

WALTER HIEBER und EKKEHARD LINDNER

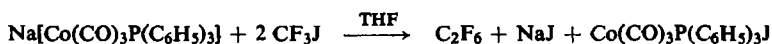
Phosphinsubstituierte Kobalt(I)-carbonylhalogenide¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 18. Juli 1961)

Halogeno-triphenylphosphin-tricarbonylkobalt(I)-Verbindungen, $\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$), entstehen durch besonders milde Halogenierung des $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^\ominus$ -Anions, z. B. mit *N*-Brom-succinimid bzw. Trifluorjodmethan. Durch Reaktion mit Phenyllithium werden die betr. Phenylderivate ($\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5$) isoliert. Die IR-Spektren der durchwegs sehr stabilen Substanzen werden diskutiert.

Stabile Metallhalogeno-carbonyle, wie sie von Mangan und Rhenium, von Eisen und den Platinmetallen²⁾ bekannt sind, konnten bisher von Kobalt und Nickel nicht erhalten werden. Im Anschluß an Arbeiten über phosphinsubstituierte Carbonylhalogenide von Eisen³⁾ und Mangan⁴⁾, die sich durch größere Beständigkeit auszeichnen, wurde versucht, entsprechende Kobaltverbindungen zu isolieren. Die direkte *Halogenierung* bekannter *phosphinsubstituierter Kobaltcarbonyle*, z. B. von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, war erfolglos, da hierbei stets vollkommene Zersetzung unter Bildung entsprechender Kobalt(II)-halogenide eintritt. Es erwies sich vielmehr als notwendig, ein *mildes Halogenierungsmittel* zu verwenden. Die Einwirkung von Verbindungen mit (formal) positivem Halogen auf phosphinsubstituierte Carbonylkobaltate führte tatsächlich zum Ziel. Tricarbonyl-triphenylphosphin-kobaltat ($-I$) reagiert mit *Trifluorjodmethan* in Tetrahydrofuran (THF) gemäß



Die Umsetzung erklärt sich durch den stark induktiven Effekt der drei Fluoratome im Sinne eines kryptoionischen Mechanismus entspr. $\text{CF}_3\text{J} \longrightarrow \text{CF}_3^\ominus + \text{J}^\oplus$.

Die analoge *Bromo-Verbindung* konnte unter ähnlichen Gesichtspunkten durch Einwirkung von *N*-Brom-succinimid auf $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ dargestellt werden:



Die Verbindungen sind typisch *unpolar*, das rotbraune Jodo-triphenylphosphin-tricarbonylkobalt ist tieferfarbig als die entspr. Bromoverbindung; sie sind dia-

¹⁾ 118. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 117. Mitteil.: W. HIEBER, J. PETERHANS und E. WINTER, Chem. Ber. 94, 2572 [1961].

²⁾ Zusammenfassende Übersicht über Metallcarbonylhalogenide vgl. H. REMY, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 9. Auflage, II. Band, S. 419, Akademische Verlagsges. Leipzig 1959.

³⁾ W. HIEBER und A. THALHOFER, Angew. Chem. 68, 679 [1956].

⁴⁾ W. SCHROPP JR., Dissertat. Techn. Hochschule München 1960.

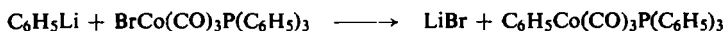
⁵⁾ W. HIEBER, W. BECK und E. LINDNER, Z. Naturforsch. 16b, 229 [1961].

magnetisch, licht- und luftempfindlich, gut löslich in THF, doch ist die Löslichkeit in anderen unpolaren Mitteln im allgemeinen sehr gering. Beachtlich ist die *thermische Stabilität*: die Bromverbindung zersetzt sich langsam erst oberhalb von 160°, die mit Jod oberhalb von 150°; bei genügend raschem Erhitzen schmelzen die Verbindungen unscharf bei 170–175°. Die aus Benzol leicht kristallisierenden Substanzen enthalten je 2 Moll. Kristallbenzol und zeigen in Aceton, in dem sie nur schwer löslich sind, auch in großer Verdünnung nur geringe Leitfähigkeit. Mit Natriumamalgam reagieren die Verbindungen leicht unter Rückbildung des entspr. Natriumsalzes⁶⁾.

In den phosphinsubstituierten Halogeno-kobaltcarbonylen besitzt das Metallatom die formale Oxydationszahl +1. Man kann nunmehr folgende *Reihe speziell triphenylphosphin-haltiger Kobaltcarbonyle* aufstellen:

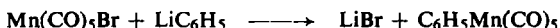


Es lag nun nahe, die phosphinsubstituierten Halogeno-kobaltcarbonyle mit Alkaliorganen umzusetzen, um so zu den entsprechenden *Organokobaltcarbonylen* zu gelangen. Speziell die *Reaktion von Bromo-triphenylphosphin-tricarbonylkobalt(I) mit Phenyllithium* führte zum Erfolg. Die gemäß der Gleichung



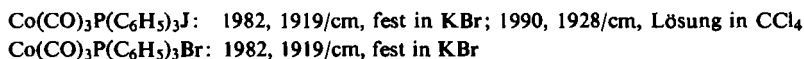
entstehende blaßgelbe *Phenylverbindung* zeichnet sich gleichfalls durch bemerkenswerte Stabilität aus und ist nur mäßig luftempfindlich. Erst oberhalb von 120° wird langsam Kohlenoxyd frei. Bei raschem Erhitzen schmilzt sie scharf bei 140° unter völliger Zersetzung. Hinsichtlich seiner gegenüber der Methyl⁶⁾- und Acetylverbindung⁸⁾ viel größeren Beständigkeit erinnert das Phenylderivat an das erst vor kurzem bekannt gewordene Trifluormethylkobaltricarboxyl-triphenylphosphin⁵⁾. Dies ist leicht verständlich, da in diesem Fall die Möglichkeit zur Ausbildung einer dativen π -Bindung vom Kobalt zum Phenylrest gegeben ist.

Die *Umsetzungen mit Phenyllithium* lassen sich im übrigen wesentlich *verallgemeinern*. So reagiert Mangancarbonylbromid entspr.



zum bereits bekannten, farblosen Phenylmanganpentacarbonyl⁹⁾ vom Schmp. 53°. Reaktionen von Phenyllithium mit Halogeno-metallcarbonylen verlaufen indessen nur sehr unvollständig, da durch Nebenreaktionen teilweise die entsprechenden Metallcarbonyle zurückgebildet werden.

Die *IR-Spektren* der Halogenverbindungen zeigen jeweils zwei CO-Valenzfrequenzen:



Aus dem Auftreten von nur *zwei* $\nu_{\text{C-O}}$ kann eindeutig auf eine *trigonal-bipyramidale Struktur* mit den betr. Phosphin- und Halogenliganden auf der dreizähligen Achse ge-

6) W. HIEBER und E. LINDNER, Chem. Ber. **94**, 1417 [1961].

7) W. HIEBER und W. FREYER, Chem. Ber. **91**, 1230 [1958].

8) R. F. HECK und D. S. BRESLOW, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4438 [1960].

9) R. D. CLOSSON, J. KOZIKOWSKI und T. H. COFFIELD, J. org. Chemistry **22**, 589 [1957]; W. BECK, W. HIEBER und H. TENGLER, Chem. Ber. **94**, 862 [1961].

geschlossen werden (dsp^3 -Konfiguration). Die Schwingungsanalyse fordert für dieses Modell (C_{3v} , mit $P(C_6H_5)_3$ als Punktmasse) zwei CO-Valenzschwingungen ($A_1 + E$); alle anderen möglichen Strukturen mit trigonal-bipyramidaler oder tetragonal-pyramidaler Umgebung des Kobaltatoms besitzen niedrigere Symmetrie (C_2) und lassen daher drei ν_{C-O} erwarten. Dies wird durch die Intensität der CO-Valenzschwingungen bestätigt; wie im vorliegenden Fall wurde nämlich bei zahlreichen Tricarbonyl- oder Trinitrosylverbindungen der Punktgruppe C_{3v} jeweils eine kürzerwellige CO- bzw. NO-Absorption von schwacher bis mittlerer Intensität beobachtet (A_1), während die Schwingung der Rasse E stets längerwellig und sehr intensitätsstark auftritt.

Die gleiche Struktur dürfte auch der Phenylverbindung $C_6H_5Co(CO)_3P(C_6H_5)_3$ zukommen ($\nu_{C-O} = 2035$ w, 1969 ss, 1957/cm ss; fest in Nujol). Neben den Schwingungen des Triphenylphosphinliganden treten hier zusätzliche Absorptionen bei 1561, 1003 und 994/cm auf, die für den Phenylrest am Kobaltatom charakteristisch sind. Diese Frequenzen wurden auch beim Phenylmanganpentacarbonyl $C_6H_5Mn(CO)_5$ beobachtet. Ferner erscheinen im Spektrum von $C_6H_5Co(CO)_3P(C_6H_5)_3$ vier intensive γ_{C-H} -Frequenzen bei 748, 724, 709 und 692/cm gegenüber nur drei C-H-Deformationsschwingungen beim $Co(CO)_3P(C_6H_5)_3J$ (745, 704 und 691/cm) (W. BECK).

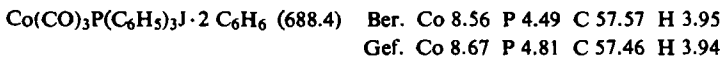
Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und der DIREKTION DER BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Umsetzungen, besonders mit den sehr empfindlichen Carbonylmetallat-Lösungen, müssen unter sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff durchgeführt werden.

1. Halogeno-Verbindungen

a) *Jodo-triphenylphosphin-tricarbonylkobalt(I)*: 1200 mg (entspr. 1.48 mMol) *Bis-[kobalt-tricarbonyl-triphenylphosphin]* werden in bekannter Weise⁶⁾ mit Natriumamalgalam in THF reduziert. Die im Vakuum bis auf ca. 40 ccm eingeengte Lösung wird mit flüssiger Luft eingefroren und evakuiert. Hierzu kondensiert man einen kleinen Überschuß von *Trifluorjodmethan* (Sdp. -22°). Nach dem Auftauen der eingefrorenen Reaktionsmischung beginnt eine merkliche Gasentwicklung, es entweicht *Hexafluoräthan*. Nach etwa 1 Stde. ist die Reaktion beendet. Das THF wird abgezogen, der Rückstand mit 50 ccm Benzol aufgenommen und filtriert (G 4). Beim Eindunsten des Benzols und Waschen mit Äther und Petroläther hinterbleibt eine rotbraune, in allen Mitteln außer THF und Benzol schwerlösliche, stark licht- und luftempfindliche Substanz, die 2 Moll. Kristallbenzol enthält.



Leitfähigkeit: 2.0 mg Subst. in 19.8 ccm Aceton, $\nu = 6815.2 l \cdot \text{Mol}^{-1}$; $\mu = 10.32 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

b) *Bromo-triphenylphosphin-tricarbonylkobalt(I)*: 1.08 g (entspr. ca. 1.33 mMol) *Bis-[kobalt-tricarbonyl-triphenylphosphin]* werden in 200 ccm THF gelöst und wie üblich mit Natriumamalgalam reduziert. Die auf etwa 50 ccm eingeengte Reduktionslösung wird langsam unter Kühlung auf -80° mit einer Lösung von 380 mg (entspr. ca. 2.15 mMol) *N-Bromsuccinimid* in 20 ccm THF versetzt. Nach 2 Stdn. zieht man das THF im Wasserstrahlvakuum ab, löst den Rückstand in 50 ccm Benzol und filtriert (G 4). Nach dem Eindunsten des Benzols i. Vak. wäscht man den Rückstand zur Reinigung mit Wasser, Äther und Petroläther.

Die in fast allen Mitteln außer THF und Benzol schwerlösliche Verbindung ist licht- und luftempfindlich und kristallisiert mit 2 Moll. Benzol.

$\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ (641.4) Ber. Co 9.19 P 4.82 Br 12.45 C 61.79 H 4.24
Gef. Co 9.15 P 4.90 Br 12.2 C 62.10 H 4.25

Leitfähigkeit: 11.0 mg Subst. in 19.8 ccm Aceton, $\nu = 6683.5 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$; $\mu = 13.92 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$.

2. Umsetzungen mit Phenyllithium

a) *Phenyl-tricarbonyl-triphenylphosphin-kobalt*: 800 mg (entspr. ca. 1.25 mMol) *Bromo-triphenylphosphin-tricarbonylkobalt(I)* werden in 80 ccm THF gelöst und bei Raumtemperatur einer Lösung von 100 mg (entspr. ca. 1.2 mMol) *Phenyllithium* in 120 ccm Diäthyläther tropfenweise zugefügt. Nach beendeter Reaktion wird noch 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, die Reaktionsmischung wird hierbei gelb. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und aus dem Rückstand die Phenylverbindung durch wiederholte Extraktion mit Diäthyläther ausgezogen; es hinterbleiben nicht umgesetztes Phenyllithium und Lithiumbromid. Durch Digerieren mit Hexan und Petroläther erhält man die Substanz kristallin, jedoch infolge Nebenreaktionen nur in 5–10-proz. Ausbeute.

Die blaßgelbe, an der Luft relativ beständige Verbindung schmilzt bei 140° und ist in fast allen organischen Mitteln sehr gut löslich; bei trockenem Erhitzen ist sie bis 120° stabil.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (482.4) Ber. Co 12.2 C 67.23 H 4.17 Gef. Co 11.9 C 66.70 H 4.40

b) *Phenyl-pentacarbonylmangan* wird durch Umsetzung von 2.75 g (entspr. 10 mMol) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ mit 840 mg (entspr. 10 mMol) *Phenyllithium* in 200 ccm Diäthyläther erhalten. Man kocht die Reaktionsmischung 2 Stdn. unter Rückfluß, zieht den Äther ab und sublimiert das Rohprodukt zur Reinigung wiederholt i. Hochvak. Dabei fällt das farblose $\text{C}_6\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_5$ in ca. 10-proz. Ausbeute vom Schmp. 54° in guter Reinheit an. Daneben konnte noch Mangan-carbonyl und Biphenyl (Schmp. 70.5°) festgestellt werden.

Nachtrag bei der Korrektur

Messung der Suszeptibilitäten

T	$\chi_g \cdot 10^6 [\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6 [\text{cm}^3 \text{Mol}^{-1}]$
1. $\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{I} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ 290°K	$-0.0085 \pm 3\%$	-6
2. $\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ 290°K	$-0.491 \pm 10\%$	-315
195°K	$-0.041 \pm 9\%$	-26

Nach PASCAL berechnen sich für die Verbindungen die Molsuszeptibilitäten von

$\chi_{\text{Mol}}^{\text{Pasc.}} 290^\circ\text{K} = 372 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$ für $\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{I} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ bzw.

$\chi_{\text{Mol}}^{\text{Pasc.}} 290^\circ\text{K} = 356 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$ für $\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$. Die zu klein gefundenen Werte für die Molsuszeptibilitäten sind offenbar auf eine unvermeidbare geringfügige Zersetzung der sehr lichtempfindlichen Substanzen in paramagnetische Kobaltverbindungen zurückzuführen.