

Helmut Behrens und Hachiro Wakamatsu

Zur Kenntnis der Chemie der Metallcarbonyle und der Cyanokomplexe in flüssigem Ammoniak, XVI¹⁾

Die Reaktion der Kobaltcarbonyle mit flüssigem Ammoniak²⁾

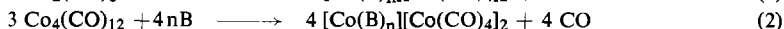
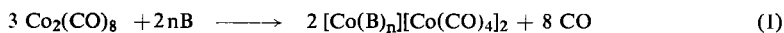
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg und dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 19. März 1966)

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ disproportionieren in flüssigem NH_3 zu $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}^{\text{I}}(\text{CO})_4]_2$. Das bei den Reaktionen eliminierte CO wird teils gasförmig freigesetzt, teils reduziert es noch vorhandenes Carbonyl zu Tetracarbonylkobaltat(-I), $\text{NH}_4[\text{Co}^{\text{I}}(\text{CO})_4]$, unter gleichzeitiger Bildung von $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ werden in flüssigem NH_3 bei Raumtemperatur zu $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ bzw. $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ reduziert³⁾, wobei eine CO-Molekel zu Harnstoff oxydiert wird. Im Gegensatz hierzu disproportioniert $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ zunächst in $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$, das sich sekundär mit dem eliminierten CO zu $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ umsetzt. Letzteres reagiert dann mit CO und NH_3 zu $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

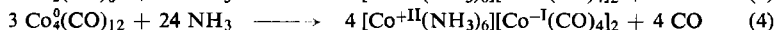
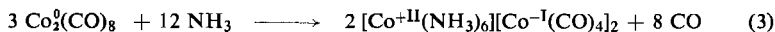
Nach Hieber und Mitarbb.⁴⁾ setzen sich die beiden Carbonyle des Kobalts mit N- und O-Basen unter Valenzdisproportionierung des Metalls und Abgabe von CO nach den Gleichungen (1) und (2) um:



(B = N- bzw. O-Basen; i. allg. $n = 6$)

So konnte bei der Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak⁵⁾ die quantitative Bildung von orangefarbenem $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ nachgewiesen werden. Die gleiche Verbindung entsteht mit gasförmigem NH_3 ⁶⁾. Versuche über das Verhalten von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ gegenüber wäßrigem und gasförmigem NH_3 liegen bisher nicht vor.

Nach Behrens und Weber⁷⁾ spielen sich bei den Reaktionen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ mit flüssigem NH_3 unterhalb von dessen Siedepunkt zwar ebenfalls Valenzdisproportionierungen ab (3), (4),



1) XV. Mittell.: H. Behrens, E. Lindner und J. Rosenfelder, Chem. Ber. 99, 2745 (1966), vorstehend.

2) Über Teilergebnisse dieser Arbeit wurde bereits anlässlich der „Seventh International Conference on Coordination Chemistry“, Stockholm und Uppsala, Juni 1962, berichtet.

3) H. Behrens und H. Wakamatsu, Z. anorg. allg. Chem. 320, 30 (1963).

4) W. Hieber, W. Beck und G. Braun, Angew. Chem. 72, 795 (1960) und die dort zitierte Literatur.

5) W. Hieber, J. Sedlmeier und W. Abeck, Chem. Ber. 86, 700 (1953).

6) W. Hieber und H. Schulten, Z. anorg. allg. Chem. 232, 17 (1937).

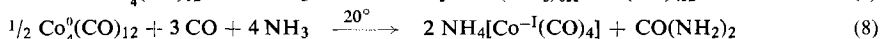
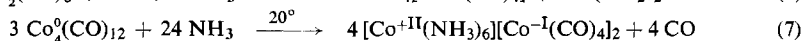
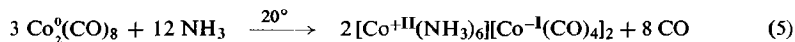
7) H. Behrens und R. Weber, Z. anorg. allg. Chem. 281, 190 (1955).

jedoch werden die zu erwartenden CO-Volumina von 2.67 Mol CO/Mol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bzw. 1.33 Mol CO/Mol $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ nicht gefunden (nur ca. 10 bzw. 0% CO konnten abgepumpt werden). Hieraus wurde seinerzeit geschlossen, daß das nicht gasförmig auftretende CO mit dem flüssigen NH_3 zu Formamid reagiert. Gleichzeitig ließen sich beim Erwärmen der erhaltenen Reaktionsprodukte auf 60° erhebliche Mengen $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$ absublimieren. Da Säureamide im Ammonosystem säureanalog fungieren, schien die Bildung von $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$ eine Stütze dafür zu sein, daß tatsächlich Formamid bei der Reaktion des eliminierten CO mit flüssigem NH_3 entsteht.

Auf Grund der bei den Umsetzungen der Eisencarbonyle mit flüssigem NH_3 gefundenen Tatsachen erscheint es notwendig, die Reaktionen der beiden Kobaltcarbonyle mit flüssigem NH_3 bei Raumtemperatur erneut unter dem Gesichtspunkt zu untersuchen, wie weit die Bildung von nachgewiesenem $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$ an die gleichzeitige Bildung von Harnstoff gekoppelt ist. Tatsächlich ist es möglich, bei den Umsetzungen beider Carbonyle mit flüssigem NH_3 Harnstoff in den Reaktionsprodukten nachzuweisen, der sich mit Xanthidrol leicht als Dixanthylharnstoff abtrennen läßt³⁾. Allerdings spielt im Falle des CO-ärmeren $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ die Bildung von $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$ und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, wie aus der folgenden Übersicht hervorgeht, nur eine untergeordnete Rolle.

Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ mit flüssigem Ammoniak

Quantitative Versuche ergaben, daß etwa 52% des eingesetzten $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ im Sinne von Gl. (5), die restlichen 48% nach Gl. (6) umgesetzt werden.



Beim CO-ärmeren $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ disproportionieren etwa 94% des eingesetzten Carbonyls nach Gl. (7), während nur ca. 6% zu $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$ reduziert werden (Gl. (8)).

Analytisch konnte festgestellt werden, daß sich die nach Gl. (6) gebildeten Mengen $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$ und Harnstoff tatsächlich wie 2 : 1 verhalten. Bei Umsetzung beider Carbonyle wird auch noch gasförmiges CO gefunden. Allerdings zeigt die Gesamt-CO-Bilanz unter Einbeziehung der jeweils gebildeten Mengen Harnstoff in beiden Fällen ein Defizit, was wohl nur durch eine Carbonylierung von NH_3 zu Formamid zu erklären ist. Dies würde auch mit Versuchen von Sternberg und Mitarbb.⁸⁾ an $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Dimethylamin übereinstimmen. Das Carbonyl disproportioniert hierbei in gewohnter Weise, wobei das zu erwartende CO zu ca. 90% in $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ und ca. 10% in $\text{CO}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ übergeführt wird. Für die Bildung von Harnstoffderivaten konnten die genannten Autoren allerdings keine eindeutige Erklärung geben; doch dürfte die Bildung des Tetramethylharnstoffs grundsätzlich in der gleichen Weise erfolgen wie die des Harnstoffs bei der Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit flüssigem NH_3 .

⁸⁾ H. W. Sternberg, I. Wender, R. A. Friedel und M. Orchin, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3148 (1953).

Im übrigen ist — wie früher bei den Reaktionen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit flüssigem NH_3 beschrieben — auch die Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit flüssigem NH_3 in jeder Hinsicht mit der „Basenreaktion“ von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ im wäßrig-alkalischen System vergleichbar. Bei dieser konnten bekanntlich *Hieber* und Mitarbb.⁵⁾ nachweisen, daß primär eine Disproportionierung in $\text{Co}^{2\oplus}$ und $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ erfolgt, wobei das hierbei freiwerdende CO quantitativ zur weiteren Reduktion von noch vorhandenem $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zu $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ unter gleichzeitiger Bildung von $\text{CO}_3^{2\ominus}$ verbraucht wird.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, sind wir für die wertvolle Unterstützung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet. Ebenso danken wir der Firma *Ajinomoto Co. Inc.*, Japan, für den H. W. gewährten längeren Studienaufenthalt an der T. H. München.

Beschreibung der Versuche

Die Umsetzungen der beiden Kobaltcarbonyle $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ in flüssigem NH_3 werden in Einschlußrohren nach der bereits beschriebenen Arbeitsmethodik durchgeführt³⁾.

Harnstoff wurde mit einer 10-proz. methanolischen Xanthidrolösung als Dixanthylharnstoff bestimmt, der direkt ausgewogen und durch N_2 -Analyse (ber. 6.66% N) kontrolliert wurde.

Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit flüss. NH_3 : Zur Ermittlung der gebildeten Anteile von $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$ und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ werden 697.8 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (2.04 mMol) 40 Stdn. mit 12 ccm flüss. NH_3 bei 20° umgesetzt. Die erhaltenen Reaktionsprodukte werden nach Abdampfen von NH_3 auf 50° i. Hochvak. erwärmt, wobei das gebildete $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$ quantitativ in eine vorgelegte Falle übersublimiert^{*)}. Dieses wird mit alkalischem *Wasserstoffperoxid* zersetzt und anschließend *Kobalt* mit α -Nitroso- β -naphthol bestimmt. Gef. 1.88 mMol $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (nach Gl. (6) 46% des eingesetzten $\text{Co}_2(\text{CO})_8$). Der Sublimationsrückstand wird nach Zugabe von Essigsäure an der Luft oxydiert; im Filtrat wird $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ als Dixanthylharnstoff quantitativ bestimmt. Gef. 0.98 mMol $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Somit verhalten sich $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ wie 1.92 : 1 (ber. 2 : 1).

Ergebnis der Gasanalyse⁹⁾: Gef. 0.97 mMol CO, entspr. 0.48 Mol/Mol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Zur Charakterisierung von gebildetem $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ werden 735.1 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (2.15 mMol) mit flüss. NH_3 bei 20° 40 Stdn. umgesetzt. Der erhaltene Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und das kationische Kobalt mit Na_2S als CoS ausgefällt (0.753 mg-Ion $\text{Co}^{2\oplus}$). Aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ und $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$ werden mit $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ 3.55 mg-Ion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ als $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ gefunden.

Die Harnstoffanalyse mit Xanthidrol ergibt 1.04 mMol $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, was 2.08 mMol $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$ entspricht. Somit entsprechen dem Anteil an $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ 3.55 -- 2.08 = 1.47 mg-Ion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$. Es verhalten sich daher $\text{Co}^{2\oplus}$: $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ wie 1 : 1.95 (ber. 1 : 2).

Von dem eingesetzten $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ haben somit ca. 52% zu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ reagiert.

Ergebnis der Gasanalyse⁹⁾: Gef. 1.05 mMol CO, entspr. 0.489 Mol/Mol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

*) $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$ ist in flüss. NH_3 ausgezeichnet löslich und in diesem Medium im Gegensatz zu $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ bis 120° stabil.

9) Das freigesetzte CO wird nach Ausfrieren des flüss. NH_3 abgepumpt und durch Absorption mit einer ammoniakal. CuCl-Lösung bestimmt.

Umsetzung von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ mit flüss. NH_3 : 668.5 mg $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ (1.17 mMol) werden bei 20° 40 Stdn. mit flüss. NH_3 umgesetzt, das kationische Kobalt, wie beschrieben, mit Na_2S , das gesamte $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ (aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ und $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$) als $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ ausgefällt und der gebildete Harnstoff in der üblichen Weise bestimmt.

Gef. 1.50 mg-Ion $\text{Co}^{2\oplus}$; 3.16 mg-Ion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$; 0.06 mMol $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. $\text{Co}^{2\oplus} : [\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus = 1 : 2.02$ (ber. 1 : 2).

Von dem eingesetzten $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ werden 94 % zu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ umgesetzt.

Ergebnis der Gasanalyse⁹⁾: 0.56 mMol CO , entspr. 0.48 Mol/Mol $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

[118/66]