

WALTER HIEBER und HORST DUCHATSCH

Über phosphinsubstituierte Kobalt(I)-carbonylhalogenide¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 15. Februar 1965)

Phosphinsubstituierte Halogeno-tricarbonylkobalt(I)-Verbindungen, $XCo(CO)_3L$ ($X = Cl, Br, J$; $L = P(C_6H_5)_3, P(OC_6H_5)_3$), entstehen aus substituierten Carbonylkobaltaten ($-I$), $Na[Co(CO)_3L]$, durch milde Halogenierung bei tiefen Temperaturen, z. B. mit Phosphoroxchlorid, *N*-Bromsuccinimid und Trifluorjodmethan. Mit Ausnahme von $JCo(CO)_3P(C_6H_5)_3$ zersetzen sich die Verbindungen bereits unterhalb Raumtemperatur unter Bildung der entsprechenden zweifach substituierten Halogeno-kobaltdicarbonyle $XCo(CO)_2L_2$.

$ClCo(CO)_2(P(C_6H_5)_3)_2$ läßt sich durch drucklose Umsetzung mit CO und $AlCl_3$ in $[Co(CO)_3(P(C_6H_5)_3)_2]^\oplus [AlCl_4]^\ominus$ überführen; der kationische Komplex bildet mit Carbonylmetallaten beständige „Carbonylsalze“ des Typs $[Co(CO)_3(P(C_6H_5)_3)_2]^\oplus [Me(CO)_nL'_m]^\ominus$ ($Me = Fe, V, Co$; $L' = CO, NO$). IR-Spektren und Strukturen der Verbindungen werden diskutiert.

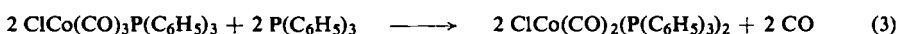
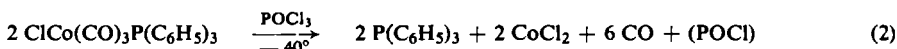
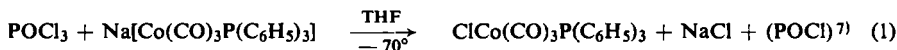
Während von Mangan, Rhenium und Eisen stabile Metallhalogenocarbonyle bekannt sind, konnten bisher von Kobalt nur die beiden Dicarbonylverbindungen $BrCo(CO)_2(P(C_6H_5)_3)_2$ und $JCo(CO)_2(P(C_6H_5)_3)_2$ ²⁾ erhalten werden. Auf die schon früher von uns erwähnten Tricarbonyl-Verbindungen $BrCo(CO)_3P(C_6H_5)_3$ und $JCo(CO)_3P(C_6H_5)_3$ ³⁾ wird im folgenden noch besonders eingegangen. In Anlehnung an Arbeiten über phosphinsubstituierte Carbonylhalogenide von Eisen⁴⁾ und Mangan⁵⁾, die sich durch große Beständigkeit auszeichnen, erschien es naheliegend, in erster Linie die Darstellung entsprechender substituiertes Kobaltverbindungen zu versuchen. Dabei erwies sich die Einwirkung milder Halogenierungsmittel auf phosphinsubstituierte Carbonylkobaltate ($-I$) als allgemein anwendbare Methode.

SUBSTITUIERTE CHLORO-KOBALTCARBONYLE

Bei der Umsetzung einer Tetrahydrofuran(THF)-Lösung von Natrium-triphenylphosphin-tricarbonylkobaltat ($-I$)⁶⁾ mit *Phosphoroxchlorid* bei -70° kristallisiert beim Erwärmen auf Raumtemperatur unter Gasentwicklung eine ockerfarbene Verbindung der analytischen Zusammensetzung $ClCo(CO)_2(P(C_6H_5)_3)_2$. Daneben konnte in Lösung $Co^{2\oplus}$ nachgewiesen werden. Der Ablauf der Reaktion kann folgendermaßen

- 1) 144. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 143. Mitteil.: W. HIEBER und H. DUCHATSCH, Chem. Ber. **98**, 1744 [1965].
- 2) A. SACCO, Gazz. chim. ital. **93**, 542 [1963].
- 3) W. HIEBER und E. LINDNER, Chem. Ber. **95**, 273 [1962]; gewisse Ergebnisse dieser Abhandlung werden im folgenden revidiert.
- 4) W. HIEBER und A. THALHOFER, Angew. Chem. **68**, 679 [1956].
- 5) W. HIEBER und W. SCHROPP JR., Z. Naturforsch. **14b**, 460 [1959]; W. ABEL und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] **1959**, 1501.
- 6) W. HIEBER und E. LINDNER, Chem. Ber. **94**, 1417 [1961].

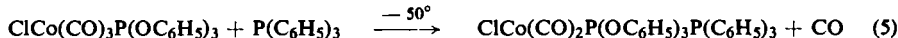
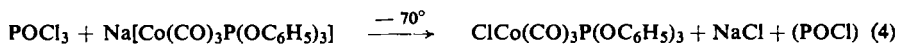
erklärt werden: POCl_3 reagiert mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ primär zu *Chloro-triphenylphosphin-tricarbonylkobalt(I)* gemäß Gl. (1); der Phosphor wird hierbei zur 3-wertigen Stufe reduziert. Bei etwa -40° tritt Zersetzung des Chlorocarbonyls unter Bildung von Kobalt(II)-Salz und Abspaltung des Triphenylphosphins ein (2); letzteres liefert unter CO-Substitution *Chloro-bis(triphenylphosphin)-dicarbonylkobalt(I)* (3):



Setzt man der Reaktionslösung von vornherein eine ausreichende Menge Triphenylphosphin zu, so wird das primär gebildete Chloro-triphenylphosphin-tricarbonylkobalt(I) bei ca. -50° nahezu quantitativ substituiert (3), und es läßt sich nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur durch Zersetzung entstandenes $\text{Co}^{2\oplus}$ in der Lösung praktisch nicht nachweisen.

Bei der Umsetzung von Natrium-triphenylphosphit-tricarbonylkobaltat(-I)⁶⁾ mit Phosphoroxychlorid und Triphenylphosphit konnte nach entsprechendem Reaktionsablauf *Chloro-bis(triphenylphosphit)-dicarbonylkobalt(I)*, $\text{ClCo}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3)_2$, erhalten werden.

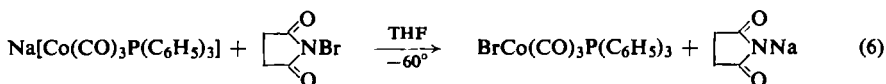
Ferner gelang es, wenn auch in verhältnismäßig geringer Ausbeute, durch Reaktion von $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]$ mit POCl_3 bei Gegenwart von überschüss. Triphenylphosphin ein zweifach substituiertes *Chloro-kobaltdicarbonyl mit je einem Phosphin- und Phosphit-Liganden* darzustellen:



Die disubstituierten Chloro-kobaltdicarbonyle sind *unpolare Verbindungen* und zeigen in Aceton, worin sie nur wenig löslich sind, praktisch keine Leitfähigkeit.

SUBSTITUIERTE BROMO- UND JODO-KOBALTCARBONYLE

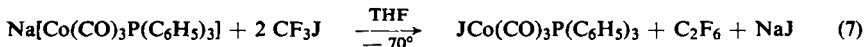
Die Reaktion von *N-Bromsuccinimid* und $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ führt, wie früher berichtet wurde³⁾, primär zu *Bromo-triphenylphosphin-tricarbonylkobalt(I)*:



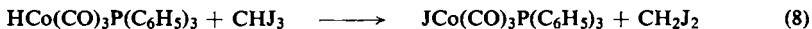
Diese Verbindung läßt sich indessen — im Gegensatz zur früheren Angabe — nicht isolieren; sie zersetzt sich wie das analoge Chlorid (Gl. (2)) oberhalb von etwa -30° unter teilweiser Bildung des Disubstitutionsproduktes (Gl. (3)) und man erhält *Bromo-bis(triphenylphosphin)-dicarbonylkobalt(I)*²⁾. In gleicher Weise kann man die entsprechende *Triphenylphosphit-Verbindung*, $\text{BrCo}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3)_2$, darstellen; neben *N-Bromsuccinimid* läßt sich auch POBr_3 als Bromierungsmittel verwenden.

⁷⁾ $3 (\text{POCl}) \rightarrow \text{P}_2\text{O}_3 + \text{PCl}_3$; bei der Hydrolyse wurde phosphorige Säure nachgewiesen.

Mit der Darstellung von *Jodo-triphenylphosphin-tricarbonylkobalt(I)* unter Verwendung von *Trifluorjodmethan* gemäß



gelang es erstmals, ein *monosubstituiertes Kobalt(I)-carbonylhalogenid* in fester Form zu isolieren. Auch R. F. HECK⁸⁾ konnte kürzlich dieselbe Verbindung durch Reaktion von $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ mit Jodoform erhalten:



Jodo-triphenylphosphin-tricarbonylkobalt(I) kristallisiert in glänzenden schwarzbraunen Prismen. Die Verbindung ist licht- und luftempfindlich und schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 185°; in Lösung erfolgt jedoch bereits bei Raumtemperatur Zersetzung unter Bildung der Dicarbonylverbindung $\text{JCo}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$. Mit Triphenylphosphin erhält man quantitativ *Jodo-bis(triphenylphosphin)-dicarbonylkobalt(I)*. Triphenylphosphit reagiert gleichfalls unter CO-Substitution zu *Jodo-triphenylphosphin-triphenylphosphit-dicarbonylkobalt(I)* gemäß:

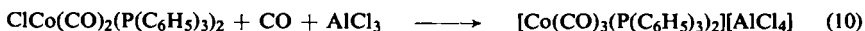


Bei der Umsetzung von $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]$ mit CF_3J ließ sich das gebildete *Jodo-triphenylphosphit-tricarbonylkobalt(I)*, $\text{JCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, nicht analysenrein erhalten, da hier bereits <0° Zersetzung eintritt. Man erhält bei Raumtemperatur *Jodo-bis(triphenylphosphit)-dicarbonylkobalt(I)*; vorherige Zugabe von Triphenylphosphit ermöglicht eine quantitative Ausbeute.

Magnetische Messungen ergaben für die disubstituierten Halogeno-kobaltcarbonylen zu erwartenden Diamagnetismus. Die lichtempfindlichen Verbindungen sind nur in THF und Benzol gut löslich. In kristallisiertem Zustand ist ihre Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff gering. Die bemerkenswerte *thermische Stabilität* der Verbindungen — die Zersetzungspunkte liegen zwischen 70° und 170° — ist in zweifacher Hinsicht abgestuft: Sie nimmt in der Reihe Cl — Br — J sowie beim Übergang von Phosphit- zu Phosphinliganden zu. Im Einklang damit ist von den entsprechenden monosubstituierten Halogeno-kobalttricarbonyl-Verbindungen nur das Jodid mit Triphenylphosphin, $\text{JCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, bei Raumtemperatur stabil.

HETEROGENE KATIONISCHE KOHLENOXIDKOMPLEXE VON KOBALT(I)

Wie die substituierten Carbonylhalogenide von Mangan und Rhenium⁹⁾ reagiert auch Chloro-bis(triphenylphosphin)-dicarbonylkobalt(I) mit Halogenacceptoren und Kohlenoxid. Bei druckloser Umsetzung mit CO und einer Benzolsuspension von AlCl_3 erhält man das bereits aus der Basenreaktion von Dikobaltoctacarbonyl mit Triphenylphosphin bekannte *Bis(triphenylphosphin)-tricarbonylkobalt(I)-Kation*¹⁰⁾ als *Tetrachloroaluminat*:



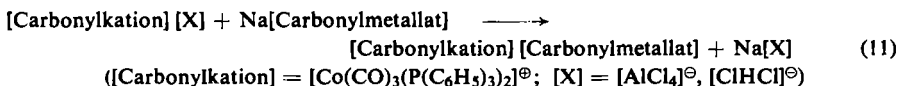
Das reine *Hydrogendichlorid* $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{ClHCl}]$ entsteht beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine THF-Lösung von $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$. Entsprechend ihrer *ionogenen Struktur* lösen sich die Verbindungen sehr gut in polaren

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. **86**, 5138 [1964].

⁹⁾ TH. KRUCK und M. HÖFLER, Chem. Ber. **96**, 3035 [1963].

¹⁰⁾ W. HIEBER und W. FREYER, Chem. Ber. **91**, 1230 [1958].

organischen Mitteln wie Aceton und THF. Das heterogene Carbonylkation kann durch großvolumige Anionen wie *Reineckeat* gefällt werden. Durch doppelte Umsetzung mit den Carbonylmetallaten $[V(CO)_6]^\ominus$ und $[Fe(CO)_3NO]^\ominus$ werden nach dem allgemeinen Reaktionsprinzip



beständige „Carbonylsalze“ erhalten.

Chloro-bis(triphenylphosphit)-dicarbonylkobalt(I) läßt sich mit AlCl_3 nur unter CO-Druck in den kationischen Kohlenoxidkomplex $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{AlCl}_4]$ überführen. Die in benzolischer Suspension bei 250 Atm. Kohlenoxidruck dargestellte Verbindung konnte jedoch nicht analysenrein erhalten, sondern nur durch ihr IR-Spektrum identifiziert werden.

IR-SPEKTREN UND STRUKTUR DER VERBINDUNGEN (VON W. BECK)

Bei den monosubstituierten Halogeno-kobalttricarbylen kann aus den IR-Spektren eindeutig auf trigonal bipyramidale Struktur mit den betreffenden Phosphin- und Halogenliganden auf der dreizähligen Achse geschlossen werden (Abbild. a). Für dieses Modell der Punktgruppe C_{3v} fordert die Schwingungsanalyse 2 CO-Valenzschwingungen der Rassen A_1 und E, wobei im Spektrum der festen Verbindung $\text{JCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ die entartete Schwingung aufspaltet. Die symmetrische CO-Valenzschwingung ist wegen der weitgehenden gegenseitigen Auslöschung der drei in der Ebene liegenden CO-Dipole nur sehr wenig intensiv (Tab. 1). Die früher^{3,8)} zusätzlich angegebene Bande bei ca. 1920/cm ist tatsächlich der Dicarbonyl-Verbindung zuzuschreiben, die in Lösung bereits bei Raumtemperatur durch Zersetzung von $\text{JCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ gebildet wird.



Strukturmodelle für Halogeno-kobaltcarbonyle des Typs $\text{JCo}(\text{CO})_3\text{L}$ (a) und $\text{XCo}(\text{CO})_2\text{L}_2$ (b).
(L = $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$; X = Cl, Br, J)

Die Halogeno-kobaltdicarbonyle zeigen wie erwartet 2 CO-Valenzschwingungen; das IR-Spektrum läßt hier jedoch keine Aussage über die verschiedenen möglichen Strukturen zu. Nach Dipolmessungen, sowie auf Grund der Bildung aus den Tricarbyl-Verbindungen durch CO-Substitution, ist eine trigonale Anordnung mit den beiden CO-Gruppen in der Ebene (Abbild. b) sehr wahrscheinlich. Beim Übergang von den Phosphit- zu den Phosphin-Verbindungen verschieben sich die CO-Valenzfrequenzen nach längeren Wellen, wie nach dem abgestuften Donor-Acceptor-Vermögen dieser Liganden zu erwarten ist.

Bei den kationischen Kohlenoxidkomplexen, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}_2]^\oplus$ (L = $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$), sind in geringerem Maße Metall-CO-Rückgabebindungen möglich, dementsprechend werden hier die CO-Schwingungen bei höheren Wellenzahlen festgestellt. Die IR-Spektren der Lösungen zeigen, wie für $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]^\oplus$ bereits

früher gefunden¹¹⁾, bei trigonal bipyramidaler Struktur (D_{3h}) nur eine CO-Valenzschwingung der Rasse E' . Diese entartete Schwingung ist in den Spektren der festen Verbindungen teilweise aufgespalten, ebenso wird bei den Festsubstanzen auch die an sich im IR verbotene totalsymmetrische $\nu(\text{CO})$ -Schwingung (A'_1) beobachtet.

Tab. 1. Infrarot-Absorptionsfrequenzen von substituierten Halogeno-kobaltcarbonylen und heterogenen Kohlenoxidkomplexen von Kobalt(I)¹²⁾

Substanz	$\nu_{\text{C-O}}$ [cm^{-1}]	Zustand
$\text{ClCo}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3)_2$	2023 s*) 1960 ss	Lösg. in CHCl_3
$\text{ClCo}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	2006 s 1941 ss	Lösg. in CHCl_3
$\text{ClCo}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$	1984 s 1919 ss 1977 s 1911 ss	Lösg. in CHCl_3 fest in KBr
$\text{BrCo}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3)_2$	2027 s 1962 ss	Lösg. in CHCl_3
$\text{BrCo}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$	1988 s 1922 ss	Lösg. in CHCl_3
$\text{JCo}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3)_2$	2028 s 1966 ss	Lösg. in CHCl_3 (NaCl-Optik)
$\text{JCo}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	2013 s 1948 ss	Lösg. in CHCl_3 (NaCl-Optik)
$\text{JCo}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$	1992 s 1928 ss	Lösg. in CHCl_3 (NaCl-Optik)
$\text{JCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	2013 ss (E)	Lösg. in THF (kompensiert)
$\text{JCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	2060 ww (A_1) 1996 ss (E) 2062 w (A_1) 1998 ss } (E) 1989 ss }	Lösg. in THF (kompensiert) fest in Nujol
$[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{AlCl}_4]$	2054 ss (E')	Lösg. in CH_2Cl_2
$[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{AlCl}_4]$	2017 ss (E') 2077 ww (A'_1) 2004 ss (E')	Lösg. in CH_2Cl_2 fest in KBr (NaCl-Optik)
$[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{ClHCl}]$	2016 ss (E')	Lösg. in CHCl_3
$[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]$	2013 sh } (E') 2006 ss } 1980 s } 1877 ss } 1650 s ($\nu_{\text{N-O}}$) } $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^\ominus$	Lösg. in THF (kompensiert)
$[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{V}(\text{CO})_6]$	2010 sh } (E') 2005 s } 1859 ss } 2076 w (A'_1) } 2017 s } (E') 1994 s } 1836 ss [$\text{V}(\text{CO})_6$] [⊖]	Lösg. in THF (kompensiert) fest in KBr

*) Intensitäten: ss = sehr stark, s = stark, w = schwach, ww = sehr schwach, sh = Schulter.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

¹¹⁾ O. VOHLER, Chem. Ber. **91**, 1235 [1958].

¹²⁾ Die IR-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Spektralphotometer, Modell 21, mit LiF-Optik registriert.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Versuche werden unter sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

I. Darstellung substituierter Chloro-kobaltcarbonyle

Chloro-bis(triphenylphosphin)-dicarbonylkobalt(I): 2.00 g (ca. 4 mMol) $Na[Co(CO)_3P(C_6H_5)_3] \cdot C_4H_8O^6$ und 1.31 g (5 mMol) *Tripheylphosphin* werden in 20 ccm THF gelöst. Die Lösung wird mit flüssigem Stickstoff eingefroren und mit 1 g (ca. 6.5 mMol) $POCl_3$ versetzt. Nach dem Auftauen erhält man eine tieforange Färbung. Beim Erwärmen setzt bei -50° unter CO-Entwicklung die Substitutionsreaktion der primär gebildeten monosubstituierten Chloro-Verbindung ein. Nach 1 Stde. wird das auskristallisierte *Chloro-bis(triphenylphosphin)-dicarbonylkobalt(I)* abfiltriert. Man wäscht mit Methanol und Wasser und erhält die Verbindung nach dem Umkristallisieren aus THF/Methanol in Form lichtempfindlicher, ockerfarbener Kristalle, die in Benzol und THF gut löslich sind und oberhalb von ca. 105° zersetzt werden.

$ClCo(CO)_2(P(C_6H_5)_3)_2$ (675.0) Ber. Co 8.73 P 9.18 Cl 5.25 C 67.61 H 4.48
Gef. Co 8.72 P 9.07 Cl 5.16 C 67.43 H 4.66

Tab. 2. Messung der Suszeptibilität¹³⁾

$T(^{\circ}K)$	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$
295	$-0.259 \pm 11\%$	-175
195	$-0.145 \pm 14\%$	- 98

Chloro-bis(triphenylphosphit)-dicarbonylkobalt(I): Eine THF-Lösung von 1.86 g (3 mMol) $Na[Co(CO)_3P(OC_6H_5)_3] \cdot 2 C_4H_8O^6$ und 1 g (ca. 3.2 mMol) *Tripheylphosphit* wird bei -80° mit 0.6 g (ca. 3.9 mMol) $POCl_3$ umgesetzt. Beim Erwärmen wird die Lösung braun und es kommt zu lebhafter Gasentwicklung. Das THF wird bei Raumtemperatur i. Vak. abgezogen und der kristalline Rückstand mit Äther gewaschen. Aus Benzol/Petroläther erhält man große, orangefarbene Kristalle (Zers. ca. 65°).

$ClCo(CO)_2P(OC_6H_5)_3$ (771.0) Ber. Co 7.64 P 8.04 C 59.06 H 3.91
Gef. Co 7.28 P 7.92 C 58.69 H 3.85

Chloro-triphenylphosphin-triphenylphosphit-dicarbonylkobalt(I) wird wie die obige Verbindung dargestellt, indem man — anstelle von Tripheylphosphit — 0.8 g (ca. 3.05 mMol) *Tripheylphosphin* zugibt. Als Nebenprodukt entsteht $ClCo(CO)_2P(C_6H_5)_3$. Man reinigt die Substanz durch mehrmalige Kristallisation aus Benzol/Petroläther und erhält in geringer Ausbeute braungelbe Kristalle, die sich bei ca. $80-90^\circ$ zersetzen.

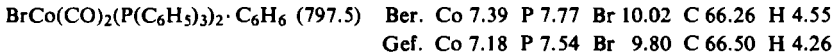
$ClCo(CO)_2P(C_6H_5)_3P(OC_6H_5)_3$ (723.0) Ber. Co 8.15 C 63.12 H 4.18
Gef. Co 7.88 C 62.56 H 4.19

II. Darstellung substituierter Jodo- und Bromo-kobaltcarbonyle

Bromo-bis(triphenylphosphin)-dicarbonylkobalt(I): 2.5 g (ca. 5 mMol) $Na[Co(CO)_3P(C_6H_5)_3] \cdot C_4H_8O$ werden in möglichst wenig THF gelöst und bei -80° mit einer Lösung von 890 mg (5 mMol) *N-Bromsuccinimid* in THF versetzt. Beim Erwärmen tritt Reaktion unter

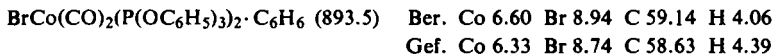
¹³⁾ Im folgenden sind χ_g in $cm^3 g^{-1}$ und χ_{Mol} in $cm^3 Mol^{-1}$ angegeben; die angeführten Fehlergrenzen beziehen sich lediglich auf den eigentlichen Meßfehler.

Braunfärbung und Gasentwicklung ein. Nach einiger Zeit wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der kristalline Rückstand mit Äthanol und Äther gewaschen. Durch Umkristallisieren aus THF/Wasser und Benzol/Petroläther erhält man braune, klar durchsichtige Kristalle. Sie sind in Benzol, Chloroform und THF gut löslich und in fester Form ziemlich luftbeständig. Die lichtempfindliche Verbindung kristallisiert mit Benzol, das sich bei Raumtemperatur auch i. Hochvak. nicht entfernen läßt.

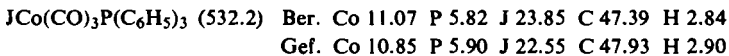


Wie die Versuche mit den besonders sorgfältig gereinigten Substanzen ergaben, sind die früheren analytischen Angaben, denen zufolge die vorliegende Verbindung als $\text{BrCo}(\text{CO})_3 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ formuliert wurde³⁾, entsprechend zu revidieren.

Bromo-bis(triphenylphosphin)-dicarbonylkobalt(I): Zu einer THF-Lösung von 2.48 g (4 mMol) $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3] \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ und 1.22 g (3.94 mMol) *Tripheylphosphit* gibt man bei -80° 1.15 g (ca. 4 mMol) *Phosphoroxymid* und läßt unter langsamem Erwärmen reagieren. Bei Raumtemperatur wird das THF i. Vak. abgezogen und der Rückstand in 20 ccm Aceton aufgenommen. Nach wenigen Minuten kristallisiert das Reaktionsprodukt aus. Man wäscht mit Äthanol und wenig Äther und reinigt durch Kristallisation aus Benzol/Petroläther; die gelben Kristalle enthalten Benzol.

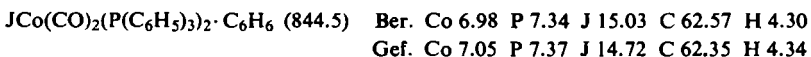


Jodo-triphenylphosphin-tricarbonylkobalt(I): Eine Lösung von 1.25 g (ca. 2.5 mMol) $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ in 25 ccm THF wird mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Hierzu kondensiert man i. Vak. einen kleinen Überschuß von *Trifluorjodmethan*. Unmittelbar nach dem Auftauen beginnt die Reaktion und die Lösung färbt sich tief braunviolett. Man läßt bis etwa -10° erwärmen und zieht das THF i. Hochvak. ab. Beim Umkristallisieren aus Chloroform/Petroläther arbeitet man bei möglichst niedriger Temperatur, da die Verbindung in Lösung bereits bei 20° merklich zersetzt wird. Man erhält stark glänzende, schwarzbraune Kristalle, die bei raschem Erhitzen bei ca. 185° (Zers.) schmelzen. Die Verbindung ist licht- und luftempfindlich; sie löst sich sehr gut in THF, Benzol und Chloroform.



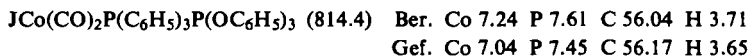
Auf Grund früherer Analysenergebnisse³⁾ wurde diese Verbindung mit 2 Moll. Kristallbenzol formuliert. Inzwischen wiederholte Untersuchungen ergaben jedoch, daß nach damaliger Beschreibung erhaltene Produkte in hohem Maße durch die *Disubstitutions-Verbindung* $\text{JCo}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ verunreinigt sind, wie auch aus den angegebenen IR-Absorptionsfrequenzen eindeutig hervorgeht.

Jodo-bis(triphenylphosphin)-dicarbonylkobalt(I): Man löst 450 mg (ca. 0.84 mMol) *Jodo-triphenylphosphin-tricarbonylkobalt(I)* in wenig kaltem Benzol und läßt eine Benzollösung von 250 mg (ca. 0.95 mMol) *Tripheylphosphin* zutropfen. Unter Gasentwicklung setzt sofort die CO-Substitution ein und die Farbe der Lösung hellt sich etwas auf. Nach Zugabe von Petroläther erhält man kastanienbraune, lichtempfindliche Kristalle, die an der Luft relativ beständig sind. Die Verbindung kristallisiert mit 1 Mol. Benzol; sie ist thermisch sehr stabil und zersetzt sich erst oberhalb von 170° .



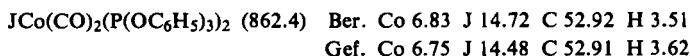
Jodo-triphenylphosphin-triphenylphosphit-dicarbonylkobalt(I) wird, wie die vorhergehende Verbindung, durch Substitution von *Jodo-triphenylphosphin-tricarbonylkobalt(I)* mit *Tri-*

phenylphosphit dargestellt. Die in braunen Kristallen anfallende, lichtempfindliche Substanz ist bis etwa 135° beständig.



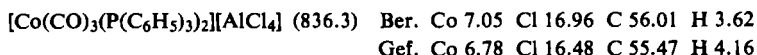
Jodo-triphenylphosphit-tricarbonylkobalt(I) wurde beim Auftauen und Erwärmen einer eingefrorenen THF-Lösung von 355 mg (0.57 mMol) $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3] \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, zu der man einen kleinen Überschuß von CF_3J kondensiert hatte, erhalten. Die nach dem Abziehen des THF bei -20° i. Hochvak. zurückbleibende dunkelbraune Substanz konnte wegen ihrer großen Temperaturempfindlichkeit nicht durch Umkristallisieren gereinigt werden und wurde in erster Linie IR-spektroskopisch untersucht.

Jodo-bis(triphenylphosphit)-dicarbonylkobalt(I): Eine THF-Lösung von 2.30 g (3.7 mMol) $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3] \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ und 1.18 g (3.8 mMol) *Triphenylphosphit* wird mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Hierzu kondensiert man einen kleinen Überschuß von Trifluorjodmethan. Nach dem Auftauen färbt sich die Lösung beim Erwärmen tiefbraun und es setzt lebhafte Gasentwicklung ein. Das THF wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand mehrmals aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Man erhält lichtempfindliche dunkelbraune Kristalle, die gegenüber Luftsauerstoff nahezu indifferent sind. Die Verbindung zersetzt sich oberhalb von etwa 100°. Sie löst sich gut in Benzol, THF und Chloroform; in Alkohol und Petroläther ist sie unlöslich.

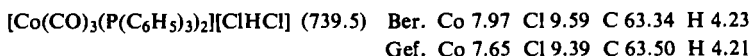


III. Darstellung heterogener kationischer Kohlenoxidkomplexe von Kobalt(I)

Bis(triphenylphosphin)-tricarbonylkobalt(I)-tetrachloroaluminat: Man überschichtet ein Gemenge aus 1.35 g (2 mMol) $\text{ClCo}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ und 0.90 g (ca. 6.75 mMol) sublimiertem AlCl_3 mit 30 ccm Benzol und leitet in die entstehende braune Lösung unter Kühlung 5 Min. lang trockenes Kohlenoxid ein. Die Farbe hellt sich auf und aus der nunmehr gelben Lösung scheidet sich ein braungelbes Öl ab, das nach Abdekantieren des Benzols beim Digerieren mit Äther kristallisiert. Nach Umkristallisieren aus THF/Äther erhält man die Verbindung analysenrein in Form nahezu farbloser Blättchen (Zers. ca. 115°).



Bis(triphenylphosphin)-tricarbonylkobalt(I)-hydrogendichlorid: In eine auf -20° gekühlte Lösung von 1.00 g (ca. 1.2 mMol) $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ in THF wird einige Minuten sorgfältig getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Die rotbraune Lösung entfärbt sich und es bildet sich ein kristalliner Niederschlag. Man filtriert und kristallisiert aus THF/Äther um. Aus den schwach gelben Kristallen läßt sich bei Raumtemperatur auch bei längerem Trocknen i. Hochvak. kein HCl abspalten. Die Verbindung zersetzt sich bei ca. 120°; sie ist sehr gut löslich in polaren Medien wie THF oder Aceton.



Die Darstellung von *Bis(triphenylphosphit)-tricarbonylkobalt(I)-tetrachloroaluminat* wurde durch CO-Druckreaktion versucht. 350 mg (0.46 mMol) $\text{ClCo}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3)_2$ wurden mit 300 mg (2.25 mMol) AlCl_3 in 2 ccm Benzol suspendiert und bei Raumtemperatur 20 Stdn. mit CO (300 at Anfangsdruck) umgesetzt. Das Reaktionsprodukt konnte nach Abziehen des Benzols und gründlichem Waschen mit Äther, sowie beim mehrmaligen Umfällen aus THF/

Äther nicht kristallin und analysenrein erhalten werden; der kationische Kohlenoxidkomplex wurde nur IR-spektroskopisch nachgewiesen.

Bis(triphenylphosphin)-tricarbonylkobalt(I)-hexacarbonylvanadat(-I): Die Lösungen von 783 mg (1.06 mMol) $[Co(CO)_3(P(C_6H_5)_3)_2][ClHCl]$ und 289 mg (1.12 mMol) $K[V(CO)_6]$ in Aceton werden vereinigt. Unter Abscheidung von KCl tritt Farbvertiefung (dunkelgelb) ein. Nach Fällen mit Wasser und Trocknen i. Hochvak. wird aus Aceton/Äther umkristallisiert. Man erhält grün schimmernde Kristallblättchen (Zers. 110°).

$[Co(CO)_3(P(C_6H_5)_3)_2][V(CO)_6]$ (886.5) Ber. Co 6.65 V 5.75 C 60.96 H 3.41
Gef. Co 6.49 V 5.71 C 60.59 H 3.46

Bis(triphenylphosphin)-tricarbonylkobalt(I)-tricarbonylnitrosylferrat(-I): Beim Vereinigen der Lösungen von 510 mg (0.69 mMol) $[Co(CO)_3(P(C_6H_5)_3)_2][ClHCl]$ und 145 mg (ca. 0.75 mMol) $Na[Fe(CO)_3NO]$ in Aceton tritt intensive Gelbfärbung ein und NaCl wird abgeschieden. Man fällt mit N_2 -gesätt. Wasser und kristallisiert aus THF/Äther um. Die Verbindung kristallisiert in glänzenden, goldgelben Blättchen, die sich oberhalb von 90° zersetzen.

$[Co(CO)_3(P(C_6H_5)_3)_2][Fe(CO)_3NO]$ (837.4) Ber. Fe 6.67 N 1.67 C 60.24 H 3.61
Gef. Fe 6.58 N 1.94 C 60.59 H 3.60

[64/65]