

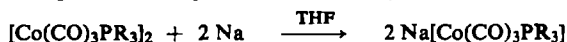
WALTER HIEBER und EKKEHARD LINDNER

Phosphinsubstituierte Carbonylkobaltate(-I), Methyl- und Hydrogen-Kobaltcarbonyle¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 22. Dezember 1960)

Herrn Kollegen E. Wiberg zum 60. Geburtstag in Freundschaft gewidmet

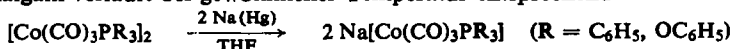
Phosphinsubstituierte Alkalicarbonylkobaltate(-I) lassen sich analog anderen Carbonylmetallaten durch Reduktion von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3]_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{OC}_6\text{H}_5$) mit Alkali amalgam in Tetrahydrofuran darstellen, z. B.



Die ionogene Struktur der Verbindungen läßt sich durch Fällungsreaktionen mit großvolumigen Kationen sowie durch ihre Leitfähigkeit nachweisen. Die Natriumsalze sind diamagnetisch, während die Tri-*o*-phenanthrolin-Nickelsalze den dem Nickel(II)-Kation zukommenden Paramagnetismus zeigen. — Durch Umsetzung der Natriumsalze mit Methyljodid werden die Methylverbindungen der substituierten Carbonylkobaltate $\text{CH}_3\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3$, mit Säuren die Hydride $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ dargestellt. Die Eigenschaften dieser Verbindungen und die potentiometrisch ermittelten Dissoziationskonstanten der Hydride werden mit denen der entspr. Tetracarbonylkobalt-Verbindungen verglichen.

I. REDUKTION SUBSTITUIERTER KOBALTCARBONYLE

Im Anschluß an die Darstellung von Alkalicarbonylmetallaten durch Einwirkung von Alkalimetall oder Alkali amalgam auf Metallcarbonyle in indifferenten Mitteln wie Tetrahydrofuran (THF) oder Dimethyläther^{2,3)} wurde versucht, auch substituierte Metallcarbonyle in ähnlicher Weise umzusetzen. Speziell bei den *phosphinhaltigen Mangancarbonylen*, die oft *einkernig* gebaut sind und nach ihrem Paramagnetismus ein einsames Elektron besitzen⁴⁾, wurde diese Reaktion bereits beschrieben⁵⁾. Bei der *Reduktion der zweikernigen*, mit Verbindungen des 3wertigen Phosphors und seiner Homologen als Liganden substituierten, diamagnetischen *Kobaltcarbonyle* $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{XR}_3]_2$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}; \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{OC}_6\text{H}_5$) mit Natrium amalgam mußte der Schwerlöslichkeit der Ausgangsprodukte Rechnung getragen werden. Die *Reaktion des Triphenylphosphin- und Triphenylphosphit-tricarbonylkobalts* mit 0.5-proz. Natrium amalgam verläuft bei gewöhnlicher Temperatur entsprechend



¹⁾ 114. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 113. Mitteil.: W. BECK, W. HIEBER und H. TENGLER, Chem. Ber. **94**, 862 [1961].

²⁾ W. HIEBER und G. WAGNER, Z. Naturforsch. **12b**, 478 [1957]; **13b**, 339 [1958].

³⁾ W. HIEBER, O. VOHLER und G. BRAUN, Z. Naturforsch. **13b**, 192 [1958]; **14b**, 132 [1959].

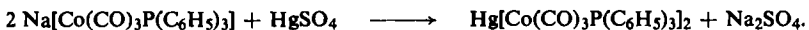
⁴⁾ W. HIEBER und W. FREYER, Chem. Ber. **92**, 1765 [1959].

⁵⁾ W. HIEBER, G. FAULHABER und F. THEUBERT, Z. Naturforsch. **15b**, 326 [1960].

Die mit THF kristallisierenden, in polaren Mitteln wie Methanol, Aceton oder in Wasser gut löslichen gelben *Natriumsalze* $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ und $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3] \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ sind äußerst luft- und temperaturempfindlich; zum Unterschied von den Manganverbindungen konnte daher das THF auch im Hochvakuum nicht entfernt werden, da bereits oberhalb von 40° langsam Zersetzung eintritt. Der *salzartige Charakter* der Natriumverbindungen wurde durch *Leitfähigkeit* in Aceton festgestellt; sie entspricht etwa derjenigen anderer 2ioniger Salze im gleichen Mittel. Ferner läßt sich das *Anion mit großvolumigen Kationen*, wie mit Tri-*o*-phenanthrolin-nickelchlorid, mit dem es gut kristallisierende, rotbraune Niederschläge $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3]_2$ gibt, aus methanolischer Lösung *fällen*. Die aus Aceton umkristallisierten Komplexe sind an der Luft merklich beständiger als die Natriumsalze.

Die *Natriumsalze* erwiesen sich als diamagnetisch; es handelt sich somit wie bei anderen phosphinsubstituierten Kobaltcarbonylen um *Durchdringungskomplexe* edelgasähnlicher Konfiguration. Die *magnetischen Momente der Nickel-tri-*o*-phenanthrolin-Salze* zeigen den dem Nickel(II)-Kation entsprechenden Paramagnetismus⁶⁾.

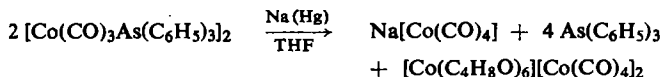
Bemerkenswert ist ferner die *Umsetzung* des in Methanol gelösten Natrium-tri-carbonyl-triphenylphosphin-kobaltats(–I) mit einer wäßrigen Lösung von Quecksilber(II)-sulfat, entsprechend



Die sehr stabile gelbe *Quecksilberverbindung* ist mit der bereits früher durch Umsetzung von Kobaltcarbonylquecksilber mit Triphenylphosphin erhaltenen Verbindung⁷⁾ identisch.

Verhalten von Bis-[kobalttricarbonyl-triphenylarsin] gegenüber Natriumamalgam

Bei dem Versuch, das braune Bis-[kobalttricarbonyl-triphenylarsin] in THF-Lösung mit Natriumamalgam zu reduzieren, wurde ein andersartiger Reaktionsverlauf festgestellt. Während die Reaktion sonst unter Farbaufhellung verläuft, wird in diesem Falle eine Farbvertiefung festgestellt; die anfangs rote Lösung wird zunächst grün, sodann braun und schließlich tiefrot. Beim Eindunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine violettrote, höchst pyrophore, uneinheitliche Substanz, die mit Säuren Kobaltcarbonylwasserstoff gibt. Mit Nickel-tri-*o*-phenanthrolin-chlorid ließ sich aus der Lösung das bekannte Carbonylkobaltat $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ ausfällen. Dies weist darauf hin, daß die Reduktion unter *Abspaltung von Triphenylarsin und Valenzdisproportionierung* verläuft, entsprechend



Tatsächlich konnte Triphenylarsin aus dem Reaktionsprodukt in Petroläther extrahiert und *quantitativ* bestimmt werden. Das Hexakis-[tetrahydrofuran]-Kobalt(II)-Salz, das erst vor kurzem isoliert werden konnte⁸⁾, zersetzt sich sehr leicht unter Abgabe von THF; das so gebildete $\text{Co}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ ist instabil⁹⁾ und zerfällt in kobaltreichere Produkte, wodurch sich die analytisch festgestellten, zu hohen Kobaltwerte erklären.

⁶⁾ Nach Arbeiten von Dipl.-Chem. R. KRAMOLOWSKY.

⁷⁾ W. HIEBER und R. BREU, Chem. Ber. **90**, 1259 [1957].

⁸⁾ G. ZEITLER, Dissertat. Techn. Hochschule München 1960, noch unveröffentlicht.

⁹⁾ W. HIEBER und J. SEDLMEIER, Chem. Ber. **87**, 432 [1954].

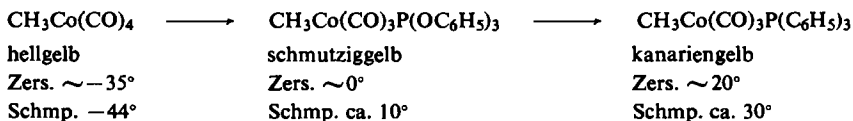
Insgesamt zeigt sich somit, daß Triphenylarsin bei den untersuchten Reaktionen leicht abgespalten wird. Dasselbe Verhalten ist danach auch bei triphenylstibin-substituiertem Kobaltcarbonyl zu erwarten.

II. PHOSPHIN-SUBSTITUIERTE METHYLKOBALTCARBONYLE

Im Anschluß an frühere Untersuchungen¹⁰⁾ wurden die oben beschriebenen Natriumsalze mit *Methyljodid* umgesetzt. Die Reaktionen lassen sich unmittelbar, besonders bequem, mit den bei der Reduktion der Triphenylphosphin- bzw. Triphenylphosphit-Verbindung mit Natriumamalgam erhaltenen Tetrahydrofuranlösungen durchführen:



Die beiden Methylverbindungen, das schmutziggelbe *Methyl-kobaltricarbonsyl-triphenylphosphit* und das kanariengelbe *Methyl-kobaltricarbonsyl-triphenylphosphin*, sind sehr luft- und temperaturempfindlich und zersetzen sich unter Braunfärbung. Bemerkenswert ist die *Zunahme der Beständigkeit* der Methylkobaltcarbonyle mit Einführung der P-haltigen Liganden; sie hängt von der speziellen Art des Substituenten ab:



Die Triphenylphosphin-Verbindung ist wohl infolge der günstigen Mesomerieenergie stabiler als diejenige mit Triphenylphosphit; sie zersetzt sich bei Raumtemperatur unter Luftausschluß erst nach mehreren Tagen.

Das IR-Spektrum der in KBr eingebetteten Methylverbindung $\text{CH}_3\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ zeigt neben den bei 5μ auftretenden CO-Valenzfrequenzen eine für die CH_3COCo -Gruppierung charakteristische Bande bei $1666/\text{cm}$. Dies kann durch eine geringe, vielleicht erst bei der Vorbereitung der Probe eingetretene Zersetzung von $\text{CH}_3\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ erklärt werden, wobei das entbundene CO unter Carboxylierung das Acetylderivat $\text{CH}_3\text{COCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ bildet. Gegebenenfalls ist auch eine Umlagerung in die Verbindung gleicher Summenformel $\text{CH}_3\text{COCo}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ zu diskutieren (vgl. l. c. 11)).

III. PHOSPHINSUBSTITUIERTE KOBALTCARBONYLHYDRIDE

Versetzt man die Tetrahydrofuranlösungen des Natrium-tricarbonyl-triphenylphosphin- bzw. -triphenylphosphit-kobaltats(-I) mit wenig verd. Phosphorsäure oder eine Aufschlammung der Natriumsalze in Diäthyläther mit äther. HCl, so kristallisieren nach dem Abziehen des Äthers im Hochvakuum die hellgelben Hydride $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ¹¹⁾, OC_6H_5). Die sehr luft- und temperaturempfindlichen Verbindungen zersetzen sich oberhalb von 0° unter Braunfärbung, sie sind also *erheblich stabiler als Kobaltcarbonylwasserstoff*¹²⁾. Magnetische Messungen ergaben den erwarteten Diamagnetismus.

¹⁰⁾ W. HIEBER und G. WAGNER, Liebigs Ann. Chem. **618**, 24 [1958]; s. auch l. c. 3,5).

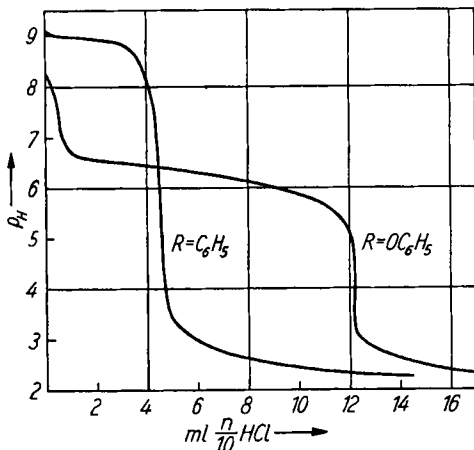
¹¹⁾ Diese Verbindung wurde erst vor kurzem erwähnt, konnte jedoch nicht isoliert werden: R. F. HECK und D. S. BRESLOW, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4438 [1960], und die dort zit. Lit.

¹²⁾ W. HIEBER und H. SCHULTEN, Z. anorg. allg. Chem. **232**, 29 [1937].

Umsetzungen der ätherischen Lösung des Hydrids $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ mit wäßrigen Lösungen von Schwermetallsalzen führen zu den früher⁷⁾ aus den betr. Tetracarbonylkobaltaten und Triphenylphosphin erhaltenen Schwermetallkomplexen $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Sn}(\text{II}); \text{Tl}(\text{III})$). Auch das $\text{Pb}(\text{II})$ -, $\text{Cu}(\text{II})$ -, $\text{Tl}(\text{I})$ - und sogar das Ag -Salz wurden isoliert; letzteres ist instabil und zersetzt sich bereits nach wenigen Stunden unter Abscheidung von elementarem Silber.

Die Säurefunktion der phosphinsubstituierten Kobaltcarbonylhydride

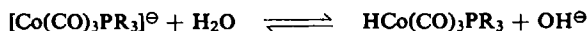
Im Anschluß an frühere Untersuchungen¹³⁾ wurde die Säurefunktion der Hydride durch potentiometrische Titration festgestellt. Im Gegensatz zum Kobaltcarbonylwasserstoff¹⁴⁾ können die phosphinhaltigen Hydride wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser sowie ihrer nur sehr geringen Säurestärke nicht direkt mit NaOH titriert werden. Deshalb wurde die Titration der wasserlöslichen Natriumsalze mit $n/10\text{HCl}$ durchgeführt. Als Indikatorelektrode erwies sich wiederum die Glaselektrode als geeignet, da ihr Potential gegenüber einer Bezugselektrode nur pH -, nicht aber redoxabhängig ist. Der Verlauf der Potentialkurven (Abbild. 1) zeigt, daß die Hydride einbasig und in wäßriger Lösung nur sehr schwach dissoziiert sind. Durch das sich auscheidende Hydrid erklärt sich der relativ starke Abfall am Anfang der Titrationskurven.



Abbild. 1. Titrationskurven der Natriumsalze $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3]$ im Wasser mit $n/10\text{HCl}$

Die Dissoziationskonstanten der Hydride werden aus dem pH -Wert der Natrium-salzlösungen am Anfang der Titrationskurve berechnet. Hierbei muß lediglich die Konzentration an $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3]^\ominus$ berücksichtigt werden.

Aus dem Massenwirkungsgesetz folgt für das Gleichgewicht



unter Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten γ für das Metallatanion

$$K_s = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^\oplus}^2 \cdot c_{\text{B}} \cdot \gamma(c)_{\text{B}}}{K_w} \quad (K_w = \text{Diss.-Konst. des Wassers, B} = [\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3]^\ominus).$$

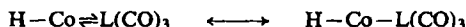
¹³⁾ Zuletzt W. HIEBER und G. WAGNER, Z. Naturforsch. 13b, 339 [1958].

¹⁴⁾ W. HIEBER und W. HÜBEL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 235 [1953].

Hierbei werden die Aktivitäten der $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ -Ionen unmittelbar bestimmt, während der Aktivitätskoeffizient des Carbonylmetallatanions, dessen Konzentration sich analytisch errechnet, aus dem erweiterten DEBYE-HÜCKEL-Gesetz abgeschätzt wird. Unter Verwendung der jeweiligen Ionenkonzentration I (aus der angewandten Menge Natriumsalz, gelöst in einer bestimmten Menge Wasser) ergibt sich entspr. den früheren Darlegungen¹³⁾ für die Triphenylphosphinverbindung $I = 1.83 \cdot 10^{-3}$, $\gamma = 0.95$, $\text{pH} = 9.1$; für die Triphenylphosphitverbindung $I = 0.49 \cdot 10^{-2}$, $\gamma = 0.92$, $\text{pH} = 8.3$.

Aus den Messungen errechnet sich so als *Mittelwert für die Dissoziationskonstanten der beiden Hydride in Wasser* bei 20° $K_s = 1.09 \cdot 10^{-7}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) und $K_s = 1.13 \cdot 10^{-5}$ ($\text{R} = \text{OC}_6\text{H}_5$).

Die Verbindung $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\text{p}K_s = 6.96$) läßt sich in ihrer Säurestärke mit der Phosphorsäure in ihrer zweiten Dissoziationsstufe ($\text{p}K_s = 6.92$) vergleichen, der $\text{p}K_s$ -Wert der Phosphitverbindung ($\text{p}K_s = 4.95$) entspricht etwa demjenigen der Essigsäure ($\text{p}K_s = 4.76$). Sie stellen somit gegenüber dem Kobaltcarbonylwasserstoff wesentlich schwächere Säuren dar. Dies kann zum Teil damit erklärt werden, daß die Phosphinverbindungen gegenüber dem Kohlenoxyd stärkere Elektronendonoreigenschaften besitzen und dadurch die $\text{Co}-\text{H}$ -Bindung gefestigt wird. Besonders bemerkenswert ist die *wesentlich geringere Säurekonstante der Triphenylphosphinverbindung*. Sie ist letzten Endes dadurch verursacht, daß der *mesomere Doppelbindungsanteil* entspr.



in der Reihe $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \longrightarrow \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3 \longrightarrow \text{CO}$ *zunimmt*.

Die *Eigenschaften der Hydride* zeigt die folgende Übersicht:

$\text{HCo}(\text{CO})_4$	\longrightarrow	$\text{HCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	\longrightarrow	$\text{HCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
blaßgelb		dunkelgelb		hellgelb
Schmp. -27°				
Zers. $> -20^\circ$		Zers. $> 0^\circ$		Zers. $> 20^\circ$
$K_s \sim 1$		$K_s = 1.13 \cdot 10^{-5}$		$K_s = 1.09 \cdot 10^{-7}$

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und der DIREKTION DER BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, danken wir verbindlichst für die Unterstützung unserer Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bezüglich der *Arbeitsmethode* kann auf frühere Arbeiten¹⁵⁾ verwiesen werden. Die Umsetzungen, besonders mit den sehr empfindlichen Carbonylmetallatlösungen, müssen unter *sorgfältigem Ausschluß des Luftsauerstoffs* durchgeführt werden.

I. Reduktion Phosphinsubstituierter Kobaltcarbonyle

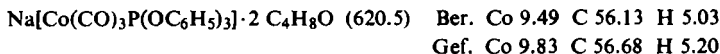
1. Natriumsalze

a) *Triphenylphosphit-Verbindung*: In einem 300-ccm-Scheidetrichter wird die in N_2 -Atmosphäre aus 1000 mg (1.10 mMol) *Bis-[kobaltricarbonyl-triphenylphosphit]* in 100 ccm THF erhaltene blutrote Lösung mit 100 g 0.5-proz. *Natriumamalgame* geschüttelt. Nach 20 Min. ist die Lösung hellgelb und die Reaktion praktisch beendet. Das z. T. sehr fein

¹⁵⁾ Z. B. W. HIEBER, W. ABECK und H. K. PLATZER, Z. anorg. allg. Chem. **280**, 246 [1955], 92°

verteilte Quecksilber läßt man über Nacht absitzen. Nach dem Abfiltrieren (G 4) und Abziehen des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. hinterbleibt ein dunkelgelbes Öl, aus dem erst nach längerer Kühlung mit flüssiger Luft und Stehenlassen i. Hochvak. die Substanz im Verlaufe eines Tages kristallisiert. Das Kristall-THF konnte durch Erwärmen der Substanz i. Hochvak. nicht entfernt werden, da sie sich bereits oberhalb von 35° merklich zersetzt. Ausb. ca. 90% d. Th.

Beim Zerreiben des Natriumsalzes erhält man ein schmutziggelbes Pulver, das sich unter Einwirkung von Luftsauerstoff oder durch Erwärmen auf 40° sofort unter Braunfärbung zersetzt. Die Substanz ist sehr gut in THF, nur wenig in Diäthyläther löslich, unlöslich in Benzol und Petroläther.

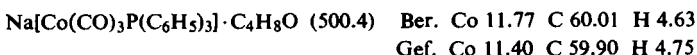


Äquivalentleitfähigkeit: 109.3 mg Subst. in 19.8 ccm Aceton, $\nu = 112.36 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$; $\mu = 100.78 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$.

b) Die *Triphenylphosphin-Verbindung* wird wie die vorhergehende dargestellt, doch sind für 1000 mg (1.23 mMol) *Bis-[kobalttricarboxyl-triphenylphosphin]* 200 ccm THF und 100 g 0.5-proz. *Natriumamalgam* notwendig. Die dunkelorange-farbene Lösung wird innerhalb 1 Stde. gelb. Nach dem Abfiltrieren (G 4) wird das THF i. Wasserstrahlvak. bei gewöhnlicher Temperatur abgezogen. Das zurückbleibende Öl kristallisiert nach kurzer Zeit i. Hochvak. Auch hier empfiehlt es sich, bei Raumtemperatur zu arbeiten, da sich das Natriumsalz bereits oberhalb von 40° zersetzt. Nach 1 tägigem Stehenlassen i. Hochvak. erhält man nach dem Zerreiben ein hellgelbes, äußerst luftempfindliches Pulver. Ausb. 94% d. Th.

Auch diese Verbindung ist nicht pyrophor, indessen wird sie an der Luft infolge Zersetzung sofort schwarzbraun. Sie löst sich sehr gut in THF, weniger in Diäthyläther; in Benzol und Petroläther ist sie unlöslich.

Zur *Analyse* wird mit konz. Schwefelsäure/Perhydrol aufgeschlossen und das Kobalt mit Tripriplex III titriert.

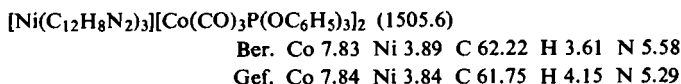


Äquivalentleitfähigkeit: 26.8 mg Subst. in 19.8 ccm Aceton, $\nu = 369.77 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$; $\mu = 113.52 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$.

2. Nickel-tri-*o*-phenanthrolin-Salze

a) Eine Lösung von 620 mg (1 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 30 ccm Methanol wird mit einer solchen von 780 mg $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Cl}_2$ in 10 ccm Methanol versetzt. Es fällt ein rostroter Niederschlag aus, der nach etwa 1 Stde. abfiltriert wird (G 3). Nach dem Trocknen wird die Substanz aus 20 ccm Aceton umkristallisiert. Die rotbraunen, mm-langen Nadeln werden i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 96% d. Th.

Die Verbindung ist merklich beständiger als das entsprechende Natriumsalz, sie zersetzt sich erst bei 60–70°. In Aceton ist sie sehr gut, in Methanol nur wenig löslich, in Wasser unlöslich.



b) 650 mg (1.29 mMol) $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ werden in 40 ccm Methanol gelöst und mit einer Lösung von 780 mg $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Cl}_2$ in 10 ccm Methanol versetzt. Der gut kristallisierende, dunkelviolettbraune Niederschlag wird nach dem Abfiltrieren

(G 3) und Trocknen i. Hochvak. aus Aceton umkristallisiert; hierzu werden insgesamt 100 ccm Aceton benötigt. Ausb. ca. 90% d. Th.

Das Nickel-*o*-phenanthrolin-Salz ist in Aceton mäßig, in Methanol schwer löslich, in Wasser ist es vollkommen unlöslich. Gegenüber dem Natriumsalz ist es merklich luft- und temperaturbeständiger.



Ber. Co 8.36 Ni 4.16 C 66.46 H 3.86 N 5.96

Gef. Co 8.38 Ni 4.34 C 67.43 H 4.41 N 5.56

3. *Bis-[kobaltricarbonsyl-triphenylphosphin]-quecksilber*: Zur Darstellung der Verbindung läßt man in einem Schlenk-Rohr von ca. 100 ccm Inhalt einer Lösung von 100 mg (entspr. ca. 0.33 mMol) HgSO_4 in etwa 100 ccm Wasser eine solche von 335 mg (entspr. ca. 0.66 mMol) $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ in 30 ccm Methanol langsam zutropfen. Dabei fällt die bekannte feinkristalline, gelbe und luftbeständige Substanz der Zusammensetzung $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ an, und zwar quantitativ.

Verhalten von Bis-[kobaltricarbonsyl-triphenylarsin] gegenüber Natriumamalgam

1.15 g (ca. 1.3 mMol) Bis-[kobaltricarbonsyl-triphenylarsin] werden nach dem bereits beschriebenen Verfahren in 200 ccm THF gelöst und mit einem Überschuß (200 g) 0.5-proz. Natriumamalgam versetzt. Die tiefrote Lösung wird beim Schütteln allmählich braun, schließlich nach $\frac{3}{4}$ Stdn. dunkelrot. Nach 12 stdg. Stehenlassen wird das Amalgam abgelassen und die Lösung abgesaugt (G 4). Man erhält jedoch nur eine rotbraune Suspension, die nach dem Abziehen des THF i. Wasserstrahlvak. eine braunschwarze ölige Substanz hinterläßt. Beim Digerieren mit 40 ccm Petroläther läßt sich hieraus das Triphenylarsin extrahieren, während ein rotbrauner Bodenkörper hinterbleibt. Nach dem Filtrieren (G 3) und Trocknen des Rückstandes i. Hochvak. bei gewöhnlicher Temperatur, erhält man ein violettrotes pyrophores Gemisch, das auch farbloses $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ enthält. Das abgespaltene *Triphenylarsin* wurde durch seinen Schmp. (57°) identifiziert und analytisch bestimmt: Gef. 405.8 mg $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 196.1$ mg As (1.150 g Ausgangssubstanz entspr. 192.9 mg As).

Zur Charakterisierung des rotbraunen Substanzgemisches wurde festgestellt, daß infolge Abgabe nur locker gebundenen THF mit abnehmendem C- und H-Wert der Gehalt an Kobalt ansteigt, z. B. für ein Gemisch aus je 1 Mol. $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ und $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$:

Ber. Co 22.94 C 42.08 H 4.71 Gef. Co 24.76 C 33.16 H 2.55

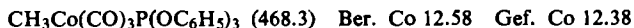
Beim Behandeln des Substanzgemisches mit Methanol hinterbleibt ein erheblicher Rückstand kobaltreicherer Produkte; im Filtrat läßt sich $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ mit Nickel-tri-*o*-phenanthrolin-chlorid nachweisen.

II. Phosphinsubstituierte Methylkobaltcarbonyle

1. *Methyl-kobaltricarbonsyl-triphenylphosphit*: Die nach der oben beschriebenen Methode durch Reduktion von 1.60 g (1.10 mMol) *Bis-[kobaltricarbonsyl-triphenylphosphit]* in 260 ccm THF mit 0.5-proz. *Natriumamalgam* erhaltene dunkelgelbe Lösung des *Natriumsalzes* wird i. Vak. eingengt und unter Kühlung auf -80° mit einem Überschuß (3 ccm) CH_3J versetzt. Nach einigen Min., rascher bei Temperaturerhöhung auf -40° , wird die Lösung dunkelrot. Nach mehrstdg. Stehenlassen zieht man bei -30° das THF i. Hochvak. ab, und löst den öligen Rückstand in 40 ccm Diäthyläther, wobei sich farbloses NaJ abscheidet. Nach dem Filtrieren der äther. Lösung (G 4) wird der Äther i. Hochvak. bei -30° abgezogen. Man erhält die Methylverbindung als schmutziggelbe Substanz. Ausb. ca. 80% d. Th.

Die Verbindung zersetzt sich bereits oberhalb von 0° ; bei rascher Temperaturerhöhung beginnt sie bei ca. 10° zu schmelzen. Bei -50° ist sie unter Luftausschluß beständig. Die sehr

luftempfindliche Verbindung löst sich in allen üblichen organischen Mitteln. Die Durchführung einer Elementaranalyse war wegen der Zersetzlichkeit der Substanz nicht möglich.



2. *Methyl-kobalttricarbonsyl-triphenylphosphin*: Eine Lösung von 2 g (ca. 2.5 mMol) *Bis-[kobalttricarbonsyl-triphenylphosphin]* in 260 ccm THF wird wie üblich mit *Natriumamalgam* reduziert. Die konzentrierte orangegelbe Lösung wird mit 3 ccm CH_3J versetzt und auf -80° abgekühlt, sie wird hierbei rein gelb. Die weitere Aufarbeitung erfolgt nun wie bei der vorhergehenden Verbindung. Ausb. ca. 85% d. Th.

Die kanariengelbe Substanz ist sehr luftempfindlich und schmilzt bereits oberhalb von 30° . Sie löst sich in den üblichen organischen Mitteln. Bei gewöhnlicher Temperatur wird sie auch unter Luftausschluß nach einigen Tagen rotorange; vermutlich bildet sich infolge teilweiser Carbonylierung eine Acetylverbindung.



III. Phosphinsubstituierte Kobaltcarbonylwasserstoffe

1. *Hydrogen-tricarbonsyl-triphenylphosphin-kobalt*: Eine aus 445 mg (0.55 mMol) *Bis-[kobalttricarbonsyl-triphenylphosphin]* in 200 ccm THF dargestellte Reduktionslösung wird bis auf ca. 10 ccm eingeengt und unter Kühlung auf -20° mit wenig verd. *Phosphorsäure* oder 20 ccm konz. diäthylätherischer *Salzsäure* versetzt. Nach einigen Min. färbt sich die Lösung hellgelb. Das überschüss. Lösungsmittel wird anschließend bei -10° i. Hochvak. abgezogen und der Rückstand mit ca. 50 ccm Äther und 100 ccm Wasser geschüttelt, um das gebildete Natriumphosphat bzw. NaCl in Lösung zu bringen. Nach dem Dekantieren des Äthers vom ausgefrorenen Wasser und Abziehen desselben i. Hochvak. hinterbleibt eine hellgelbe Substanz.

Das sehr luftempfindliche, hellgelbe Hydrid zersetzt sich bereits oberhalb von 20° sehr schnell und ist in den üblichen organischen Mitteln leicht löslich, in Wasser unlöslich.



Schwermetallsalze: Man löst jeweils in einem Schlenk-Rohr von ca. 40 ccm Inhalt 100 mg $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 20 ccm Diäthyläther und versetzt die gelben Lösungen der Reihe nach mit wäbr. Lösungen von CuSO_4 , HgCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, TlNO_3 und AgNO_3 . Nach kurzem Durchschütteln der beiden Lösungsphasen fallen das hellbraune $\text{Cu}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, das hellgelbe $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, das dunkelbraune $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, das rotbraune $\text{Tl}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ und das orangerote $\text{Ag}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ aus. Sämtliche Schwermetallkomplexe sind weder luft- noch temperaturempfindlich — außer dem Silbersalz, das sich bereits nach wenigen Stunden unter Abscheidung von Silber zersetzt — und durchwegs unlöslich in Wasser. Selbst verd. nichtoxydierende Säuren greifen nicht an. Die Verbindungen sind im einzelnen durch Metallbestimmungen identifiziert worden¹⁶⁾.

2. *Hydrogen-tricarbonsyl-triphenylphosphit-kobalt*: Eine aus 1.25 g (ca. 1.35 mMol) *Bis-[kobalttricarbonsyl-triphenylphosphit]* in 200 ccm THF dargestellte Reduktionslösung wird bis auf wenige ccm eingeengt und, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Nach dem Abziehen des Äthers hinterbleibt eine schmutzgelbe Substanz.

Das Hydrid ist luft- und äußerst temperaturempfindlich und zersetzt sich bereits oberhalb von 0° sehr rasch. Es ist in den üblichen organischen Medien leicht löslich, in Wasser unlöslich.



¹⁶⁾ E. LINDNER, Dissertat. Techn. Hochschule München 1961.

3. *Potentiometrische Titration der Natriumsalze*: Die Titration der Natriumsalze mit $n/10$ HCl wurde unter peinlichstem Luftausschluß in einem birnenförmigen Gefäß (Inhalt 250 cm), das mit Ansätzen zum Einführen des KPG-Rührers, für die Elektroden und die Bürette versehen war, durchgeführt. Es wurde eine hochohmige, abgeschirmte Glaselektrode (Fabrikat „Pustl“, München) verwendet. Als Bezugslektrode diente eine Kalomelektrode mit gesätt. KCl-Lösung als Füllung. Die Spannung wurde mit einem Röhrenvoltmeter, dessen Ablesegenauigkeit ± 1 mV betrug, gemessen. Vor jeder Titration wurde das Gerät unter Verwendung von Pufferlösungen geeicht.

In das Titriergefäß wurde im Stickstoffgegenstrom eine abgewogene Menge des betr. Natriumsalzes (1–2 mMole) eingefüllt und eine entspr. Menge stickstoffgesättigtes Wasser zugegeben, so daß man eine Lösung mit definierter Konzentration erhielt. Sodann wurden die Elektroden, die HCl-Bürette und der Rührer eingesetzt und noch 15 Min. mit Stickstoff gespült. Aus der anfänglich klaren Lösung wurde nach Beginn der Titration das in Wasser schwerlösliche Hydrid ausgeschieden. Eine etwa eintretende Zersetzung des letzteren ist für die Meßgenauigkeit ohne Bedeutung, da die Lösung an Hydrid gesättigt bleibt. Im übrigen wurde nach der schon früher beschriebenen Methode verfahren.

Messung der Suszeptibilitäten

(nach Arbeiten von R. KRAMOLOWSKY)

Die magnetischen Messungen wurden nach der früher¹⁷⁾ 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.

Tab. der Meßergebnisse

<i>T</i>	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol}}^{\text{korr.}} \cdot 10^6$	$\frac{\mu}{\mu_0}$
1. $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$				
291°K	$-0.245 \pm 4\%$	-123		
195°K	$-0.274 \pm 4\%$	-137		
77°K	$-0.291 \pm 6\%$	-146		
2. $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3] \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$				
291°K	$-0.454 \pm 3\%$	-282		
195°K	$-0.513 \pm 4\%$	-318		
77°K	$-0.524 \pm 6\%$	-325		
3. $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$				
294°K	$-0.594 \pm 4\%$	-223.1		
195°K	$-0.353 \pm 4\%$	-143.6		
77°K	$-0.088 \pm 10\%$	-35.9		
4. $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$				
291°K	$2.96 \pm 10\%$	4169	4925	3.47
195°K	$4.60 \pm 3\%$	6488	7244	3.48
77°K	$11.16 \pm 3\%$	15732	16488	3.46
$\Theta = -13^\circ\text{K}$; $\mu = 3.47 \pm 0.01$ B.M.				
5. $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$				
292°K	$2.38 \pm 3\%$	3582	4378	3.22
195°K	$3.88 \pm 3\%$	5845	6641	3.25
77°K	$10.21 \pm 3\%$	15374	15374	3.21
$\Theta = -2^\circ\text{K}$; $\mu = 3.23 \pm 0.02$ B.M.				

¹⁷⁾ W. HIEBER und J. G. FLOSS, Z. anorg. allg. Chem. 291, 314 [1957].