

WALTER HIEBER und EKKEHARD LINDNER

Perfluorierte Organokobaltcarbonyle und -nitrosyle¹⁾

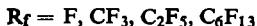
Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 28. Februar 1962)

Durch Reaktion von Natriumcarbonylkobaltat mit höheren perfluorierten Carbonsäureanhydriden werden neue, besonders stabile Organometallcarbonyle erhalten. Speziell die Umsetzungen von Pentafluorpropionsäure-, Heptafluorbuttersäure- und Pentadecafluorooctansäure-anhydrid mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ oder $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ werden untersucht und die Eigenschaften der isolierten Verbindungen miteinander verglichen. Perfluoralkylkobalttetracarbonyle, $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{Co}(\text{CO})_4$, gehen mit Phosphor-, Arsen- und Antimon-organen unter Freisetzung von 1 Mol CO/Co leicht Substitutionsreaktionen unter Bildung der entspr. Tricarbonylverbindung, z. B. $\text{C}_2\text{F}_5\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), ein. Aus letzterem erhält man mit NO einen Vertreter der sonst kaum bekannten Nitrosylmetallorganyle (3 CO entspr. 2 NO), nämlich $\text{C}_2\text{F}_5\text{Co}(\text{NO})_2\text{PR}_3$. Die IR-Spektren der Verbindungen werden diskutiert.

In letzter Zeit sind eine Reihe neuer perfluorierter Organometallcarbonyle des Mangans, Rheniums²⁾ sowie des Eisens³⁾ bekannt geworden, während vom *Kobalt* bisher nur verhältnismäßig wenig Verbindungen dieses Typs⁴⁾ beschrieben wurden. Es wurde nun versucht, entsprechende Perfluoracyl- und Perfluoralkyl-kobaltcarbonyle mit Kohlenstoff-Metall- σ -Bindung darzustellen.

I. PERFLUORACYL- UND -ALKYL-KOBALTCARBONYLE

Bereits früher⁴⁾ wurde über die Reaktion von perfluorierten Carbonsäureanhydriden mit Carbonylmetallaten berichtet. Der Ablauf dieser Reaktion kann folgendermaßen erklärt werden: bei Annäherung eines in einem organischen polaren Medium gelösten nucleophilen Agens (LEWISBASE) an das perfluorierte Anhydrid kann die Reaktion über einen Übergangszustand (I) schließlich in Richtung auf die Grenzanzordnung, die Ionen (II), ablaufen (heterolytische Spaltung), gemäß



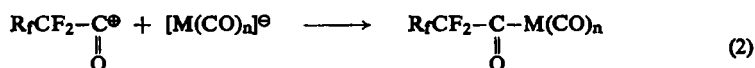
¹⁾ 125. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 124. Mitteil.: W. HIEBER und Th. KRUCK, Chem. Ber. 95, 2027 [1962], vorstehend.

²⁾ W. BECK, W. HIEBER und H. TENGLER, Chem. Ber. 94, 862 [1961]; W. HIEBER und C. HERGET, Dissertat. Techn. Hochschule München 1962 (perfluorierte Organo-Re-carbonyle); H. D. KAESZ, R. B. KING und F. G. A. STONE, Z. Naturforsch. 15b, 763 [1960]; T. H. COFIELD, J. KOZIKOWSKI und R. D. CLOSSON, Abstracts of the International Conference on Coordination Chemistry, London, April 1959, S. 126.

³⁾ R. B. KING, S. L. STAFFORD, P. M. TREICHEL und F. G. A. STONE, J. Amer. chem. Soc. 83, 249, 3604 [1961] u. d. dort zit. Lit.

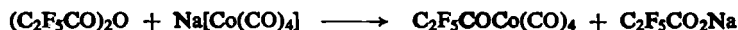
⁴⁾ W. HIEBER, W. BECK und E. LINDNER, Z. Naturforsch. 16b, 229 [1961]; W. R. MCCLELLAN, J. Amer. chem. Soc. 83, 1598 [1961]; K. F. WATTERSON und G. F. WILKINSON, Chem. and Ind. 1959, 991; 1960, 1358.

Das dabei entstehende Carbeniumkation kann nun mit dem nucleophilen Agens, dem Carbonylmetallatanion, reagieren:

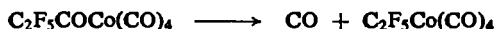


Der zeitbestimmende Schritt der Reaktion dürfte die heterolytische Spaltung des Anhydrids sein (1).

Dementsprechend verläuft die Reaktion von Perfluorpropionsäure-anhydrid und Natriumtetracarbonylkobaltat(-I):

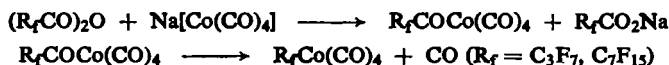


Das in nahezu quantitativer Ausbeute isolierte *Pentafluorpropionyl-kobalttetracarbonyl* ist eine bei gewöhnlicher Temperatur unbeständige, tiefgelbe, an der Luft relativ leicht zersetzliche Flüssigkeit (Schmp. -33°). Oberhalb von 30° entsteht unter Decarbonylierung das *Pentafluoräthyl-kobalttetracarbonyl*:



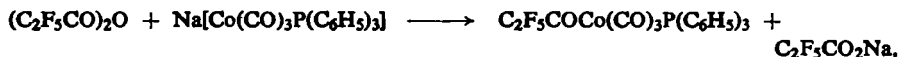
Es wurde bereits aus $\text{Li}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ und $\text{C}_2\text{F}_5\text{COCl}$ erhalten⁴⁾. Die bei Raumtemperatur durchaus stabile, gelbrote Flüssigkeit erstarrt bei -30° und läßt sich i. Hochvak. bei $40-50^\circ$ destillieren. Gegenüber den Trifluoracetyl- und Trifluormethyl-Derivaten sind die Pentafluorpropionyl- bzw. Pentafluoräthyl-Verbindungen infolge der sehr stark elektronenziehenden Wirkung des C_2F_5 -Restes vor allem durch noch größere Beständigkeit ausgezeichnet. Die perfluorierten Acyl- und Alkylhomologen schmelzen wesentlich tiefer als die Anfangsglieder, jedoch sind sie viel weniger flüchtig.

Ebenso reagieren Heptafluorbuttersäure- und n-Perfluoroctansäure-anhydrid mit Natriumtetracarbonylkobaltat(-I):



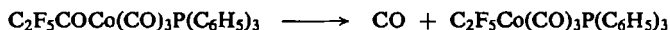
Die intermediär entstehenden Verbindungen, Heptafluorbutyryl- und Pentadecafluor-octanoyl-kobalttetracarbonyl, können erwartungsgemäß nicht mehr gefaßt werden. Schon unterhalb von 0° , also während der Reaktion, setzt spontane Decarbonylierung ein. Das *Heptafluorpropyl-kobalttetracarbonyl* ist eine bei Raumtemperatur sehr beständige orangegelbe Flüssigkeit, das *Pentadecafluorheptyl-kobalttetracarbonyl* eine gelbbraune, stabile Substanz vom Schmp. 30° ; beim Erhitzen zersetzt sie sich erst oberhalb von 120° . Beide Verbindungen sind also noch beständiger als die vorher beschriebenen Perfluoralkyl-Derivate.

Unter ähnlichen Verhältnissen läßt sich durch Umsetzung von Natrium-tricarbonyl-triphenylphosphin-kobaltat(-I) mit Perfluorpropionsäure-anhydrid, gemäß

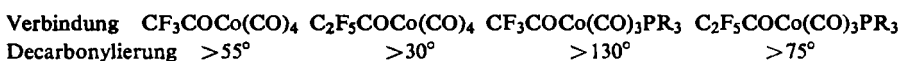


das *Pentafluorpropionyl-kobalttricarbonyl-triphenylphosphin* isolieren. Aus Petroläther fällt die Substanz meist in zitronengelben, derben, bei gewöhnlicher Temperatur und

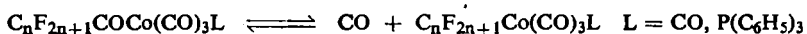
sogar an der Luft sehr stabilen Kristallen an, die, rasch erhitzt, bei 138° schmelzen. Bei allmählicher Temperatursteigerung entsteht bereits oberhalb von 75° unter CO-Abgabe das *Pentafluoräthyl-kobalttricarboxyl-triphenylphosphin*:



Die in blaßgelben Nadeln kristallisierende Verbindung schmilzt bei 145°, sie ist thermisch außerordentlich stabil und indifferent gegenüber Luftsauerstoff. Die Eigenschaften, wie Beständigkeit und Schmelzpunkte der phosphinsubstituierten Pentafluorpropionyl- und Pentafluoräthyl-kobaltcarbonyle sind im Vergleich zu den Trifluoracetyl- und Trifluormethyl-Derivaten in gleicher Weise abgestuft wie bei den homogenen Typen. Die höheren homologen perfluorierten Acylkobaltcarbonyle geben bemerkenswerterweise schon bei viel tieferen Temperaturen Kohlenoxid ab als die entsprechenden Acetyl-Verbindungen:



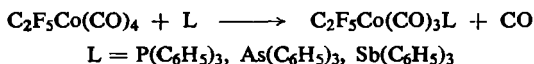
Mit der Zahl der Fluoratome im Molekül erfolgt somit eine zunehmende Lockerung der Carbonylgruppe zwischen Metall und Rest R_f. Bei höheren Homologen (n ≥ 2) ist so bereits bei Raumtemperatur eine Gleichgewichtsreaktion entspr.



zu erwarten. Die triphenylphosphinhaltigen Derivate sind stets stabiler als die reinen Kobaltcarbonyl-Verbindungen.

II. SUBSTITUTION VON PENTAFLUORÄTHYL-KOBALTTETRACARBONYL MIT TRIPHENYLPHOSPHIN, -ARSIN UND -STIBIN

Bis-[kobalttricarboxyl-triphenylarsin] läßt sich, wie früher⁵⁾ gezeigt wurde, nicht mit Natriumamalgam zum Anion [Co(CO)₃As(C₆H₅)₃][⊖] reduzieren; damit war es nicht möglich, arsinsubstituierte Organokobaltcarbonyle auf demselben Weg zu erhalten wie die entsprechenden phosphinsubstituierten Derivate. Indessen gelang es, perfluorierte Alkylkobalttetracarboxylate mit Triphenylphosphin, -arsin und -stibin zu *substituieren*. Die Reaktionen verlaufen bei gewöhnlicher Temperatur in indifferenten Medien wie Benzol unter Freisetzung von 1 Mol CO/Co entspr.



Bemerkenswerterweise wirkt das freiwerdende Kohlenoxid nicht acylierend wie bei der Umsetzung von Methylkobalttetracarboxylat mit Triphenylphosphin⁶⁾. In jedem Falle bilden sich die reinen monosubstituierten Alkylderivate. Das Triphenylphosphin-Derivat ist mit der bereits beschriebenen Verbindung identisch, doch bildet sie sich nach dem letzteren Verfahren wesentlich leichter.

Pentafluoräthyl-kobalttricarboxyl-triphenylarsin ist eine tiefgelbe, in rhomboedrischen Kristallen anfallende, an der Luft relativ beständige Verbindung, die sich erst

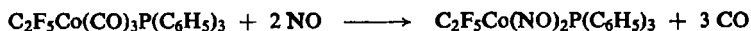
5) W. HIEBER und E. LINDNER, Chem. Ber. 94, 1417 [1961].

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

oberhalb von 150° allmählich unter Abgabe von Kohlenoxid und Triphenylarsin zersetzt. Ähnlich stabil ist das gelbbraune *Pentafluoräthyl-kobalttricarboxyl-triphenylstibin*; doch ist im Einklang mit der Stärke der Komplexliganden eine deutliche *Abstufung* abnehmender Komplexstabilität in der Reihe $P(C_6H_5)_3 > As(C_6H_5)_3 > Sb(C_6H_5)_3$ festzustellen.

III. PERFLUORIERTER ALKYLKOBALTNITROSYLE

Als einer der ersten Vertreter eines „Organometallnitrosyls“ wurde von T. S. PIPER und G. WILKINSON⁷⁾ das Cyclopentadienylmethyl-chromdinitrosyl, $C_5H_5Cr(NO)_2CH_3$, erhalten. Diese Substanz ist durch die Bindung des aromatischen π -Elektronensystems im Cyclopentadienylrest an das Zentralatom besonders komplexstabilisiert. Im übrigen ist über Organometallnitrosyle noch sehr wenig bekannt. Es lag nun nahe, zu versuchen, im $C_2F_5Co(CO)_3P(C_6H_5)_3$ das Kohlenoxid durch 2 Mol NO zu ersetzen. Tatsächlich gelang dies durch Einwirkung von NO in Benzollösung bei 60–70°, entspr.



Die Reaktion tritt sehr leicht unter teilweiser Zersetzung des Ausgangsproduktes ein. Insbesondere entsteht dabei mit Triphenylphosphin entspr. $P(C_6H_5)_3 + 2 NO \rightarrow N_2O + OP(C_6H_5)_3$ ⁸⁾ Triphenylphosphinoxid, das nur durch wiederholtes Umkristallisieren des Dinitrosylkomplexes aus Methanol, in dem es relativ schwer löslich ist, entfernt werden kann. Das bei Raumtemperatur stabile, reine „Nitrosylmetallorganyl“ kristallisiert in violettbraunen Blättchen und gibt an der Luft langsam NO ab. Das *Pentafluoräthyl-kobaltdinitrosyl-triphenylphosphin* mit einer echten Kohlenstoff-Metall- σ -Bindung läßt sich den Dinitrosyl-triphenylphosphin-kobalt(I)-halogeniden⁸⁾ an die Seite stellen. In allen Fällen handelt es sich um tetraedrisch gebaute Komplexe mit sp^3 -Hybridisierung.

IV. IR-SPEKTREN (VON W. BECK)

Die perfluorierten Organokobaltcarbonyle $R_fCo(CO)_4$ zeigen erwartungsgemäß hohe C–O-Valenzfrequenzen⁴⁾. Intensität und Anzahl der ν_{C-O} stimmen mit der für $CH_3Co(CO)_4$ ⁹⁾ vorgeschlagenen Struktur (C_{3v}) überein. Danach sind für die Verbindungen $R_fCo(CO)_4$ 3 CO-Valenzfrequenzen ($2 A_1 + E$) zu erwarten.

Mit dem Eintritt der P(As)-Liganden wird wieder eine Verminderung der CO-Frequenzen beobachtet⁴⁾. Da die Spektren der in CCl_4 gelösten Substanzen $R_fCo(CO)_3L$ nur $2\nu_{C-O}$ ($A_1 + E$) aufweisen, liegt *trans*-Stellung von Phosphin(Arsin)-Ligand und R_f -Rest vor (Punktgruppe C_{3v}). Dabei stellt hier die längerwellige intensive CO-Absorption die E-Schwingung dar, da diese im Festspektrum deutlich aufspaltet. Die C–F-Valenzschwingungen liegen im Bereich von 1300 bis 1000/cm (Tab.); die Bande bei 900/cm kann der C–C-Streckschwingung zugeordnet werden.

⁷⁾ Chem. and Ind. 1955, 1296.

⁸⁾ W. HIEBER, K. HEINICKE und R. KRAMOŁOWSKY, Z. Naturforsch. 16b, 553, 555 [1961]; Z. anorg. allg. Chem., im Erscheinen [1962].

⁹⁾ W. HIEBER, O. VOHLER und G. BRAUN, Z. Naturforsch. 13b, 192 [1958].

IR-Absorptionsfrequenzen von perfluorierten Organokobaltcarbonylen und -nitrosylen

Verbindung	Zustand	ν_{C-O} [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]
C ₂ F ₅ Co(CO) ₄	Lösg. in CCl ₄	2139 m (A ₁) 2075 ss (sh) (A ₁) 2060 ss (E)	1294 s, 1266 w, 1197 s, 1057 s, 908 s, 733
C ₇ F ₁₅ Co(CO) ₄	in Nujol	2133 m (A ₁) 2068 ss (sh) (A ₁) 2057 ss (b) (E)	1355 w, 1235 s, 1204 s, 1142 m, 1054 m, 1044 m
C ₂ F ₅ Co(CO) ₃ PR ₃	fest in KBr	2073 m (A ₁) 2008 ss } (E) 1996 ss }	1295 s, 1267 w, 1203 s, 1164 s, 1031 s, 1005 s, 905 s
	Lösg. in CCl ₄	2071 w-m (A ₁) 2004 sh } (E) 1999 ss } 1963 w $\nu(^{13}C-O)$	
C ₂ F ₅ COCo(CO) ₃ PR ₃	fest in KBr	2067 m 2003 ss 1984 ss 1670 s $\nu(\angle C=O)$	
C ₂ F ₅ Co(CO) ₃ AsR ₃	fest in KBr	2071 m (A ₁) 2008 ss } (E) 1987 ss }	1297 s, 1268 w, 1199 s, 1169 s, 1038 s, 1017 s, 905 s
	Lösg. in CCl ₄	2070 w-m (A ₁) 2003 sh } (E) 1999 ss } 1962 w $\nu(^{13}C-O)$	
C ₂ F ₅ Co(NO) ₂ PR ₃	fest in KBr	1824 s $\nu(N-O)$ 1766 ss $\nu(N-O)$	1289 s, 1258 w, 1188 s, 1172 s, 1044 s, 997 s, 900 s
	Lösg. in CCl ₄	1829 s $\nu(N-O)$ 1774 ss $\nu(N-O)$	

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 Carbonylkobaltat-Lösungen, müssen unter *sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff* durchgeführt werden.

I. Darstellung perfluorierter Acyl- und Alkyl-kobaltcarbonyle

1a) *Pentafluorpropionyl-kobalttetracarbonyl*: Eine Lösung von 5 g (entspr. ca. 14.7 mMol) *Dikobaltoctacarbonyl* in 200 ccm Diäthyläther wird mit *Natriumamalgam* reduziert, anschließend filtriert (G 4) und der Äther abgezogen. Auf das Natriumsalz kondensiert man 150 ccm über Natrium getrockneten Dimethyläther. Zu dieser dunkelbraunen Lösung läßt man langsam bei -50° etwa 80% (7.25 g) der theoretisch benötigten Menge *Perfluorpropionsäureanhydrid* (Sdp.₇₂₀ 71°) tropfen; letzteres muß bei der Reaktion völlig umgesetzt sein, da seine nachträgliche Abtrennung vom Reaktionsprodukt große Schwierigkeiten bereitet. Nach etwa 2 Stdn. Reaktionszeit zieht man den Dimethyläther bei gewöhnlicher Temperatur ab. Aus dem Rückstand wird das *Pentafluorpropionyl-kobalttetracarbonyl* vorsichtig in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle destilliert. Tiefgelbes, unbeständiges Öl vom Schmp. -33°. Ausb. ca. 90%.

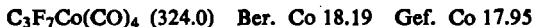


1b) *Pentafluoräthyl-kobalttetracarbonyl* wird durch Decarbonylierung von 8.3 g (entspr. ca. 26.1 mMol) der vorstehenden Verbindung bei 40° im Bombenrohr erhalten. Nach 1/2 Stde.

ist die Reaktion beendet. Bei der Messung konnten nur 0.7 Mol CO/Co beobachtet werden, da ein Teil des CO offensichtlich bereits bei Raumtemperatur frei wird. Das $C_2F_5Co(CO)_4$ destilliert man bei 50° i. Hochvak. in eine mit flüss. Luft gekühlte Falle. Man erhält ein gelb-rotes Öl vom Schmp. -30° . Ausb. ca. 80%.



1 c) *Heptafluorpropyl-kobalttetracarbonyl* wird entspr. der Vorschrift 1 a) aus 2.5 g (entspr. ca. 7.3 mMol) $[Co(CO)_4]_2$ und 5.5 g (entspr. ca. 13.4 mMol) *Perfluorbuttersäure-anhydrid* dargestellt. Die Decarbonylierung beginnt bereits unterhalb von 0° . Das Rohprodukt wird durch Destillation bei ca. 80° i. Hochvak. gereinigt. Orangegelbe, thermisch stabile Flüssigkeit, die in nahezu allen organischen Mitteln leicht löslich ist.



1 d) *Pentadecafluorheptyl-kobalttetracarbonyl*: Eine mit *Natriumamalgam* reduzierte Ätherlösung von 4.46 g (entspr. ca. 13.1 mMol) $[Co(CO)_4]_2$ wird bei -80° mit 15 g (entspr. ca. 9.3 mMol) *Perfluoroctansäure-anhydrid* versetzt. Beim Erwärmen auf -20° setzt die Reaktion unter stürmischer CO-Entwicklung ein. Die anfangs fast farblose Lösung wird hierbei rotbraun. Nach $1/2$ Sde. filtriert man die Lösung (G 4) und zieht den Äther ab. Der ölige Rückstand wird in Petroläther aufgenommen, die Lösung abermals filtriert (G 4) und der Petroläther i. Vak. abgezogen. Es hinterbleibt ein gelbbraunes Öl, das nach kurzer Zeit im Eisschrank kristallisiert. Die Substanz vom Schmp. 30° ist in den üblichen organischen Mitteln sehr gut löslich.



2 a) *Pentafluorpropionyl-kobalttricarbonyl-triphenylphosphin*: 1.86 g (entspr. ca. 2.3 mMol) *Bis-[kobalttricarbonyl-triphenylphosphin]*, gelöst in 200 ccm Tetrahydrofuran (THF), werden in bekannter Weise mit *Natriumamalgam* reduziert, die THF-Lösung auf ca. 20 ccm eingengt und bei etwa -40° mit einem kleinen Überschuss von *Perfluorpropionsäure-anhydrid* versetzt. Die Reaktion setzt sofort ein, dabei wird die Lösung gelbrot. Es scheidet sich $C_2F_5CO_2Na$ in farblosen verfilzten Nadeln ab. Nach 1 Sde. wird das THF abgezogen, der Rückstand in 20 ccm Diäthyläther gelöst und die nun gelbe äther. Lösung vom $C_2F_5CO_2Na$ abfiltriert (G 4). Anschließend zieht man den Äther i. Vak. ab. Diesen Prozeß wiederholt man drei- bis viermal. Zuletzt wird das Rohprodukt aus Petroläther/Äther (5:1) umkristallisiert. Mehrere millimetergroße, zitronengelbe, in nahezu allen organischen Mitteln leicht lösliche Kristalle vom Schmp. 138° . Ausb. ca. 95%.



2 b) *Pentafluoräthyl-kobalttricarbonyl-triphenylphosphin* erhält man durch Decarbonylierung von 0.96 g (entspr. ca. 1.74 mMol) der voranstehenden Verbindung in 10 ccm *p*-Xylol bei 75° . Nach 10 Min. ist die Gasentwicklung beendet. Nach dem Abziehen des *p*-Xylols wird der Rückstand aus Petroläther/Äther (5:1) umkristallisiert. Blaßgelbe, lange Nadeln vom Schmp. 145° , die in fast allen organischen Mitteln leicht löslich sind. Ausb. ca. 95%.



II. Substitutionsreaktionen

1. *Pentafluoräthyl-kobalttricarbonyl-triphenylphosphin*: Eine mit flüssiger Luft eingefrorene Lösung von 2.4 g (entspr. 8.25 mMol) $C_2F_5Co(CO)_4$ in 50 ccm Benzol wird mit einer äquimolaren Menge (2.17 g) *Tripheylphosphin* versetzt und anschließend hoch evakuiert. Beim Auftauen beobachtet man eine merkliche Gasentwicklung, dabei wird die Lösung rein gelb.

Nach ca. 2 Stdn. ist die CO-Entbindung beendet, das Benzol wird abgezogen und das Rohprodukt aus Petroläther/Äther (5:1) umkristallisiert. Zur Entfernung überschüss. Triphenylphosphins wird ein- bis zweimal kurz mit Petroläther gewaschen. Die Substanz ist mit der unter 2b) beschriebenen identisch, Ausbeute ca. 80% (Gef. Co 11.1; P 6.2).

2. *Pentafluoräthyl-kobaltricarbonyl-triphenylarsin*: 1.83 g $C_2F_5Co(CO)_4$ (entspr. ca. 6.3 mMol), gelöst in 40 ccm Benzol, werden zur Messung des entbundenen Kohlenoxids im Einschmelzrohr mit flüssiger Luft eingefroren und mit einer äquimolaren Menge (1.93 g) *Triphenylarsin* versetzt. Nach dem Hochevakuiieren und Abschmelzen läßt man die Reaktionsmischung auftauen. Schon nach kurzer Zeit erfolgt die CO-Entwicklung, dabei wird die Lösung infolge geringfügiger Zersetzung des Reaktionsproduktes grünblau. Es wurden 140 ccm CO (red.) entspr. 1 Mol CO/Co gemessen. Zur Reinigung der Substanz wird mehrmals aus Petroläther umkristallisiert. Große, tiefgelbe, in allen organischen Mitteln, auch in Pentan und Hexan, lösliche Kristalle vom Schmp. 134°. Die Verbindung ist thermisch sehr stabil. Ausb. ca. 60%.

$C_2F_5Co(CO)_3As(C_6H_5)_3$ (568.2) Ber. Co 10.29 As 13.18 C 48.61 H 2.66
Gef. Co 10.34 As 13.15 C 50.30 H 2.48

3. *Pentafluoräthyl-kobaltricarbonyl-triphenylstibin* wird auf gleiche Weise aus einer Lösung von 1.2 g (entspr. 4.12 mMol) $C_2F_5Co(CO)_4$ in 40 ccm Benzol und der äquimolaren Menge (1.46 g) *Triphenylstibin* erhalten. Nach 2 Stdn. ist die Reaktion beendet. Aus Petroläther erhält man in allen organischen Mitteln gut lösliche, thermisch stabile, derbe, braungelbe Kristalle vom Schmp. 120°. Ausb. ca. 50%.

$C_2F_5Co(CO)_3Sb(C_6H_5)_3$ (615.1) Ber. Co 9.58 Sb 19.79 Gef. Co 9.48 Sb 19.58

III. *Pentafluoräthyl-kobaltdinitrosyl-triphenylphosphin*

In einem 250-ccm-Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Quecksilberventil und Gaseinleitungs- vorrichtung werden 1.53 g (entspr. 3.06 mMol) $C_2F_5Co(CO)_3P(C_6H_5)_3$ in 100 ccm Benzol gelöst. Nach gründlichem Spülen mit N_2 leitet man bei 60–70° 4 Stdn. lang einen kräftigen NO-Strom durch. Innerhalb dieser Zeit wird die anfangs gelbe Lösung violettbraun. Schließlich vertreibt man überschüss. NO mit N_2 und überführt die Lösung in ein Schlenkrohr. Nach dem Abziehen des Benzols löst man den dunklen, öligen Rückstand in Petroläther, filtriert (G 4) und zieht das Lösungsmittel abermals ab. Zur Entfernung des gebildeten Triphenylphosphinoxids wird mit Methanol behandelt, wobei die zunächst ölige Substanz erst nach mehreren Tagen bei -183° i. Hochvak. in dunklen, violettbraunen Kristallen vom Schmp. 65° anfällt. Die Verbindung ist gut löslich in allen organischen Mitteln und thermisch stabil.

$C_2F_5Co(NO)_2P(C_6H_5)_3$ (500.3) Ber. Co 11.78 P 6.19, N 5.60 H 3.02
Gef. Co 11.52 P 6.48 N 5.20 H 3.6

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen Modell 21 mit LiF-Optik sowie mit dem Infracord Modell 137 mit NaCl-Optik aufgenommen.