co 5.98 C 76.74 H 5.12 P 6.28
Gef. Co 5.47 C 75.48 H 5.16 P 5.98

[Co(CO)₃(P(C₆H₅)₃)₂]₂[HgJ₄] (2043.3) Ber. Co 5.78 C 45.85 H 2.96 P 6.06
Gef. Co 5.51 C 46.20 H 2.71 P 5.83

[Co(CO)₃(P(C₆H₅)₃)₂][Cr(NH₃)₂(SCN)₄] (985.9)

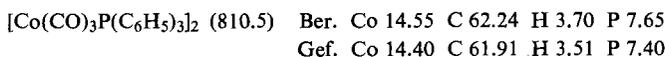
Ber. Co 5.97 C 52.38 H 3.68 N 8.52 P 6.27 Gef. Co 5.48 C 51.86 H 3.14 N 7.91 P 5.96

¹³⁾ Vgl. I. c. 7); erst bei Zusatz von Polysulfid wird schwarzes CoS gefällt, vermutlich infolge eines inneren Redoxvorganges.

2. Bis-[tricarboxyl-triphenylphosphin-kobalt]

Bei der Darstellung dieser Verbindung ist darauf zu achten, daß die Temperatur $+4^\circ$ nicht übersteigt. In einem Schlenk-Rohr von etwa 500 ccm Inhalt wird eine Lösung von 800 mg (entspr. 2.33 mMol) Kobaltcarbonyl in 100 ccm absol. Petroläther durch Tiefkühlung ausgefroren und mit 5.1 g (entspr. 19.0 mMol) krist. Triphenylphosphin versetzt. Nach dem Evakuieren und Auftauen setzt bei ca. 0° langsam CO-Entbindung ein, die nach $1\frac{1}{2}$ bis 2 Tagen beendet ist. Das ausgefallene Produkt wird durch Waschen mit Aceton vom überschüss. Triphenylphosphin und von nebenher in untergeordneter Menge gebildetem (acetonlöslichem) Basenreaktionsprodukt befreit. Dunkelbraune, hexagonale Blättchen, die in den üblichen Mitteln unlöslich sind.

Zur *Reinigung*, besonders für die magnetische Messung, ist es notwendig, die Substanz i. Vak. (ca. 12 Torr) mit Aceton, in dem sie nur sehr wenig löslich ist, mehrfach zu extrahieren; insbesondere werden hierbei Spuren ferromagnetischen Kobaltmetalls entfernt. Sie erwies sich als identisch mit der bereits früher⁴⁾ dargestellten Verbindung.



Messung der Suszeptibilitäten

(Nach Arbeiten von F. LUX)

Die magnetischen Messungen wurden nach der früher¹⁴⁾ beschriebenen Methode durchgeführt. In folgender Tabelle sind χ_g in $[\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$, χ_{Mol} und $\chi_{\text{Mol}}^{\text{korr.}}$ in $[\text{cm}^3 \text{Mol}^{-1}]$ angegeben; die dort angeführten Fehlergrenzen beziehen sich lediglich auf die eigentlichen *Meßfehler*.

Tabelle der Meßergebnisse

<i>T</i>	$\chi_g \cdot 10^{-6}$	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^{-6}$	$\chi_{\text{Mol}}^{\text{korr.}} \cdot 10^{-6}$	$\chi_{\text{Mol}}^{\text{korr.}} \cdot T$
1. $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$				
292° K	$-0.279 \pm 5\%$	-234	—	—
195° K	$-0.375 \pm 5\%$	-314	—	—
77° K	$-0.699 \pm 9\%$	-586	—	—
2. $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$				
295.5° K	$-0.453 \pm 3\%$	-447	—	—
195° K	$-0.372 \pm 3\%$	-367	—	—
77° K	$-0.253 \pm 8\%$	-249	—	—
3. $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$				
292.5° K	$5.79 \pm 5\%$	5710	6229	1.82
195° K	$8.54 \pm 3\%$	8420	8939	1.74
77° K	$24.8 \pm 3\%$	24500	25019	1.95
⊙ = 0° K ; $\mu = 3.84 \pm 0.1 \text{ B. M.}$				
4. $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$				
292.5° K	$-0.308 \pm 8\%$	-250	—	—
195° K	$-0.123 \pm 6\%$	-100	—	—

¹⁴⁾ W. HIEBER und J. G. FLOSS, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 314 [1957].