

## ZUR KENNTNIS DER CHEMIE DER METALLCARBONYLE UND DER CYANO-KOMPLEXE IN FLÜSSIGEM AMMONIAK

### XXIX\*. ÜBER NEUE CARBAMOYL-CARBONYL-KOMPLEXE DES KOBALTS

HERBERT KROHBERGER, HELMUT BEHRENS und JOCHEN ELLERMANN

*Institut für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg (Deutschland)*

(Eingegangen den 17. Mai 1972)

#### SUMMARY

The reaction between the cationic complex  $[\text{Co}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$  and  $\text{NHMe}_2$  ( $\text{Me} = \text{CH}_3$ ) leads to the very stable compound *N,N*-dimethylcarbamoyl-triphenylphosphinetricarbonylcobalt(I),  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{CONMe}_2)$ . If liquid  $\text{NH}_3$  is used the products  $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$ ,  $\text{NH}_4\text{NCO}$  and  $\text{NH}_4\text{Cl}$  are formed. The carbamoyl compound  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$  is discussed as a possible intermediate, but could not be isolated even at low temperatures. The non-ionic  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{I}$ , however, reacts with liquid  $\text{NH}_3$  to form the moderately stable complex  $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$ .

The properties of the new compounds are described and their structures are discussed on the basis of IR-spectral data.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzung des Kationkomplexes  $[\text{Co}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$  mit  $\text{NHMe}_2$  ( $\text{Me} = \text{CH}_3$ ) führt zu dem sehr beständigen *N,N*-dimethyl-carbamoyl-triphenylphosphin-tricarbonyl-kobalt(I),  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{CONMe}_2)$ . Mit flüssigem  $\text{NH}_3$  setzt sich  $[\text{Co}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$  zu  $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$ ,  $\text{NH}_4\text{NCO}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  um. Die als Zwischenstufe zu diskutierende Carbamoylverbindung  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$  konnte auch bei tiefen Temperaturen nicht isoliert werden. Dagegen reagiert das nichtionische  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{I}$  mit flüss.  $\text{NH}_3$  unter Bildung des allerdings nur mässig stabilen  $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$ .

Die Eigenschaften der neuen Verbindungen werden beschrieben und ihre Strukturen an Hand der IR-Spektren diskutiert.

---

#### EINLEITUNG

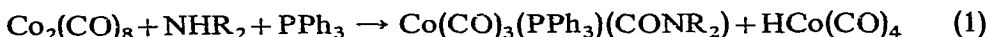
In letzter Zeit wurde von mehreren Arbeitskreisen über Darstellung und Eigen-

\* Für XXVIII. Mitteilung siehe Ref. 4.

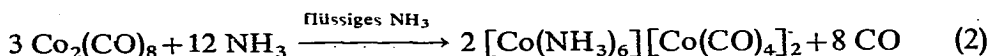
schaften von Metall-carbamoyl-Komplexen mit den Liganden (CONH<sub>2</sub>), (CONHR) und (CONR<sub>2</sub>) berichtet. Solche Verbindungen bilden sich ohne Freisetzung von CO durch Reaktion von kationischen Carbonylkomplexen ([M(CO)<sub>5</sub>(NH<sub>2</sub>R)]<sup>+</sup> (Ref. 1, 2), M=Mn, Re; [π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>M(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (Ref. 3–5), M=Fe, Ru) oder von kovalenten Halogenometallcarbonylen (π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>Cl<sup>6</sup>, M(CO)<sub>5</sub>Br<sup>1,2,7,8</sup>, M=Mn, Re) mit flüssigem NH<sub>3</sub> bzw. primären und sekundären Aminen.

Während die Darstellung von Carbamoyl-carbonyl-kobalt-Komplexen aus kationischen bzw. kovalenten Carbonyl-kobalt(I)-Verbindungen bisher nicht beschrieben wurde, haben Sternberg und Wender<sup>9,10</sup> bereits 1953 bei der Umsetzung von Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> mit NHMe<sub>2</sub> auf die Bildung von Co(CO)<sub>4</sub>(CONMe<sub>2</sub>) hingewiesen, das allerdings nicht isoliert werden konnte.

Palágyi und Marko<sup>11</sup> erhielten bei der Reaktion von Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> mit Piperidin bzw. Di-n-propylamin in Hexan bei Gegenwart von PPh<sub>3</sub> (Ph=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) im Sinne einer Disproportionierungsreaktion erstmalig Verbindungen des Typs Co(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)-(CONR<sub>2</sub>):



Diese Reaktion ist zur Darstellung von Co(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)(CONH<sub>2</sub>) jedoch nicht geeignet, da Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> bekanntlich mit flüssigem NH<sub>3</sub> schon bei tiefer Temperatur<sup>12</sup> sehr schnell gemäss,

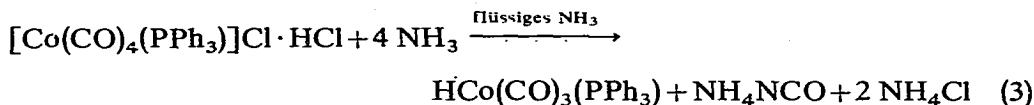


disproportioniert und ausserdem PPh<sub>3</sub> in flüssigem NH<sub>3</sub> unterhalb –33° schwerlöslich ist.

In dieser Arbeit soll nun das Verhalten des ionogenen [Co(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)]Cl·HCl und des kovalenten Co(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)J im Ammonosystem untersucht werden.

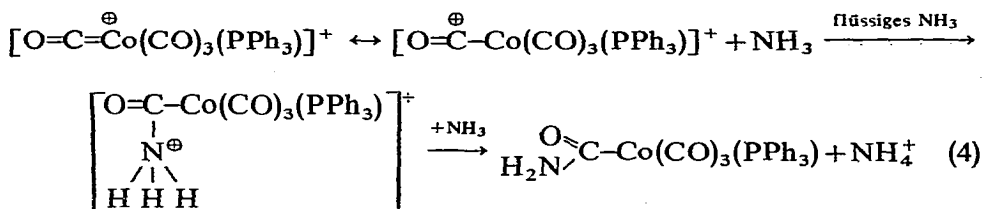
#### I. REAKTIONEN VON [Co(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)]Cl·HCl MIT FLÜSSIGEM NH<sub>3</sub> UND NHMe<sub>2</sub>

(a) Setzt man [Co(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)]Cl·HCl mit flüssigem NH<sub>3</sub> bei –50° um, so bildet sich gemäss,



ein Gemisch von HCo(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>), NH<sub>4</sub>NCO und NH<sub>4</sub>Cl. Während die Isolierung und Identifizierung des HCo(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>) nach dem Lösen in Äther als Hg[Co(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)]<sub>2</sub><sup>14</sup> erfolgt, können die beiden Ammoniumsalze durch fraktionierte Sublimation getrennt werden.

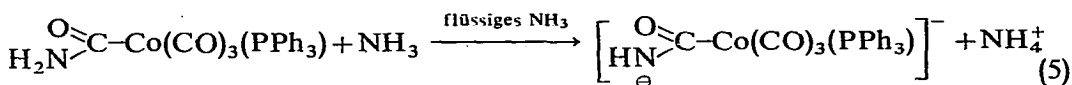
Nachdem sich, wie unter I(b) noch gezeigt wird, [Co(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)]Cl·HCl mit NHMe<sub>2</sub> zum Carbamoylkomplex Co(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)(CONMe<sub>2</sub>) umsetzt, ist anzunehmen, dass auch bei der Reaktion im Ammonosystem primär die Bildung eines Carbamoylkomplexes mit der (CONH<sub>2</sub>)-Gruppe unter gleichzeitiger Abspaltung eines Protons gemäss,



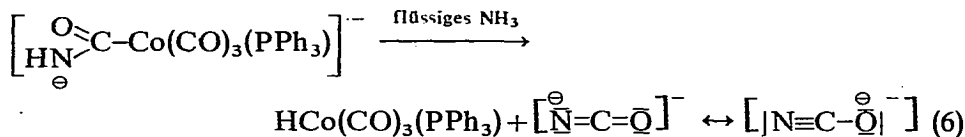
erfolgt.

Wie von uns in einer anderen Arbeit nachgewiesen werden konnte<sup>4</sup>, lässt sich in Carbamoyl-carbonyl-Komplexen die (CONH<sub>2</sub>)-Gruppe in Analogie zum Hofmann'schen Säureamidabbau leicht zur (NCO)-Gruppe oxydieren.

Es erscheint daher einleuchtend, dass unter dem Einfluss der Base NH<sub>3</sub> im Ammonosystem aus der (CONH<sub>2</sub>)-Gruppe ein Proton eliminiert wird,

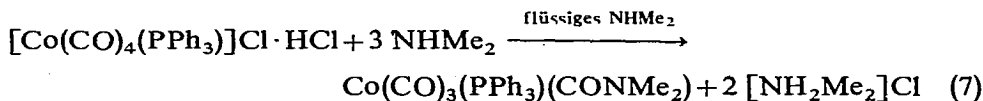


und im zweiten Reaktionsschritt, vermutlich unter Wanderung eines Hydridions, die Reduktion des nicht isolierbaren Anion-Komplexes  $\left[ \text{HN}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3) \right]^-$  zu HCo(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>) unter gleichzeitiger Oxydation der (CONH)<sup>-</sup>-Gruppe zu dem resonanzstabilisierten Cyanation erfolgt:



Unter diesen Gesichtspunkten sollen unsere früheren Untersuchungen an Carbamoyl-carbonyl-Komplexen des Mangans<sup>7</sup> und des Rheniums<sup>8</sup> mit der (CO-NH<sub>2</sub>)-Gruppe nochmals überprüft werden.

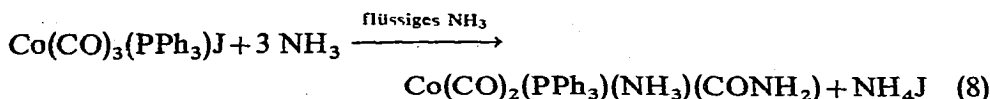
(b) Wie bereits erwähnt, setzt sich [Co(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)]Cl·HCl mit flüssigem NHMe<sub>2</sub> zu gelben, benzol- und ätherlöslichen *N,N*-dimethyl-carbamoyl-triphenylphosphin-tricarbonyl-kobalt(I), Co(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)(CONMe<sub>2</sub>), um:



Bei dieser Reaktion ist die Isolierung des Carbamoylkomplexes verständlich, da durch die beiden Me-Reste am N-Atom ein weiterer Abbau der Carbamoylgruppe nicht möglich ist.

## II. REAKTION VON Co(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> MIT FLÜSSIGEM NH<sub>3</sub>

Im Gegensatz zu [Co(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)]Cl·HCl reagiert Co(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit flüssigem NH<sub>3</sub> bei -35° unter Bildung des hellgelben Carbamoyl-triphenylphosphin-ammin-dicarbonyl-kobalt(I):



Obwohl die Analysenwerte zufriedenstellend sind, kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden, dass in geringem Umfang Zersetzungsprodukte (IR-spektroskopisch nachweisbar) entstehen. Bei höherer Temperatur und vor allem in Lösungsmitteln, wie Benzol, Äther oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , tritt nämlich sehr schnell Reduktion zu  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]_2$  ein, während gleichzeitig unter Oxydation der  $(\text{CONH}_2)$ -Gruppe zur  $(\text{NCO})$ -Gruppe ( $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$  bei *ca.*  $2210 \text{ cm}^{-1}$ ) nicht isolierbare Isocyanatokomplexe gebildet werden.

#### DISKUSSION DER IR-SPEKTREN

Für  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]_2$  sind entsprechend seiner  $D_{3d}$ -Symmetrie im IR-Spektrum 2 charakteristische  $(\text{CO})$ -Valenzschwingungen ( $A_{2u} + E_u$ ) bei 1990 und  $1936 \text{ cm}^{-1}$  zu erwarten<sup>16,17</sup>. Diese Erwartungen werden innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut erfüllt (Tabelle 1).

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) DER REAKTIONSPRODUKTE (FEST IN KBr) AUS DER UMSETZUNG (3)

| Zuordnung                     | $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]_2$  |                | Zuordnung                       | $\text{NH}_4\text{NCO}$  |
|-------------------------------|--|----------------|---------------------------------|--|
|                               | <i>diese Arbeit</i>  | <i>Ref. 16</i> |                                 |  |
| $\nu(\text{CO})$ ( $A_{2u}$ ) | 1992 m-st  | 1990           | $\nu(\text{NH}_4)$ ( $F_2$ )    | $\left\{ \begin{array}{l} 3150 \text{ sst} \\ 3050 \text{ sst} \\ 2860 \text{ st} \end{array} \right.$ |
| ( $E_u$ )                     | $\left\{ \begin{array}{l} 1953 \text{ st Sch} \\ 1938 \text{ sst} \\ 1910 \text{ s Sch} \end{array} \right.$ | 1936           |                                 |  |
|                               |  |                | $\delta(\text{NH}_4)$ ( $F_2$ ) |  |
|                               |  |                | $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$   | 2175 st  |
|                               |  |                | $\nu_s(\text{NCO})$             | 1330 m   |

Die Schultern der  $E_u$ -Bande lassen sich nicht zweifelsfrei erklären<sup>16</sup>. Da es sich um ein Festkörperspektrum handelt ( $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]_2$  ist in den gebräuchlichsten org. Lösungsmitteln unlöslich), erscheint eine Aufspaltung der entarteten Schwingung (starke Schulter bei  $1953 \text{ cm}^{-1}$ ) infolge Symmetrierniedrigung denkbar. Die schwache Schulter bei  $1910 \text{ cm}^{-1}$  entspricht möglicherweise der eigentlich IR-verbotenen  $\nu(\text{CO})$  der Rasse ( $E_g$ ).

$\text{NH}_4\text{NCO}$  zeigt neben den pseudo-asymmetrischen und -symmetrischen Valenzschwingungen der  $(\text{NCO})$ -Gruppe die erwarteten Banden im Bereich<sup>18</sup> der  $(\text{NH}_4)$ -Valenz- und -Deformationsschwingungen (Tabelle 1). Bemerkenswert erscheint die Tatsache, dass die Entartung der  $(F_2)$ -Banden scheinbar aufgehoben ist. Zwischen  $2 \times \delta(\text{NH}_4)$  und  $\nu(\text{NH}_4)$  besteht möglicherweise Fermiresonanz.

Die charakteristischen Absorptionen der Carbamoylkomplexe sind mit ihren Zuordnungen in Tabelle 2 zusammengestellt. Lediglich die lagekonstanten Schwin-

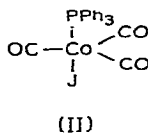
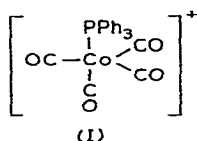
TABELLE 2

CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN DER CARBAMOYL-CARBONYL-KOMPLEXE  
(in cm<sup>-1</sup>)

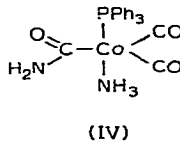
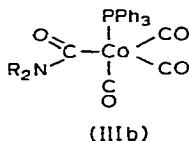
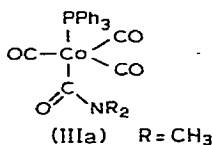
| Zuordnung   | Co(CO) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> )(CONMe <sub>2</sub> ) |  | Co(CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )(NH <sub>3</sub> )(CONH <sub>2</sub> ) |                                 |
|---|--|--|---|---------------------------------|
|   | KBr/Nujol  | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                  | KBr/Nujol   | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |
| v(NH)   |  |  | 3490 s-m<br>3370 s<br>3272 s-m<br>3160 s                                      |                                 |
| v(CH <sub>3</sub> )                                       | { 2975 Sch<br>2941 s-m<br>2900 Sch                           |  |   |                                 |
| v(CO)   | { 2056 m-st<br>1993 st<br>1948 sst                           | 2050 s- m (A')<br>1989 st (A')<br>1959 sst (A'') | 1959 st<br>1890 sst<br>1607 st  | 1970 m<br>1906 m                |
| δ <sub>as</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>           |  |  | 1587 Sch  |                                 |
| v(̂C=O) + v(̂C=N̂)  | { 1597 st<br>1584 m-st                                       | 1584 m-st<br>1554 m                              | 1576 m<br>1569 m-st   |                                 |
| + δ(NH <sub>2</sub> )                                     | { 1338 m<br>1316 s }   |  |   |                                 |
| δ <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )                        | { 1338 m<br>1316 s }   |  |   |                                 |
| δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )                         | 1242 s-m   |  |   |                                 |
| ρ(NH <sub>2</sub> )                                       |  |  | 1215 Sch  |                                 |
| δ <sub>s</sub> (NH <sub>3</sub> )                         |  |  | 1195 m(br)  |                                 |
| v <sub>1</sub> (P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )         | 1097 m   |  | 1093 m  |                                 |
| v(NC <sub>2</sub> ) + ρ(CH <sub>3</sub> )                 | { 1066 m<br>1045 m-st<br>876 m                               |  |   |                                 |
| ρ(NH <sub>3</sub> )                                       |  |  | 723 s-m   |                                 |
| v <sub>2</sub> (P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )         | 708 m  |  | 706 m   |                                 |
| δ, γ(Co-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O)                  | { 660 s-m<br>636 m   |  | 642 m (br)<br>625 s-m   |                                 |
| δ(CoCO)   | { 575 st<br>545 Sch  |  | 577 m-st<br>560 st<br>545 Sch   |                                 |
| γ(P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-Bereich               | { 532 sst<br>525 Sch<br>515 Sch                              |  | 529 sst<br>510 st<br>500 Sch  |                                 |
| v(CoC) A' + A''   | { 480 Sch<br>472 m-st  |  | 485 m<br>460 m  |                                 |
| v <sub>3</sub> (P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-Bereich | { 437 s<br>428 m<br>420 Sch                                  |  | 442 m<br>430 s-m<br>420 Sch   |                                 |
| v(Co-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O)                     | 381 m  |  | 376 s-m   |                                 |
| ρ(NC <sub>2</sub> )                                       | 360 s  |  |   |                                 |
| v(CoN)  |  |  | 329 m   |                                 |
| δ(NC <sub>2</sub> )                                       | 295 s  |  |   |                                 |

gungen der Phenylgruppen, die allgemein bekannt sind<sup>19-21</sup>, wurden weggelassen. Im Bereich unterhalb  $700\text{ cm}^{-1}$  wurden die Substanzen in Nujol suspendiert vermessen.

Für die Komplexe  $[\text{Co}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)]^+$  und  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{J}$ , die als Ausgangssubstanzen für die Darstellung der Carbamoylverbindungen dienen, konnte IR-spektroskopisch eindeutig bewiesen werden, dass sie eine trigonal-bipyramidale Struktur (Punktgruppe  $C_{3v}$ ) besitzen<sup>13,22,23</sup>, und dass sich die Substituenten  $\text{PPh}_3$  und J jeweils auf der dreizähligen Achse befinden (I und II).



Es ist daher anzunehmen, dass den Carbamoylkomplexen  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{CONMe}_2)$  und  $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$  ebenfalls die Struktur einer trigonalen Bipyramide zukommt. Unabhängig davon, ob der nukleophile Angriff des Amins in (I) am axialen CO ( $\rightarrow$ IIIa) oder am äquatorialen CO ( $\rightarrow$ IIIb) erfolgt, darf für  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{CONMe}_2)$  erwartet werden, dass  $\text{PPh}_3$  seine axiale Position beibehält. Für den Komplex  $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$  kann dies nicht ohne weiteres angenommen werden, da über den Substitutionsmechanismus des J in (II) durch  $\text{NH}_3$  nichts bekannt ist. Insgesamt ist lediglich eine Struktur mit *cis*-ständigen CO-Gruppen zu erwarten; (IV) stellt daher nur eine von mehreren Strukturmöglichkeiten dar.



Die IR-Spektren der  $\text{PPh}_3$ -substituierten Carbamoylkomplexe  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{CONMe}_2)$  und  $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$  zeigen im Bereich der CO-Valenzschwingungen 3 bzw. 2 charakteristische Absorptionen. Aus der Zahl der Absorptionen folgt, dass die beiden Verbindungen keine höhere Symmetrie als die der Punktgruppe  $C_s$  besitzen. Das Auftreten von 2 sehr starken, nahezu intensitätsgleichen  $\nu(\text{CO})$ -Banden beweist für  $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$  die *cis*-Stellung der CO-Gruppen. Die Lage der Absorptionen entspricht den Erwartungen für Verbindungen dieses Typs<sup>23</sup>.  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{CONMe}_2)$  sollte sowohl bei Vorliegen der Struktur (IIIa) als auch bei der von (IIIb) 3  $\nu(\text{CO})$ -Banden ( $2A' + A''$ ) zeigen. Ähnlich wie Acylgruppen<sup>24</sup> können auch Carbamoylgruppen bei spektroskopischen Betrachtungen nur schwer als Punktmassen eingesetzt werden. Es ist daher zu erwarten, dass durch den Carbamoylrest die ursprünglich dreizählige Symmetrie von (IIIa) (Pseudosymmetrie der Punktgruppe  $C_{3v}$ ;  $2\nu(\text{CO}) [A_1 + E]$ ) nach  $C_s$  erniedrigt wird und es zur Aufspaltung der E-Schwingung kommt ( $A_1 \rightarrow A'$ ,  $E \rightarrow A' + A''$ ). Die Intensitätsverhältnisse der  $\nu(\text{CO})$ -Banden (Lösungsspektrum, Tabelle 2) machen für  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{CONMe}_2)$  eine Struktur entsprechend (IIIa) wahrscheinlich. Während für (IIIb) im allgemeinen 3 annähernd gleich intensitätsstarke CO-Absorptionen zu erwarten sind, sollte bei (IIIa) die kurzwelligste CO-Bande bei  $2050\text{ cm}^{-1}$ , die einer

symmetrischen (CO)-Valenzschwingung zuzuordnen ist, und sich von der totalsymmetrischen  $A_1$ -Schwingung (Pseudosymmetrie  $C_{3v}$ ) ableitet<sup>23</sup>, relativ intensitäts-schwach sein. Lediglich bei der trigonal-bipyramidalen Struktur (IIIa) kann nämlich bei weitgehender Auslöschung der 3 in der Ebene liegenden (CO)-Dipole<sup>22</sup> eine wenig intensive "pseudototalsymmetrische"  $\nu(\text{CO})$ -Bande erwartet werden. Ähnliche Verhältnisse hinsichtlich Lage und Intensitäten der  $\nu(\text{CO})$ -Banden wurde auch bei den Carbamoylkomplexen  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{CONR}_2)$  ( $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$ ;  $\text{R}_2 = \text{C}_5\text{H}_{10}$ )<sup>11</sup> beobachtet, für die ebenfalls eine trigonal-bipyramidale Struktur entsprechend (IIIa) postuliert wird. Für die  $\text{Co}(\text{CO})_3$ - und  $\text{Co}(\text{CO})_2$ -Gruppen sind im Bereich<sup>23,25</sup> von  $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  gemäss der  $C_s$ -Symmetrie 3  $\nu(\text{CoC}) [2A' + A'']$  und 6  $\delta(\text{CoCO}) [3A' + 3A'']$  bzw. 2  $\nu(\text{CoC}) [A' + A'']$  und 4  $\delta(\text{CoCO}) [2A' + 2A'']$  zu erwarten. Lediglich ein Teil dieser Banden wird jedoch beobachtet. Es ist anzunehmen, dass die in diesem Bereich auftretenden, substituentenabhängigen Schwingungen  $\gamma(\text{P-C}_6\text{H}_5)$  [ $530\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ ] und  $\nu_3(\text{P-C}_6\text{H}_5)$  [ $445\text{--}420\text{ cm}^{-1}$ ] des  $\text{PPh}_3$ <sup>20,21</sup> teilweise  $\delta(\text{CoCO})$ - und  $\nu(\text{CoC})$ -Banden überdecken. Auf Grund der Intensitätsverhältnisse dürften mit Sicherheit eine oder mehrere  $\delta(\text{CoCO})$  unter der intensitätsstarken Bande bei  $530\text{ cm}^{-1}$  liegen. Desgleichen wird vermutet, dass bei  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{CONMe}_2)$  die zur  $\nu(\text{CO})$  bei  $2050\text{ cm}^{-1}$  korrespondierende schwache  $\nu(\text{CoC})$  unter der  $\nu_3(\text{P-C}_6\text{H}_5)$  bei  $430\text{ cm}^{-1}$  liegt. Zweifelsfrei als  $\delta(\text{CoCO})$ - und  $\nu(\text{CoC})$ -Banden anzuzurechnende Absorptionen sind in Tabelle 2 zugeordnet worden.

Neben den Schwingungen der  $\text{Co}(\text{CO})_n$ -Gruppen ( $n=2$  und  $3$ ) dienen zur Charakterisierung der Carbamoylkomplexe auch die Absorptionen der Carbamoylgruppe  $\text{Co}(\text{CONR}_2)$ . Sondert man die Schwingungen der  $\text{NR}_2$ -Gruppen ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ) an Hand von Literaturdaten<sup>4,26</sup> aus, so verbleiben die Gerüstschwingungen der  $(\text{Co}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{N} \end{array})$ -Gruppe. Auf Grund röntgenographischer Untersuchungen an anderen Carbamoylkomplexen<sup>27</sup> ist anzunehmen, dass die  $(\text{Co}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{N} \end{array})$ -Gruppe planar ist. Entsprechend einer lokalen  $C_s$ -Symmetrie sind für sie angenähert folgende Schwingungen<sup>28</sup> zu erwarten:  $\nu(\text{CO}) A'$ ,  $\nu(\text{CN}) A'$ ,  $\nu(\text{CoC}) A'$ ,  $\gamma(\text{Co}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{N} \end{array}) A''$ ,  $\delta(\text{Co}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{N} \end{array}) A'$ ,  $\delta(\text{Co}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{N} \end{array}) A'$ . Die gekoppelten (CO)- und (CN)-Valenzschwingungen werden den beiden Banden bei *ca.*  $1590$  und  $1580\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet. Als Gerüstdeformationsschwingungen können mit Sicherheit die Banden zwischen  $660$  und  $625\text{ cm}^{-1}$  angesprochen werden<sup>4</sup>. Die Zuordnung zu den jeweiligen Schwingungsformen ist allerdings nicht sicher. Die Bande bei  $380\text{ cm}^{-1}$  ordnen wir versuchsweise jeweils der  $\nu(\text{CoC})$  der Carbamoylgruppe zu. Die Absorptionen des koordinierten  $\text{NH}_3$  lassen sich für  $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$  an Hand von Literaturdaten<sup>29</sup> sehr leicht auffinden.

Zum IR-Spektrum von  $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$  ist zu vermerken, dass es anfänglich nur in geringem Umfang Absorptionen von Zersetzungsprodukten enthält. Sie lassen sich lediglich im  $5\ \mu$  Bereich feststellen und werden mit der Zeit intensitätsstärker. Im einzelnen handelt es sich vorwiegend um Absorptionen bei  $2218$ ,  $1970$ ,  $1950$  und  $1935\text{ cm}^{-1}$ . Die Bande bei  $2218\text{ cm}^{-1}$  ist einer  $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ -Valenzschwingung zuzuordnen und deutet auf die Bildung von  $(\text{Co}-\text{NCO})$ -Komplexen hin. Die 3 anderen Banden erscheinen als schwache Schultern der starken  $\nu(\text{CO})$  bei  $1959\text{ cm}^{-1}$  und werden  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]_2$  zugeschrieben. Zersetzt man

nämlich  $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$  durch Behandeln mit Benzol, so erhält man unter anderem  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]_2$ , das im IR-Spektrum eine sehr starke  $\nu(\text{CO})$  bei 1947 mit Schultern bei 1969 und  $1936\text{ cm}^{-1}$  zeigt. Die Übereinstimmung mit bekannten Literaturdaten ist ausgezeichnet<sup>16</sup>. In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen unterliegt  $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$  ebenfalls der Zersetzung. Das Auftreten und zeitliche Anwachsen einer Absorption bei  $1996\text{ cm}^{-1}$  zu einer intensiven Bande deutet auf die Bildung von *trans*- $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ <sup>22</sup> ( $C_{3v}$ :  $\nu(\text{CO})$  der Rasse E) hin.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Wegen der Durchführung der Versuche wird auf die früher beschriebene Experimentiertechnik in flüssigem  $\text{NH}_3$  verwiesen<sup>30</sup>.

#### (1) Reaktionen von $[\text{Co}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ mit flüssigem $\text{NH}_3$ und $\text{NHMe}_2$

(a) Auf ca. 1.5 mMol  $[\text{Co}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$  werden in einem mit Kühlmantel versehenem Schlenkrohr 20 ml flüssiges  $\text{NH}_3$  aufkondensiert und ausgefroren. Anschliessend wird das flüss.  $\text{NH}_3$  sofort im Vakuum bei  $-50^\circ$  abdestilliert, wobei die Temperatur unbedingt kryostatisch geregelt werden muss. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt wegen der grossen Zersetzlichkeit des  $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$  bei  $0^\circ$ , indem man mit Äther digeriert und durch Schütteln des Filtrats mit einer wässrigen Lösung von  $\text{HgCl}_2$   $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]_2$  auffällt, das IR-spektroskopisch identifiziert wird. Bei der Sublimation der in Äther unlöslichen Ammoniumsalze erhält man bei  $60^\circ$   $\text{NH}_4\text{NCO}$ , das sich teilweise in  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  umlagert, während  $\text{NH}_4\text{Cl}$  unter diesen Bedingungen nicht sublimiert.  $\text{NH}_4\text{NCO}$  wurde IR-spektroskopisch und durch Fällung des  $\text{NCO}^-$  als  $\text{AgNCO}$  nachgewiesen. Zur Charakterisierung des Harnstoffs diente die Fällung als Dixanthylharnstoff und sein IR-Spektrum<sup>31</sup>. Quantitative Untersuchungen haben ergeben, dass 1 Mol  $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$ /Mol  $\text{NH}_4\text{NCO}$  gebildet wird.

(b) Auf ca. 0.5–0.6 g (0.98–1.18 mMol)  $[\text{Co}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$  kondensiert man 15 ml  $\text{NHMe}_2$  auf und destilliert unter Rühren bei  $-30^\circ$  das überschüssige Amin im Vakuum sofort ab. Der Rückstand wird in Benzol gelöst, wobei  $[\text{NH}_2\text{Me}_2]\text{Cl}$  zurückbleibt. Nach dem Einengen des Filtrats fällt auf Zusatz von Petroläther  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{CONMe}_2)$  aus. Ausbeute ca. 80%. (Gef.: C, 60.62; H, 4.56; Co, 12.18; N, 2.66; P, 6.30;  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{CoNO}_3\text{P}$  ber.: C, 60.39; H, 4.43; Co, 12.35; N, 2.93; P, 6.49%; Mol.-Gew. (osmom. in  $\text{CHCl}_3$ ) gef.: 462; ber.: 477.35.)

#### (2) Reaktion von $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{J}$ mit flüssigem $\text{NH}_3$

$\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{J}$  erhält man am besten durch Modifizierung des von Heck<sup>15</sup> angegebenen Verfahrens, indem man  $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$  nach der von Hieber und Lindner<sup>14</sup> angegebenen Vorschrift darstellt und in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit der stöchiometrischen Menge  $\text{CHJ}_3$  umsetzt.

In einer Tauchfritte werden auf 0.839 g (1.58 mMol)  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{J}$  ca. 25 ml  $\text{NH}_3$  aufkondensiert, wobei Reaktionszeit (15 Min) und Reaktionstemperatur ( $-35^\circ$ ) genau eingehalten werden müssen. Nach dem Abfiltrieren des hellbraunen  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]_2$ , das IR-spektroskopisch identifiziert wird, zieht man aus dem hellgelben Filtrat, das  $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{NH}_3)(\text{CONH}_2)$  neben  $\text{NH}_4\text{J}$  enthält, das flüssige  $\text{NH}_3$  bei  $-50^\circ$  (kryostatische Regelung) im Vakuum ab. Das dann anfallende



Verbindungsgemisch wird schliesslich bei  $-78^{\circ}$  mit 5–7 ml flüssigem NH<sub>3</sub> gewaschen, in dem Co(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(NH<sub>3</sub>)(CONH<sub>2</sub>) bei dieser Temperatur schwerlöslich ist. Ausbeute ca. 45 % (Gef.: C, 57.04; H, 4.59; Co, 13.38; N, 6.37; P, 6.72; C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>Co-N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P ber.: C, 57.55; H, 4.60; Co, 13.44; N, 6.39; P, 7.07; Mol.-Gew., 438.31.)

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemie, sind wir für die grosszügige Unterstützung unserer Arbeiten zu grossem Dank verpflichtet.

#### LITERATUR

- 1 R. J. Angelici und D. L. Denton, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 3.
- 2 R. J. Angelici und A. E. Kruse, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 461.
- 3 L. Busetto und R. J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 391.
- 4 J. Ellermann, H. Behrens und H. Krohberger, *J. Organometal. Chem.*, 46 (1972) 119.
- 5 A. E. Kruse und R. J. Angelici, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 231.
- 6 H. Behrens und J. Langer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 7 H. Behrens, E. Lindner, D. Maertens, P. Wild und R. J. Lampe, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 367.
- 8 H. Behrens, E. Lindner und P. Pässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 365 (1969) 137.
- 9 H. W. Sternberg, J. Wender, R. A. Friedel und W. Orchin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 3148.
- 10 H. W. Sternberg und J. Wender, *J. Chem. Soc. (London)*, Spec. Publ. No. 13 (1959) 35.
- 11 J. Palagyi und L. Marko, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 453.
- 12 H. Behrens und H. Wakamatsu, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 275.
- 13 W. Hieber und H. Duchatsch, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 1744.
- 14 W. Hieber und E. Lindner, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1417.
- 15 R. F. Heck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 5138.
- 16 L. M. Bower und M. H. B. Stiddard, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 235.
- 17 A. R. Manning, *J. Chem. Soc.*, (1968) 1018.
- 18 K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley, New York, 1970, p. 108.
- 19 D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, (1956) 1350.
- 20 J. Goubeau, R. Baumgärtner, W. Koch und U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 337 (1965) 174.
- 21 J. Ellermann und K. Dorn, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 653.
- 22 W. Hieber und H. Duchatsch, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 2530.
- 23 M. Pankowski und M. Bigorgne, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C.*, 264 (1967) 1382.
- 24 W. Hieber, J. Muschi und H. Duchatsch, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 3924.
- 25 O. Kahn und M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 137; *C.R. Acad. Sci. Paris. Ser. C.* 263 (1966) 973.
- 26 H. Bürger, H. Stammreich und T. Teixeira Sans, *Mh. Chem.*, 97 (1966) 1276.
- 27 G. L. Breneman, D. M. Chipman, C. J. Galles und R. A. Jacobson, *Inorg. Chim. Acta*, 3 (1969) 447.
- 28 Ref. 18, p. 100.
- 29 Ref. 18, p. 150; J. R. Ferraro, *Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, Plenum Press, New York, 1971, p. 191.
- 30 H. Behrens und J. Vogl, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2220.
- 31 A. Yamaguchi, T. Miyazawa, T. Shimanouchi und S. Mizushima, *Spectrochim. Acta*, 10 (1957) 170.

*J. Organometal. Chem.*, 46 (1972)