

WALTER HIEBER und JOCHEN ELLERMANN

Substitutionsreaktionen des Kobaltnitrosylcarbonyls¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 15. Januar 1963)

In Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur ersetzen Triorganyle des Phosphors, Arsens und Antimons (L) stufenweise 1 und 2 Moll. CO im Kobaltnitrosyltricarbonyl unter Bildung von Verbindungen des Typs $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{L}$ und $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})\text{L}_2$. Trisubstitutionsprodukte sind *direkt* — auch unter extremen Bedingungen — nicht zugänglich. Pyridin und ihm verwandte zweizählige N-Basen substituieren unabhängig von der Reaktionstemperatur jeweils 2 Moll. CO im Kobaltnitrosyltricarbonyl.

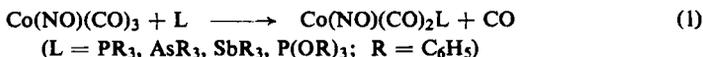
I. DIE REAKTIONEN DES KOBALTNITROSYLCARBONYLS MIT PHOSPHOR-, ARSEN- UND ANTIMONTRIORGANYLEN

Vor einiger Zeit berichteten L. MALATESTA und A. ARANEO²⁾ über die Umsetzung von Kobaltnitrosyltricarbonyl mit Triphenylphosphin und -phosphit sowie mit Tri-*p*-chlorphenyl- und Tri-*p*-tolyl-arsin und -stibin. Danach sollen bereits bei Raumtemperatur Triarylphosphite und -phosphine stets 2 Moll. CO, die genannten Arsine und Stibine hingegen nur 1 Mol. CO im Kobaltnitrosyltricarbonyl substituieren. Indessen gelingt es, wie im folgenden gezeigt wird, durch Variation der Reaktionsbedingungen mit Triphenylphosphit, Triphenylphosphin und Tricyclohexylphosphin ebenfalls nur 1 Mol. CO und mit Triphenylarsin und -stibin auch 2 Moll. CO des Kobaltnitrosyltricarbonyls zu ersetzen.

1. Monosubstituierte Kobaltnitrosylcarbonyle

Einfach triphenylphosphin-substituiertes Kobaltnitrosylcarbonyl hatten erstmals die genannten Autoren²⁾ in Händen, doch sprachen sie die rote, bei 130° schmelzende, von uns durch Totalanalyse, IR-Spektrum³⁾, Molekulargewichtsbestimmung, Dipolmessungen⁴⁾ und Umsetzungen (s. u.) eindeutig als $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ identifizierte Verbindung als Disubstitutionsprodukt, $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ an.

Zur Darstellung monosubstituierter Kobaltnitrosylcarbonyle gemäß:



setzt man bei ca. 20° eine benzolische Lösung des entsprechenden Liganden mit überschüssigem Kobaltnitrosylcarbonyl um. Die Reaktion ist bei dieser Temperatur

¹⁾ 129. Mittel. über Metallcarbonyle — 128. Mittel.: W. HIEBER, E. WINTER und E. SCHUBERT, Chem. Ber. 95, 3070 [1962]. Diese Publikation ergänzt die XII. Mittel. über *Metall-Stickoxid-Komplexe* I. c.⁴⁾ und wird fortgesetzt durch die XVIII. Mittel. dieser Reihe: W. HIEBER und J. ELLERMANN, Chem. Ber. 96, 1650 [1963], nachstehend; XV. und XVI. Mittel.: W. HIEBER, R. KRAMOLOWSKY und I. BAUER, Z. anorg. allg. Chem. 321, [1963], i. Ersch.

²⁾ J. chem. Soc. [London] 1957, 3803.

³⁾ Nach Arbeiten von W. Beck und K. LOTTES.

⁴⁾ W. HIEBER und K. HEINICKE, Z. anorg. allg. Chem. 316, 305 [1962], ferner H. TENGLER, Dissertat. Techn. Hochschule München 1962.

im allgemeinen nach 1 bis 2 Tagen beendet. Anschließend werden die Substanzen mit Methanol oder Petroläther gefällt. In Tab. 1 finden sich die hiernach dargestellten *Monosubstitutionsprodukte*, deren IR-Spektren³⁾ erwartungsgemäß 2 Absorptionen im Bereich endständiger CO-, sowie 1 Absorption im Bereich der NO⁺-Valenzschwingungen aufweisen.

Tab. 1. Eigenschaften und IR-Absorptionen monosubstituierter Kobaltnitrosylcarbonyle in CCl₄-Lösung *)

Verbindung (R = C ₆ H ₅ ; R' = <i>c</i> -C ₆ H ₁₁)	IR-Absorptionen Zuordnung		Eigenschaften	
	$\nu_{\text{C-O}}$ [cm ⁻¹]	$\nu_{\text{N-O}}$ [cm ⁻¹]	Schmp. °C	Farbe
Co(NO)(CO) ₂ P(OR) ₃	2060 2005	1783	60–62	orange
Co(NO)(CO) ₂ PR ₃	2035 1981	1756	130	rot
Co(NO)(CO) ₂ PR' ₃	2031 1972	1748	121–122 **)	rot
Co(NO)(CO) ₂ AsR ₃	2044 1986	1765	111–113 **)	rot

*) Sämtliche Spektren wurden mit NaCl-Optik registriert.
 **) unter Zersetzung.

2. Disubstituierte Kobaltnitrosylcarbonyle

Befindet sich bei der Umsetzung mit Kobaltnitrosylcarbonyl der Ligand im Überschuß und erstreckt sich die Reaktionszeit über mehrere Wochen, so erfolgt auch schon bei Raumtemperatur die Bildung von *Disubstitutionsprodukten*. Einfacher, schneller und in besserer Ausbeute erhält man diese hingegen, wenn man die monosubstituierten Kobaltnitrosylcarbonyle mit den entsprechenden Liganden entweder in Toluol auf ca. 100° erhitzt oder aber die Komponenten bei möglichst tiefer Temperatur i. Hochvak. zusammenschmilzt und aus dem Schmelzkuchen das Reaktionsprodukt mit Benzol extrahiert:



Mit der Disubstitution ist allgemein eine deutliche Farbvertiefung von Rot nach Dunkelbraun verbunden; nur beim Triphenylphosphit wird die Disubstitution von einer geringen Farbaufhellung begleitet.

Disubstitutionsprodukte mit verschiedenen Liganden, Co(NO)(CO)L'L'', erhält man z. B. bei der Umsetzung äquimolarer Mengen Triphenylphosphin-nitrosyl-dicarbonylkobalt und Triphenylarsin:



Die so gewonnene Verbindung enthält ein *asymmetrisches* Kobaltatom, doch konnten optische Antipoden bis jetzt nicht beobachtet werden.

Setzt man Triphenylphosphin-nitrosyl-dicarbonyl-kobalt mit *Alkalicyanid* in siedendem Äthanol um, so erhält man ein *Anion* mit *asymmetrischem* Kobaltatom gemäß



das mit Tri-*o*-phenanthrolin-Nickel(II)-chlorid als schwerlösliches

[Ni(C₁₂H₈N₂)₃][Co(NO)(CO)(CN)P(C₆H₅)₃]₂ gefällt wird. Versuche zur Spaltbarkeit

in optisch aktive Komponenten wurden noch nicht durchgeführt. Bei der Reaktion entstehen außerdem Zersetzungs- und Disproportionierungsprodukte, z. B.



Tab. 2 enthält die nach den genannten Verfahren hergestellten *Disubstitutionsprodukte*. Sie zeigen jeweils eine charakteristische CO- und NO-Absorptionsbande.

Tab. 2. Eigenschaften und IR-Absorptionen disubstituierter Kobaltnitrosylcarbonyle

Verbindung (R = C ₆ H ₅ ; R' = o-C ₆ H ₁₁)	Zustand	IR-Absorptionen Zuordnung		Eigenschaften	
		$\nu_{\text{C-O}}$ [cm ⁻¹]	$\nu_{\text{N-O}}$ [cm ⁻¹]	Schmp. °C	Farbe
Co(NO)(CO)(P(OR) ₃) ₂	Lösg. in CCl ₄	2008	1764	84–86 ²⁾	orangegebl
Co(NO)(CO)(PR ₃) ₂	Lösg. in CCl ₄	1958	1714	ab 177 ^{*)}	rotbraun
Co(NO)(CO)(PR' ₃) ₂	Lösg. in CCl ₄	1931	1695	135 ^{*)}	rotbraun
Co(NO)(CO)(AsR ₃) ₂	Lösg. in CCl ₄	1959	1722	125 ^{*)}	tiefrotbraun
Co(NO)(CO)AsR ₃ PR ₃	Lösg. in CCl ₄	1958	1717	ab 157 ^{*)}	rotbraun
Co(NO)(CO)(SbR ₃) ₂	fest in KBr	1962	1719	ab 119 ^{*)}	braunschwarz
		1950 sh ^{**)}			
[Co(NO)(CO)(CN)PR ₃] ^o	fest in KBr	2106 $\nu_{\text{C-N}}$	1681	—	rotbraun
		1962			

*) = Zersetzung. **) sh = Schulter (Kristalleffekt).

3. Versuche zur Isolierung trisubstituierter Kobaltnitrosylcarbonyle

Triphenylphosphin reagiert selbst beim Sieden i. Hochvak. (250°) und im zehnfachen Überschuß mit den genannten phosphinsubstituierten Kobaltnitrosylcarbonylen nicht unter Ersatz sämtlicher CO-Moleküle; vielmehr wird nur das disubstituierte Derivat gebildet. Dies ist wohl auf die mit dem Substitutionsgrad zunehmende Neigung zur Ausbildung einer d_π-p_π-Doppelbindung zwischen Co- und C-Atom, entspr. dem Schema $\overset{\ominus}{\text{C}}\text{O}-\text{C}\equiv\overset{\oplus}{\text{O}} \rightarrow \text{Co}=\text{C}=\overset{\ominus}{\text{O}}$, zurückzuführen. Dementsprechend ist auch mit zunehmendem Substitutionsgrad eine Frequenzerniedrigung der C—O-Valenzschwingungen zu beobachten (Tab. 1 und 2).

Zudem lassen sich *sterische Gründe* für das Ausbleiben der Totalsubstitution des CO im Co(NO)(CO)₃ anführen. Wie das für die vorliegende sp³-Hybridisierung gültige, zumindest annähernd reguläre Tetraedermodell zeigt, ist das letzte Mol. CO durch 2 Triphenylphosphingruppen weitestgehend abgeschirmt. Tris(triphenylphosphin)-nitrosyl-kobalt, Co(NO)(P(C₆H₅)₃)₃, bildet sich dementsprechend nur aus den zweikernigen Kobaltnitrosylhalogeniden, in denen ein räumlich stark verzerrtes Tetraeder vorgebildet ist⁴⁾.

II. DIE REAKTIONEN DES KOBALTNITROSYLCARBONYLS MIT PYRIDIN, 2,2'-DIPYRIDYL UND 1,10-PHENANTHROLIN

Im Anschluß an die beschriebenen Reaktionen des Kobaltnitrosylcarbonyls wurden die früheren Untersuchungen⁵⁾ über sein Verhalten gegenüber Pyridin und den ihm verwandten zweizähligen Komplexliganden wieder aufgenommen.

Die bei der Reaktion von *Kobaltnitrosylcarbonyl* und *Pyridin* entstehende tiefrote Lösung zeigt im IR-Spektrum neben den Absorptionen von überschüssigem Kobalt-

5) W. HIEBER und J. S. ANDERSON, Z. anorg. allg. Chem. 211, 132 [1933].

nitrosylcarbonyl je eine neue, nach längeren Wellen verschobene C—O- und N—O-Valenzschwingung (Tab. 3). Dies kann mit einer primär eintretenden Substitution des CO durch Pyridin, entspr. der Bildung von $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})\text{pyr}_2$, gedeutet werden. Das Pyridinderivat läßt sich aber nicht in reiner Form isolieren; beim Einengen der Reaktionslösung im Vakuum tritt unter ständiger Entbindung von Pyridin Zersetzung ein. Es hinterbleibt eine schwarze Substanz, die nach Analyse und IR-Spektrum ein Gemisch mehrerer Verbindungen darstellt. Mit Dimethylformamid läßt sich hieraus in geringer Menge ein Produkt extrahieren, das nach seiner Leitfähigkeit Salzcharakter besitzen dürfte; vermutlich handelt es sich um $[\text{Co}(\text{pyr})_n][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$. Der nach der Extraktion verbleibende, in organischen Mitteln unlösliche, in konz. HCl aber gut lösliche schwarze Rückstand ist vermutlich ein Gemenge von metallischem Kobalt, Kobaltoxiden und -nitriden. Die früher⁵⁾ vermutete Verbindung $\text{Co}_2(\text{NO})_2(\text{CO})\text{pyr}_2$ ist daher aus der Literatur zu streichen.

Tab. 3. IR-Frequenzen von Dipyridin-, 1.10-Phenanthrolin- und 2.2'-Dipyridyl-kobaltnitrosylcarbonyl

Verbindung	Zustand	Zuordnung	
		$\nu_{\text{C-O}}$ [cm^{-1}]	$\nu_{\text{N-O}}$ [cm^{-1}]
$\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$	Lösg. in Petroläther	1967	1745
$\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$	fest in KBr	1914	1663
$\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$	fest in KBr	1911 sh *)	1658 *)
		1903 *)	1653 *)

*) = Aufspaltung im Kristall.

Auch bei der Umsetzung von *Kobaltnitrosylcarbonyl* mit 1.10-Phenanthrolin in Benzol oder Pyridin entstehen Verbindungen des Typs $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})\text{L}_2$ ($\text{L}_2 = 1.10$ -Phenanthrolin oder 2.2'-Dipyridyl), wie die in Tab. 3 aufgeführten charakteristischen Absorptionsbanden zeigen; die früher erwähnte Dicarboxylverbindung $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ existiert nicht. Die Reaktionen spielen sich bereits bei Raumtemperatur ab; Bildungsbestreben und Stabilität der chelatartig gebauten Komplexe übertreffen bei weitem die Dipyridin-Verbindung. Sie sind nämlich beim 1.10-Phenanthrolin-Komplex, der sich auch bereits in methanolischer Lösung darstellen läßt, am meisten ausgeprägt, während die Verbindung mit 2.2'-Dipyridyl durch Methanol langsam zersetzt wird. In jedem Fall wird aber das aromatische Resonanzsystem durch den neugebildeten Fünfring bedeutend erweitert.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Versuche werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit sorgfältig getrockneten Agentien und N_2 -gesätt. Lösungsmitteln durchgeführt.

I. Darstellung monosubstituierter Kobaltnitrosylcarbonyle

Zur Darstellung nachfolgender Verbindungen wird *Kobaltnitrosylcarbonyl* (im Überschuß) in ein auf -180° gekühltes Schlenk-Rohr einkondensiert, mit einer Benzollösung des entsprechenden *Liganden* versetzt und i. Vak. auf Raumtemperatur erwärmt. Nach beendeter Gasentwicklung wird die benzol. Lösung bis zur beginnenden Kristallisation i. Vak. eingengt und diese durch Zugabe von Methanol vervollständigt. Die Kristalle werden, soweit

nicht anders angegeben, aus Benzol/Methanol (1:10) umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet.

1. *Triphenylphosphit-nitrosyl-dicarbonyl-kobalt*: Orangerote Kristalle, die in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln gut, in kaltem Methanol weniger löslich sind. Ausb. ca. 60% d. Th.; Schmp. 60–62° (Zers.).

$\text{Co(NO)(CO)}_2\text{P(OC}_6\text{H}_5)_3$ (455.3) Ber. Co 12.96 N 3.08 C 53.18 P 6.81 H 3.32
Gef. Co 12.82 N 3.01 C 52.89 P 6.67 H 3.30

2. *Tricyclohexylphosphin-nitrosyl-dicarbonyl-kobalt*: Rote, rautenförmige Kristalle, die in Benzol und Toluol gut, in Petroläther mäßig und in Alkoholen kaum löslich sind. Ausb. 3.7 g (87% d. Th.); Schmp. 121–122° (Zers.).

$\text{Co(NO)(CO)}_2\text{P(c-C}_6\text{H}_{11})_3$ (425.4) Ber. Co 13.87 N 3.29 C 56.46 P 7.28 H 7.82
Gef. Co 13.58 N 3.33 C 56.16 P 7.48 H 7.94

3. *Triphenylphosphin-nitrosyl-dicarbonyl-kobalt*: Prächtig rote Kristalle, die in Benzol und Toluol gut, in Petroläther und Äther mäßig, in Alkoholen nur wenig löslich sind; in Dimethylformamid zeigt die Verbindung keine Leitfähigkeit. Ausb. ca. 90% d. Th.; Schmp. 130°.

$\text{Co(NO)(CO)}_2\text{P(C}_6\text{H}_5)_3$ (407.3) Ber. Co 14.50 N 3.44 C 59.10 P 7.62 H 3.71
Gef. Co 14.66 N 3.48 C 58.66 P 7.81 H 4.14

Molekulargew.: 0.0684 g Subst. in 21.975 g Benzol; $\Delta t = 0.0397$; Mol.-Gew. 400.

4. *Triphenylarsin-nitrosyl-dicarbonyl-kobalt*: Große, rechteckige Blättchen, gut löslich in Benzol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff, weniger in kaltem Petroläther und Methanol. Die Substanz schmilzt bei 111–113° (Zers.); Ausb. ca. 50% d. Th.

$\text{Co(NO)(CO)}_2\text{As(C}_6\text{H}_5)_3$ (451.2) Ber. Co 13.16 N 3.10 C 53.33 H 3.36 As 16.63
Gef. Co 13.16 N 2.98 C 54.01 H 4.08 As 16.40

II. Darstellung disubstituierter Kobaltnitrosylcarbonyle

1. *Bis(triphenylphosphit)-nitrosyl-carbonyl-kobalt*: Eine Mischung aus 1.8 g (3.96 mMol) *Triphenylphosphit-nitrosyl-dicarbonyl-kobalt* und 2.8 g (8.94 mMol) *Triphenylphosphit* wird i. Hochvak. 1 Stde. auf 100° erhitzt. Die tiefrote Schmelze wird nach dem Abkühlen mit 25 ccm Benzol extrahiert, von Zersetzungsprodukten abfiltriert, mit 100 ccm Äthanol versetzt und anschließend i. Vak. eingengt. Dabei scheiden sich orangefarbene Kristalle ab, die aus Benzol/Äthanol (1:10) umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet werden. Die Substanz ist in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich; mit halogenierten Kohlenwasserstoffen tritt allmählich Zersetzung ein. Schmp. 84°; Ausb. ca. 70%.

Eine bei 200° durchgeführte Reaktion liefert mit überschüss. Triphenylphosphit ebenfalls nur obiges Disubstitutionsprodukt. Der Anteil an Zersetzungsprodukten ist beträchtlich.

$\text{Co(NO)(CO)(P(OC}_6\text{H}_5)_3)_2$ (737.5) Ber. Co 7.99 N 1.89 C 60.25 P 8.40 H 4.10
Gef. Co 7.75 N 1.78 C 60.54 P 8.55 H 4.13

2. *Bis(tricyclohexylphosphin)-nitrosyl-carbonyl-kobalt*: 1.45 g (3.41 mMol) *Tricyclohexylphosphin-nitrosyl-dicarbonyl-kobalt* und 1.0 g (3.57 mMol) *Tricyclohexylphosphin*, gelöst in 50 ccm Toluol, werden 6 Stdn. unter Rückfluß auf 100° erhitzt. Die tiefrote Lösung wird filtriert, i. Wasserstrahlvak. auf 10 ccm eingengt und mit 100 ccm Petroläther versetzt. Die auskristallisierenden schwarzroten Blättchen werden aus Benzol/Petroläther (1:5) umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet. Die Substanz ist gut löslich in Benzol und Toluol, mäßig in Äther und Aceton, kaum in Petroläther und halogenierten Kohlenwasserstoffen und unlöslich in Alkoholen. Schmp. 135° (Zers.); Ausb. 2.2 g (96% d. Th.).

$\text{Co(NO)(CO)(P(c-C}_6\text{H}_{11})_3)_2$ (677.8) Ber. Co 8.70 N 2.06 C 65.60 P 9.14 H 9.82
Gef. Co 8.61 N 1.97 C 66.13 P 9.02 H 9.83

3. *Bis(triphenylphosphin)-nitrosyl-carbonyl-kobalt*: 1.25 g (3.07 mMol) *Triphenylphosphin-nitrosyl-dicarbonyl-kobalt* und 1.05 g (4.01 mMol) *Triphenylphosphin* werden in 30 ccm Toluol gelöst und 8 Stdn. auf 90° erhitzt. Die tiefrotbraune Lösung wird filtriert, i. Vak. auf 10 ccm eingengt, mit 150 ccm Petroläther versetzt und einige Stdn. bei -15° aufbewahrt. Die Substanz kristallisiert in glänzenden, tiefrotbraunen, rechteckigen Blättchen, welche sich gut in Benzol und Toluol, mäßig in Äther, kaum in Petroläther und Alkoholen lösen; sie zeigen keine Leitfähigkeit und schmelzen bei 177° (Zers.); Ausb. 90% d. Th.

Die Substanz läßt sich auch durch Zusammenschmelzen der fein zerriebenen Komponenten i. Hochvak. bei 100° darstellen. Triphenylphosphin wird im 5fachen Überschuß angewandt. Man steigert schließlich die Temperatur auf 130° und löst nach beendeter Gasentwicklung die erkaltete Schmelze in 30 ccm Benzol. Von geringen Mengen Zersetzungsprodukten wird abfiltriert und die Lösung mit dem 5fachen Vol. Petroläther versetzt. Die Substanz kristallisiert in der Kälte aus. Ausb. ca. 70—80% d. Th.

$\text{Co(NO)(CO)(P(C}_6\text{H}_5)_3)_2$ (641.5) Ber. Co 9.18 N 2.18 C 69.30 P 9.66 H 4.71
Gef. Co 9.14 N 2.12 C 68.70 P 9.23 H 4.69

4. *Triphenylphosphin-triphenylarsin-nitrosyl-carbonyl-kobalt*: Ein feinerzriebenes Gemisch aus 1.6 g (3.93 mMol) *Triphenylphosphin-nitrosyl-dicarbonyl-kobalt* und 1.2 g (3.94 mMol) *Triphenylarsin* wird i. Hochvak. bei 125—135° zusammengeschmolzen. Nach beendeter Gasentwicklung (1 Stde.) wird die nicht völlig erkaltete Schmelze in üblicher Weise in Benzol gelöst, von Zersetzungsprodukten abfiltriert und mit Petroläther in der Kälte zur Kristallisation gebracht. Dunkelbraune, quadratische Blättchen, die in Benzol, Toluol, Äther und Aceton gut, in Alkoholen und Petroläther weniger löslich sind. Schmp. 157° (Zers.); Ausb. 65% d. Th.

$\text{Co(NO)(CO)P(C}_6\text{H}_5)_3\text{As(C}_6\text{H}_5)_3$ (685.5) Ber. Co 8.60 N 2.04 C 64.85 P 4.52 As 10.93 H 4.42
Gef. Co 8.59 N 1.98 C 64.94 P 4.66 As 10.30 H 4.56

5. [*Tri(1.10-phenanthrolin)-nickel(II)*]-*bis(triphenylphosphin-cyano-nitrosyl-carbonyl-kobalt(-I))*: 999.2 mg (2.458 mMol) *Triphenylphosphin-nitrosyl-dicarbonyl-kobalt* und 182.7 mg (2.808 mMol) *Kaliumcyanid*, gelöst in 150 ccm Äthanol, werden 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die tiefrotbraune Lösung wird nach dem Erkalten von überschüss. KCN und geringen Mengen *Bis(triphenylphosphin)-nitrosyl-carbonyl-kobalt* abfiltriert. Aus dem Filtrat erhält man mit einer alkoholischen Lösung von *Tri(1.10-phenanthrolin)-nickel(II)-chlorid* einen voluminösen, rotbraunen Niederschlag. Dieser wird abfiltriert, mit Benzol, Äthanol und Wasser gründlich gewaschen und anschließend i. Hochvak. getrocknet. Das mikrokristalline Salz ist in Dimethylformamid löslich, in Benzol, Wasser, Aceton, Alkoholen, Äther und Tetrachlorkohlenstoff unlöslich. Oberhalb 135° tritt Zersetzung ein. Leitfähigkeit in Dimethylformamid: $\nu = 1130 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$; $\mu = 47.1 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

$[\text{Ni(C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Co(NO)(CO)(CN)P(C}_6\text{H}_5)_3)_2$ (1409.8)
Ber. Ni 4.17 C 64.78 H 3.86 N 9.93 Co 8.37 P 4.40
Gef. Ni 4.56 C 64.58 H 3.82 N 9.73 Co 8.41 P 4.08

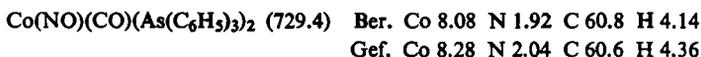
6. *Bis(triphenylarsin)-nitrosyl-carbonyl-kobalt*

a) 1.914 g (11.07 mMol) *Kobaltnitrosylcarbonyl* werden in ein auf -75° gekühltes Schlenk-Rohr einkondensiert und mit 8.3 g (27.15 mMol) *Triphenylarsin*, gelöst in 25 ccm Benzol und 150 ccm Petroläther, versetzt. Die Reaktion verläuft i. Vak. bei Raumtemperatur. Nach 2 Wochen scheiden sich die ersten rotbraunen Kristalle aus, deren Menge sich nach 6 Wochen erheblich vermehrt.

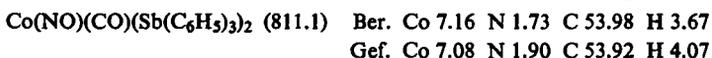
b) Die Verbindung läßt sich auch durch Umsetzung von *Triphenylarsin-nitrosyl-dicarbonyl-kobalt* mit überschüss. *Triphenylarsin* in siedendem Toluol gewinnen.

c) Auch das beim Bis(triphenylphosphin)-nitrosyl-carbonyl-kobalt erwähnte Schmelzverfahren liefert bei 110° diese Verbindung.

Die Substanz fällt — aus Benzol/Petroläther (1:10) umkristallisiert — in glänzenden, rot-braunen Blättchen an, welche in Benzol und Toluol gut, in Methanol und Petroläther weniger löslich sind und bei 125° (Zers.) schmelzen. Ausb. nach a) 5–10%, nach b) und c) ca. 80% d. Th.



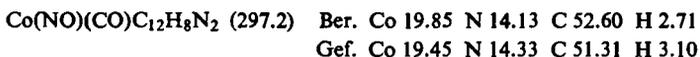
7. *Bis(triphenylstibin)-nitrosyl-carbonyl-kobalt*: Analog 6a) werden 2.31 g (13.36 mMol) *Kobaltnitrosylcarbonyl* und 3.53 g (9.99 mMol) *Tripheylstibin* umgesetzt. Nach 2wöchigem Stehenlassen scheidet sich die Substanz in tiefrotbraunen Blättchen ab, die aus Benzol/Petroläther umkristallisiert werden. Sie sind gut löslich in Benzol und Äther, mäßig in Petroläther und Alkoholen und schmelzen ab 119° (Zers.); Ausb. 280 mg.



8. *Dipyridin-nitrosyl-carbonyl-kobalt*: 630 mg (3.645 mMol) *Kobaltnitrosylcarbonyl* werden mit 10 ccm *Pyridin* umgesetzt. Unter CO-Entbindung nimmt die Lösung alsbald eine bromähnliche Farbe an, welche sich auch nach 6stdg. Stehenlassen nicht mehr ändert.

In einem Teil der Lösung wird nach Verdünnen mit Petroläther IR-spektroskopisch *Dipyridin-nitrosyl-carbonyl-kobalt* identifiziert (W. Beck). Beim Einengen der Lösung i. Vak. hinterbleibt ein schwarzer, uneinheitlicher Rückstand, der in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist und einen nur geringen, mit Dimethylformamid extrahierbaren Anteil enthält; dieser zeigt Leitfähigkeit, konnte aber nicht näher identifiziert werden. Der noch vorhandene Substanzrest löst sich gut in kalter konz. HCl mit blaugrüner Farbe und zeigt im IR-Spektrum keine NO- und CO-Absorptionen. Es handelt sich wohl um ein Gemisch von metallischem Kobalt, Kobaltoxiden und -nitriden.

9. *1.10-Phenanthrolin-nitrosyl-carbonyl-kobalt*: 1.365 g (7.88 mMol) *Kobaltnitrosylcarbonyl* werden wie unter 6a) mit 1.45 g (8.05 mMol) wasserfreiem *1.10-Phenanthrolin*, gelöst in 25 ccm Methanol, bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach 1 Stde. scheidet sich aus der Lösung ein brauner, mikrokristalliner Niederschlag aus, der abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Die Substanz ist relativ luftbeständig, in Alkoholen, Aceton und Benzol mäßig, in Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid leicht löslich.



10. *2.2'-Dipyridyl-nitrosyl-carbonyl-kobalt*: Aus einer Lösung von 2.5 g (14.5 mMol) *Kobaltnitrosylcarbonyl* und 1 g (6.4 mMol) *2.2'-Dipyridyl* in 50 ccm Benzol scheiden sich nach 3tägigem Stehenlassen rechteckige, schwarzbraune Kristalle aus. Die Kristallisation wird durch Zugabe von 150 ccm Petroläther vervollständigt. Es wird abfiltriert und aus warmem Benzol umkristallisiert. Die Substanz ist nur wenig in Petroläther, halogenierten Kohlenwasserstoffen, Äther und Aceton, gut in Benzol löslich. Mit Alkoholen tritt unter Abspaltung von *2.2'-Dipyridyl* Zersetzung ein. Schmp. 155° (Zers.).

