

ÜBER DAS REAKTIONSVERHALTEN VON DIKOBALTOKTACARBONYL GEGENÜBER BOR-, ALUMINIUM-, GALLIUM-, INDIUM- UND THALLIUM-HALOGENIDEN

GÜNTER SCHMID und VOLKER BÄTZEL

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn (Deutschland)

(Eingegangen den 10. Juni 1974)

Summary

The reactions of dicobalt octacarbonyl with halides of the main Group III elements are described. The boron halides BX_3 ($X = Cl, Br, I$) and $Co_2(CO)_8$ form the unstable adducts $Co_2(CO)_8 \cdot BX_3$. $AlCl_3$ and $AlBr_3$ give stable complexes of composition $Co_2(CO)_8 \cdot AlX_3$. $GaBr_3$ and $InBr_3$ behave differently with $Co_2(CO)_8$ forming compounds of composition $Ga(In)Co_2Br_4(CO)_6$. Lewis bases like tetrahydrofuran, phosphines and water lead to the derivatives $GaCo_2Br_4(CO)_4(THF)_2$ and $GaCo_2Br_4(CO)_4L_4$ ($L = phosphine, H_2O$). Magnetochemical investigations, conductivity measurements and chemical behavior suggest these complexes are ionic in character. $TiCl_3$ chlorinates $Co_2(CO)_8$ to $CoCl_2$ without formation of analogous complexes.

Zusammenfassung

Es werden die Reaktionen zwischen Dikobaltoktacobonyl und den Halogeniden der Elemente der III. Hauptgruppe beschrieben. Die Borhalogenide BX_3 ($X = Cl, Br, J$) bilden mit $Co_2(CO)_8$ die unbeständigen Addukte $Co_2(CO)_8 \cdot BX_3$. $AlCl_3$ und $AlBr_3$ ergeben stabile Komplexe der Zusammensetzung $Co_2(CO)_8 \cdot AlX_3$. Andersartig verhalten sich $GaBr_3$ und $InBr_3$, die mit $Co_2(CO)_8$ Verbindungen der Zusammensetzung $Ga(In)Co_2Br_4(CO)_6$ bilden. Lewis-Basen wie Tetrahydrofuran, Phosphine und Wasser führen zu den Derivaten $GaCo_2Br_4(CO)_4(THF)_2$ bzw. $GaCo_2Br_4(CO)_4L_4$ ($L = Phosphin, H_2O$). Magnetochemische Untersuchungen, Leitfähigkeitsmessungen und die chemischen Eigenschaften legen ionischen Charakter der Komplexe nahe, $TiCl_3$ chloriert $Co_2(CO)_8$ zu $CoCl_2$ ohne Bildung analoger Komplexe.

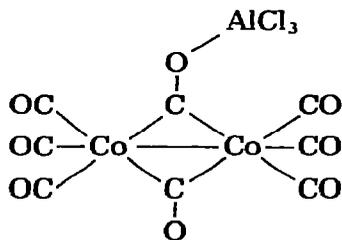
Kürzlich berichteten wir über Reaktionen von Dikobaltoktacobonyl mit Bor- und Aluminium-Halogeniden [1]. Während $AlBr_3$ mit $Co_2(CO)_8$ das stabile

Addukt $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlBr}_3$ bildet [1,2,3] ist ein $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{BBr}_3$ nur in Lösung nachweisbar. In beiden Fällen sind die Lewis-Säuren an brückenbildende CO-Gruppen des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ gebunden. Beim Erhitzen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlBr}_3$ bildet sich der Methylidyncluster $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COAlBr}_2 \cdot \text{AlBr}_3$. Im folgenden berichten wir zusammenfassend über die Reaktionen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit den Halogeniden von Bor, Aluminium, Gallium, Indium und Thallium bei Raumtemperatur.

Die Reaktionen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit BX_3 (X = Cl, Br, J) und AlX_3 (X = Cl, Br)

Die Borhalogenide BCl_3 , BBr_3 und BJ_3 bilden mit Dikobaltoktacobonyl in Benzol bei Raumtemperatur äusserst lockere Addukte, deren Existenz nur ^{11}B -kernresonanzspektroskopisch durch eine Hochfeldverschiebung des ^{11}B -Signals gegenüber dem freien Halogenboran belegt werden kann. Ein Addukt $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{BBr}_3$ wie es kürzlich von Shriver et al. [3] beschrieben wurde, konnte von uns aus Benzol nicht isoliert werden. In der Tabelle 1 sind die chemischen Verschiebungen $\delta(^{11}\text{B})$ für die Borhalogenide BX_3 und die Addukte $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{BX}_3$ zusammengestellt.

Isolierungsversuche ergaben stets $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und die Halogenborane. Die Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit BJ_3 liefert des weiteren Anteile an CoJ_2 als Folge der leichten Spaltbarkeit der Bor-Jod-Bindung. Wir nehmen an, dass die Borhalogenide an das Sauerstoffatom einer Brückencarbonylgruppe addiert werden. Während das ^{11}B -Spektrum eines Lösungsgemisches von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und BBr_3 die beiden Signale für BBr_3 und $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{BBr}_3$ in vergleichbarer Intensität aufweist, sind die Resonanzsignale für $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{BCl}_3$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{BJ}_3$ im Vergleich zu denen von BCl_3 und BJ_3 sehr schwach, so dass hier das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite der Ausgangsverbindungen zu liegen scheint. Wie das bereits beschriebene $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlBr}_3$ lässt sich auch $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlCl}_3$ als stabiles Addukt isolieren, wenn $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Benzol bei Raumtemperatur mit der äquivalenten Menge AlCl_3 umgesetzt wird. Während im $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlBr}_3$ die $\nu(\text{CO})$ -Frequenz der koordinierten CO-Gruppe bei 1593 cm^{-1} gefunden wurde [1], ist die entsprechende Schwingung im $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlCl}_3$ erwartungsgemäss hochfrequent verschoben und liegt bei 1618 cm^{-1} . Wir schlagen deshalb für diese Verbindung das gleiche Strukturprinzip wie für die AlBr_3 -Verbindung vor:



Die Verbindung stellt ein gelbes Festprodukt dar und verhält sich im übrigen wie $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlBr}_3$.

TABELLE 1

$\delta(^{11}\text{B})$ -DATEN FÜR BX_3 ($\text{X} = \text{Cl, Br, J}$) UND DIE ADDUKTE $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{BX}_3$ GEGEN $\text{BF}_3 \cdot \text{OÄt}_2$ ALS EXT. STANDARD IN ppm

BX_3	$\delta(^{11}\text{B})$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{BX}_3$	$\delta(^{11}\text{B})$	$\Delta\delta(^{11}\text{B})$
BCl_3	-46.5	$\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{BCl}_3$	-30.7	15.8
BBr_3	-39.4	$\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{BBr}_3$	-24.4	15.0
BJ_3	+ 7.1	$\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{BJ}_3^a$	+ 12.8	5.7

^a Das Signal für $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{BJ}_3$ konnte nur aus einer asymmetrischen Verbreiterung des BJ_3 -Signals ermittelt werden.

Die Reaktionen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit GaBr_3 , InBr_3 und TlCl_3

Während die Halogenide von Bor und Aluminium sich gegenüber $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ prinzipiell gleich verhalten, unterscheiden sich GaBr_3 , InBr_3 und TlCl_3 davon grundlegend. Die Tendenz dieser Elemente, in zunehmendem Masse* auch die Oxidationsstufe +1 anzunehmen, erleichtert die Abspaltung von Halogen, so dass Redoxreaktionen dominieren.

Die Umsetzung von äquimolaren Mengen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und GaBr_3 bzw. InBr_3 in Benzol bei Raumtemperatur führt zu hellgrünen, in inerten Lösungsmitteln unlöslichen Verbindungen der Zusammensetzung $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ bzw. $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$. TlCl_3 überführt $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ unter gleichen Bedingungen nahezu ausschließlich in CoCl_2 . Eine dem Gallium- oder Indium-Komplex entsprechende Verbindung konnte nicht erhalten werden.

Die Komplexe $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ und $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ reagieren bereitwillig mit verschiedenen Lewis-Basen. Tetrahydrofuran substituiert je eine CO-Gruppe an jedem Kobaltatom:



Dieselben Produkte entstehen, wenn die Umsetzungen von GaBr_3 und InBr_3 mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ direkt in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel durchgeführt werden. Die Lösungen dieser Komplexe, ebenso wie die isolierten Festprodukte, sind intensiv blau. Da sich die Ausgangskomplexe $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ und $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ vor allem in Tetrahydrofuran gut lösen, wurden die Reaktionen mit weiteren Lewis-Basen in diesem Lösungsmittel und damit über die THF-Substitutionsprodukte ausgeführt. Weil sich die Ga- und In-Komplexe völlig gleichartig verhalten, erfolgten die folgenden Reaktionen und Untersuchungen hauptsächlich an der Galliumverbindung.

Nach der allgemeinen Gleichung 2 erfolgt somit einmal Substitution des



($\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, Cy_3P^* , H_2O ; $\text{L}_2 = \text{TPÄ}^*$)

Tetrahydrofurans, ferner werden zwei weitere Moleküle des Liganden L angelagert, ohne dass es zu erneuter CO-Substitution kommt.

* $\text{Cy}_3\text{P} = \text{Tricyclohexylphosphin}$; $\text{TPÄ} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

TABELLE 2

GaCo₂Br₄(CO)₆ UND EINIGE SEINER SUBSTITUTIONSPRODUKTE MIT ANGABE DER FARBE UND $\nu(\text{CO})$ -FREQUENZEN

st., stark; sst., sehr stark; m., mittel; schw., schwach.

Verbindung	Farbe	$\nu(\text{CO})$ -Frequenzen (cm ⁻¹)	Lösungsmittel
GaCo ₂ Br ₄ (CO) ₆	hellgrün	2082 st., 2030 schw., 2000 sst., 1980 schw., 1970 schw	Nujol
GaCo ₂ Br ₄ (CO) ₄ (THF) ₂	blau	2095 st., 2070 m., 2035 m., 2000 sst	Nujol
GaCo ₂ Br ₄ (CO) ₄ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₄	gelb-grün	2080 m., 2005 sst., 1985 st., 1950 schw., 1920 sst	Nujol
GaCo ₂ Br ₄ (CO) ₄ (TPÄ) ₂	braun	2080 m., 1986 sst., 1956 st., 1928 st	Nujol
GaCo ₂ Br ₄ (CO) ₄ (Cy ₃ P) ₄	gelb-grün	2080 m., 1993 st., 1965 schw., 1940 st., 1880 sst	Nujol
GaCo ₂ Br ₄ (CO) ₄ (H ₂ O) ₄ •	rosa	2095 st., 2035 m., 2005 sst., 1976 sst., 2095 m., 2000 sst	Nujol Methylen- chlorid

In Tabelle 2 sind neben dem GaCo₂Br₄(CO)₆ die erhaltenen Substitutionsprodukte nebst deren Farbe und $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen zusammengestellt.

Während GaCo₂Br₄(CO)₆ mit $\theta = 0^\circ$ dem Curie'schen Gesetz folgt, und μ_{eff} zwischen $T = 283$ K und 81 K konstant ist, beobachtet man für GaCo₂Br₄(CO)₄(THF)₂ mit $\theta = -50^\circ$ eine gewisse Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilitäten. Besonders stark wird diese beim GaCo₂Br₄(CO)₄(TPÄ)₂ mit $\theta = -185^\circ$.

TABELLE 3

ERGEBNISSE DER MAGNETISCHEN MESSUNGEN AN GaCo₂Br₄(CO)₆, GaCo₂Br₄(CO)₄(THF)₂ UND GaCo₂Br₄(CO)₄(TPÄ)₂

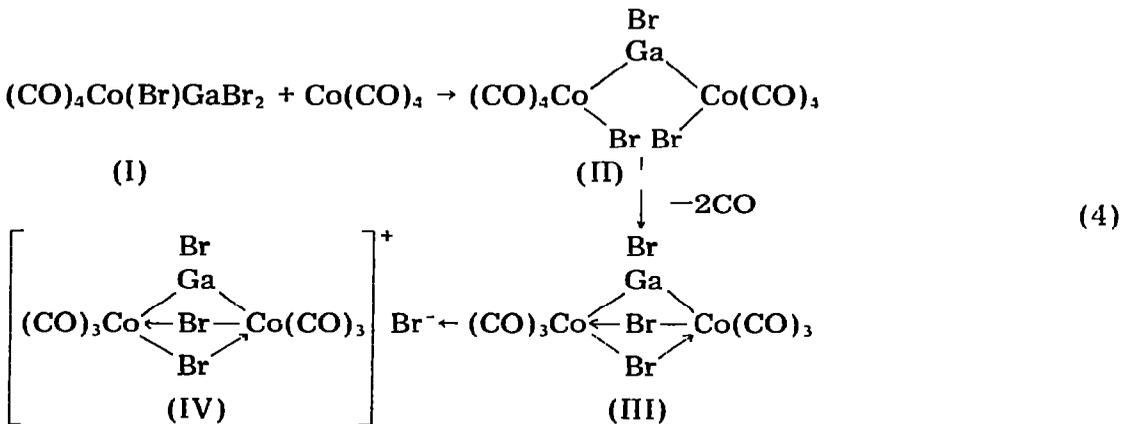
Verbindung	T [K]	$\chi_{\text{Mol}} \times 10^6$	$\mu_{\text{eff}}(\text{Co}_2)$	$\mu_{\text{eff}}(\text{Co})$	θ
GaCo ₂ Br ₄ (CO) ₆	283	8 272.30	4.33	3.06	0°
	233	10 156.39	4.35	3.08	
	199	12 303.82	4.43	3.13	
	163	14 761.88	4.38	3.10	
	139	17 300.98	4.38	3.10	
	111	21 852.45	4.40	3.11	
	81	29 300.92	4.36	3.08	
GaCo ₂ Br ₄ (CO) ₄ (THF) ₂	290	8 581.63	4.46	3.16	- 50°
	261	9 352.75	4.42	3.12	
	233	10 200.23	4.36	3.08	
	203	11 398.91	4.30	3.04	
	173	12 948.79	4.23	2.99	
	143	14 972.04	4.14	2.93	
	113	17 774.05	4.01	2.83	
	81	22 164.11	3.79	2.68	
GaCo ₂ Br ₄ (CO) ₄ (TPÄ) ₂	298	5 098.07	3.49	2.47	-185°
	233	5 721.17	3.27	2.31	
	192	6 301.78	3.11	2.19	
	153	6 967.36	2.92	2.06	
	112	7 647.10	2.62	1.85	
	81	8 780.01	2.38	1.69	

Negative θ -Werte dieser Grössenordnung lassen auf antiferromagnetische Anteile schliessen, die auf eine temperaturabhängige Co—Co-Wechselwirkung hinweisen. Eine gewisse Co—Co-Wechselwirkung ist im $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{TPÄ})_2$ bereits bei Raumtemperatur an dem kleineren μ_{eff} -Wert von 2.47 BM pro Co-Atom, bzw. 3.45 B.M. für das Gesamtmolekül festzustellen; während μ_{eff} für $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ und $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ bei Raumtemperatur praktisch gleich gross ist und damit gleiche Elektronen- und Strukturverhältnisse nahelegt.

Geht man davon aus, dass die Reaktionen zwischen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und GaBr_3 im ersten Reaktionsschritt eine oxidative Addition des GaBr_3 an das Kobaltcarbonyl darstellt, so könnte als Primärprodukt eine Verbindung der Zusammensetzung $(\text{CO})_4\text{Co}(\text{Br})\text{GaBr}_2$ entstehen:



Das $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Teilchen kann von der gebundenen GaBr_2 -Gruppe ebenfalls oxidativ angegriffen werden (Gl. 4). Unter Eliminierung von zwei CO-Molekülen



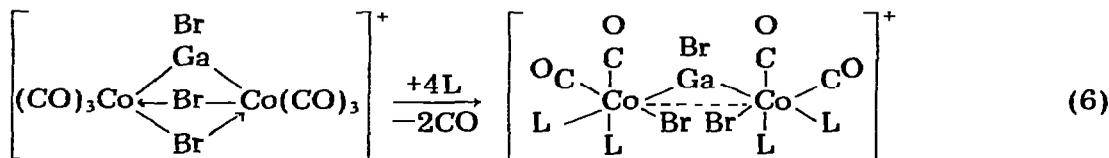
werden Co—Br—Co-Brücken geknüpft. Der so gebildete Komplex III unterliegt aber offensichtlich noch einem weiteren Oxidationsschritt, so dass schliesslich IV gebildet wird. Die Existenz eines ionischen Br^- folgt aus der Umsetzung mit AgBF_4 :



Eine $10^{-3} M$ Lösung von $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ in Acetonitril besitzt eine molare elektrische Leitfähigkeit von $\Lambda = 167.2 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$, eine $10^{-3} M$ $\text{InCo}_2\text{Br}_3(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ -Lösung eine solche von $\Lambda = 156.0 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$. Dies bestätigt das Vorliegen starker Elektrolyte, was auch aufgrund der Reaktion mit AgBF_4 (Gl. 5) schon nahegelegt wurde. Mit $\Lambda = 6.2 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$ ist die Leitfähigkeit von $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{THF})_2(\text{CO})_4$ in Tetrahydrofuran allerdings bedeutend geringer, so dass hier im wesentlichen Ionenpaare vorliegen dürften. Der Dissoziationsgrad in Acetonitril ist damit von nahezu dergleichen Grösse wie für 10^{-3} molare Lösungen von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$ ($\Lambda = 172.8$) $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Br}$ ($\Lambda = 176.1$) und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{J}$ ($\Lambda = 180.5 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$).

Von einer Struktur IV ausgehend lassen sich zwanglos die Substitutionsprodukte ableiten. Der Ersatz zweier CO-Gruppen durch Tetrahydrofuran vermag naturgemäss nichts wesentliches an den strukturellen und elektronischen

Verhältnissen zu ändern. Der Einbau von je zwei Liganden L pro Kobaltatom ergibt sich einmal, wie schon erwähnt, durch die THF-Substitution, des weiteren durch Öffnen der Halogenbrücken. Die neuen Liganden L können jeweils die Position eines koordinierten Broms einnehmen (Gl. 6).



Dadurch sind die beiden Co-Atome nur noch durch das Gallium verbrückt und können leichter eine spin-spin-Wechselwirkung eingehen, was zu dem beobachteten reduzierten Paramagnetismus, insbesondere bei niederen Temperaturen, führt. Formal betrachtet beinhalten die Komplexe Kobaltatome der Oxidationsstufe +2 und +1. Doch ist die Annahme berechtigt, dass die beiden Co-Atome ununterscheidbar nebeneinander vorliegen. Es erscheint deshalb müssig, über die Beiträge des einen oder anderen Co-Atoms zum Paramagnetismus des Komplexes zu diskutieren.

Beschreibung der Versuche

Die Darstellung, Reinigung und Aufbewahrung der Verbindungen erfolgte in einer Inertgasatmosphäre von gereinigtem Stickstoff. Für Arbeiten im Vakuum stand eine konventionelle Hochvakuumanlage zur Verfügung. Sämtliche Lösungsmittel wurden in Umlaufapparaturen absolutiert und frisch destilliert eingesetzt. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, BCl_3 , BBr_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , GaBr_3 , InBr_3 , TlCl_3 und AgBF_4 wurden käuflich erworben, und sublimiert, destilliert bzw. umkristallisiert eingesetzt.

BJ_3 wurde nach Literaturangaben aus LiBH_4 und J_2 [4], TPÄ aus $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, Lithium und 1,2-Dichloräthan dargestellt [5].

Die Analysen wurden in der Analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg und bei der Firma A. Bernhardt, Elbach ausgeführt.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer Spektrophotometer 457 mit KBr-Platten in Nujol, bzw. KBr-Küvetten in CH_2Cl_2 . Die ^{11}B -NMR-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Varian, HA 100, aufgenommen. Für die Magnetmessungen stand eine Magnetwaage zur Verfügung, die nach der Gouy-Methode arbeitete.

Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit BCl_3 , BBr_3 und BJ_3

Für die ^{11}B -kernresonanzspektroskopische Untersuchung der Reaktionslösungen wurden äquivalente Mengen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und dem jeweiligen Trihalogenboran in Benzol gelöst. Das im Falle von BJ_3 in grossen Mengen gebildete CoJ_2 wurde vor der Messung abgetrennt. Versuche, durch Abkühlen ein Addukt $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{BX}_3$ zu isolieren, ergaben ausschliesslich $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, das bei -78°C als gelber Niederschlag ausfiel.

Darstellung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlCl}_3$

0.67 g (5.0 mMol) sublimiertes AlCl_3 wurden in 100 ml Benzol gelöst und unter Rühren zu einer Lösung von 1.5 g (4.4 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 100 ml Benzol bei Raumtemperatur gegeben. Während sich die Lösung ohne CO-Entwicklung entfärbte, fiel ein gelber Niederschlag aus, der nach ca. 2 Stunden abgefrittet, vier mal mit je 50 ml Benzol gewaschen, 1 Tag im Vakuum getrocknet und durch Spektrenvergleich mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlBr}_3$ [1] identifiziert wurde.

Darstellung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$

2.7 g (8.7 mMol) frisch sublimiertes GaBr_3 wurden in 50 ml Benzol gelöst und unter Rühren zu einer Lösung von 3.0 g (8.8 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 100 ml Benzol bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Nach ca. 2 Stunden war die sofort einsetzende starke CO-Entwicklung beendet. Die ausgefallene hellgrüne Substanz wurde von der hellen Reaktionslösung abgefrittet, mehrere Male mit je 50 ml Benzol und anschliessend mit 100 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 3.9 g, 65.6% bezogen auf eingesetztes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. (Gef.: C, 10.10; Br, 47.35; Co, 17.55; Ga, 10.60. $\text{C}_6\text{Br}_4\text{Co}_2\text{GaO}_6$ ber.: C, 10.66; Br, 47.34; Co, 17.46; Ga, 10.33%.)

Darstellung von $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$

In Analogie zur Darstellung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ liess sich unter Verwendung von InBr_3 hellgrünes $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ darstellen. Sein IR-Spektrum ist identisch mit demjenigen von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$. Ausbeute: 1.8 g $\text{InCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$, 56.8% bezogen auf eingesetztes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Darstellung von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$

Zu einer Lösung von 3.0 g (8.8 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 100 ml THF wurden unter Rühren 2.7 g (8.7 mMol) sublimiertes GaBr_3 in 50 ml THF bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Die sofort einsetzende CO-Entwicklung war nach ca. 1 Stunde beendet, während sich die Lösung dunkelgrün bis dunkelblau färbte. Nach dem Einengen auf ca. 50 ml liess sich nach Zugabe von 200 ml Pentan im Eisbad ein hellblauer Feststoff der Zusammensetzung $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ isolieren. Dasselbe Produkt lässt sich durch Lösen von $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ in THF und analoge Isolierung darstellen. Ausbeute: 3.4 g $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$, 50.6% bezogen auf eingesetztes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. (Gef.: C, 20.25; H, 2.64; Br, 41.90; Co, 15.00; Ga, 9.02. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Br}_4\text{Co}_2\text{GaO}_6$ ber.: C, 18.86; H, 2.10; Br, 41.87; Co, 15.44; Ga, 9.13%.)

Reaktion zwischen $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ und Donor-Liganden

Dazu wurden 2.0 g (2.96 mMol) $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_6$ in 100 ml THF gelöst (Bildung des THF-Komplexes, $\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4(\text{THF})_2$) und der Ligand (6 mMol) im selben Lösungsmittel (50 ml) unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft. Nach halbstündiger Reaktionszeit wurde auf 20 ml eingengt. Die gebildeten Komplexe wurden mit Pentan bei 0°C ausgefällt, abgefrittet und im Vakuum getrocknet. Umkristallisation erfolgte aus CH_2Cl_2 /Pentan oder Benzol/Pentan.

$\text{GaCo}_2\text{Br}_4(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$. Gef.: C, 53.92; H, 3.60; Br, 20.30; Co, 7.40;

Ga, 3.83. $C_{76}H_{60}Br_4Co_2GaO_4P_4$ ber.: C, 54.66; H, 3.59; Br, 19.17; Co, 7.06; Ga, 4.18%.

$GaCo_2Br_4(CO)_4(PCy_3)_4$. Gef.: C, 53.52; H, 7.76; Br, 17.50; Co, 6.10.

$C_{76}H_{132}Br_4Co_2GaO_4P_4$ ber.: C, 52.44; H, 7.59; Br, 18.38; Co, 6.78%.

$GaCo_2Br_4(CO)_4(TPA)_2$. Gef.: C, 45.91; H, 3.57; Br, 21.50; Co, 7.40.

$C_{56}H_{48}Br_4Co_2GaO_4P_4$ ber.: C, 47.45; H, 3.39; Br, 22.57; Co, 8.32%.

$GaCo_2Br_4(CO)_4(H_2O)_4$. Zur Darstellung des H_2O -Komplexes wurde $GaCo_2Br_3(CO)_6$ auf einer Fritte der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, (Durchsaugen von Luft mit der Wasserstrahlpumpe), wobei sich der rosarote H_2O -Komplex bildete. Der H_2O -Komplex konnte auch durch Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit aus $GaCo_2Br_4(CO)_4(THF)_2$ isoliert werden. Dabei war deutlich THF-Ausscheidung zu beobachten. Nach Verdampfen des Tetrahydrofurans konnte reines $GaCo_2Br_4(CO)_4(H_2O)_4$ isoliert werden. (Gef.: C, 6.97; H, 1.31. $C_4H_8Br_4Co_2GaO_8$ ber.: C, 6.94; H, 1.16%.)

Umsetzung von $InCo_2Br_3(CO)_6$ mit $AgBF_4$

0.621 g (0.92 mMol) $InCo_2Br_3(CO)_6$ wurden in 100 ml THF gelöst und unter Rühren mit 0.179 g (0.92 mMol) $AgBF_4$ in 50 ml THF versetzt. Es fiel sofort ein heller Niederschlag aus, während sich die blaue Lösung gelb färbte, ohne CO zu entwickeln. Nach 15 Minuten wurde vom Niederschlag ($AgBr$) abgefrittet und das Filtrat eingengt, bis eine intensiv gelbe ölige Substanz übrigblieb. Diese wurde in 100 ml Pentan gelöst und im Kühlschrank stehen gelassen. Über Nacht fielen gelbe Kristalle aus, welche abgetrennt, getrocknet und als $InCo_2Br_3(CO)_4(THF)_2BF_4$ identifiziert wurden. (Gef.: C, 17.65; H, 2.19. $C_{12}H_{16}BBr_3Co_2F_4InO_6$ ber.: C, 17.66; H, 1.96%.)

Dank

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 G. Schmid und V. Bätzel, *J. Organometal. Chem.*, 46 (1972) 149.
- 2 J.S. Kristoff, N.J. Nelson und D.F. Shriver, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) C82.
- 3 J.S. Kristoff und D.F. Shriver, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 499.
- 4 Th. Renner, *Angew. Chem.*, 69 (1957) 478.
- 5 J. Chatt und F.A. Hart, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1378.