

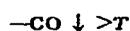
BEITRÄGE ZUR CHEMIE POLYFUNKTIONELLER LIGANDEN

XXXII*. KOBALTCARBONYL-KOMPLEXE POLYTERTIÄRER PHOSPHINE**

JOCHEN ELLERMANN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, D-8520 Erlangen,
 Egerlandstrasse 1 (B.R.D.)*

Dikobaltoctacarbonyl reagiert mit monotertiären Organophosphinen und -arsinen L, in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, entweder unter Valenzdisproportionierung zu den ionogenen Komplexen [*trans*-L₂Co(CO)₃]⁺ [Co(CO)₄]⁻ (Gl. 1), oder zu den Substitutionsprodukten Co₂(CO)₆L₂ (Gl. 2). Durch Erwärmen in unpolaren Lösungsmitteln lassen sich viele Valenzdisproportionierungsprodukte unter CO-Eliminierung in die entsprechenden Substitutionsprodukte überführen.



L = monotertiäre Phosphine und Arsine

An diesen grundlegenden Untersuchungen waren die Arbeitskreise von Hieber [1], Sacco [2], Heck [3], Wilkinson [4], Bor und Marko [5] beteiligt.

Die Substitutionsprodukte Co₂(CO)₆L₂ (Fig. 1) besitzen im Festzustand die CO-brückenfreie Struktur Ia [6]. In Lösung steht diese jedoch vielfach mit CO-verbrückten Formen (Fig. 1) im tautomeren Gleichgewicht, d.h. Co₂(CO)₆L₂ und Co₂(CO)₈ verhalten sich in Lösung sehr ähnlich.

Monotertiäre Phosphine und Arsine bilden nach den Ergebnissen von Manning [7,8] bevorzugt 1,2'- (Ib) und 2,3'-Isomere (Ic), da hier die raumerfüllenden, grossen Liganden L, optimal weit voneinander entfernt sind und sich sterisch nicht behindern. Die weiterhin noch möglichen 1,1'- und 2,2'-Isomere wurden dementsprechend bisher kaum [9], oder überhaupt nicht beobachtet. Diese Strukturen (Id und Ie) kommen jedoch bei Substitutionsprodukten des Dikobaltoctacarbonyls mit ditertiären Phosphinen und Arsinen vor [10,11].

Das komplexchemische Verhalten von Dikobaltoctacarbonyl gegenüber

* Für XXXI. Mitteilung siehe Ref. 20.

** Plenarvortrag an "Symposium on Metal Carbonyl Chemistry" Herrn Professor Walter Hieber gewidmet, Ettal (B.R.D.), 21.-27. Juli 1974.

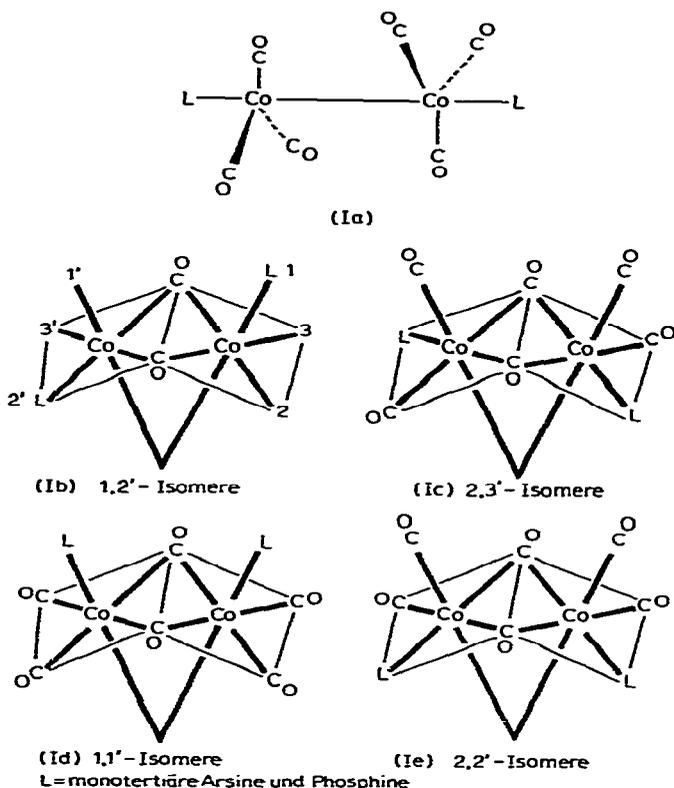
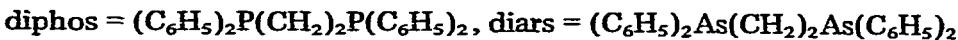
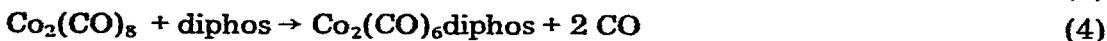
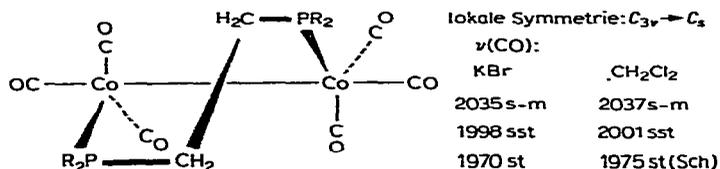


Fig. 1. Isomere von $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$.

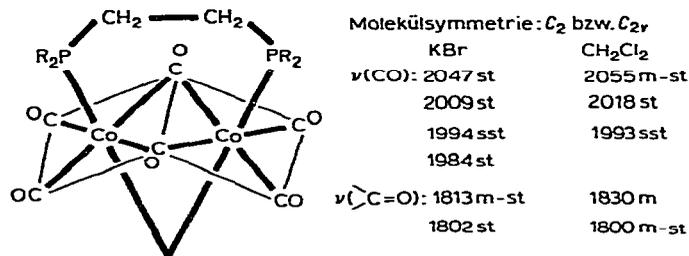
einem ditertiären Organophosphin beschrieb erstmals Sacco [12], und zwar fand er, dass sich $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)-äthan (diphos) im Molverhältnis 2/3 unter Valenzdisproportionierung (Gl. 3) umsetzt. Es überrascht zunächst, dass die Reaktion nicht analog zu Gleichung 1 verläuft. Jedoch konnten die Ergebnisse von Sacco in neuerer Zeit durch verschiedene Arbeitskreise



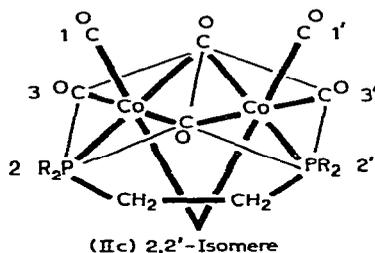
[11,13,14] bestätigt werden. Wir fanden nun, dass $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit diphos nicht nur unter Valenzdisproportionierung reagiert, sondern auch ein Substitutionsprodukt der Zusammensetzung $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{diphos}$ (Gl. 4) bildet. Das gleiche Reaktionsverhalten zeigt auch 1,2-Bis(diphenylarsino)-äthan (diars), welches sich entsprechend Gleichung 5 zu dem Substitutionsprodukt $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{diars}$ umsetzt. Letzters verursacht langwierige Schleimhauterkrankungen, weshalb sein Reaktionsverhalten bisher nicht eingehender untersucht wurde. Auf Grund des IR-Spektrums [$\nu(\text{CO})$: 2030 s-m, 1993 sst, 1968 st; Phase: KBr], das mit



(IIa) nicht-CO-verbrücktes Isomere

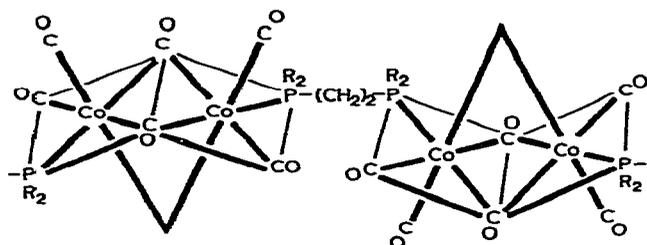


(IIb) 1,1'-Isomere

Fig. 2. Strukturen von $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ diphos.

dem von $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ diphos nahezu identisch ist (Fig. 2), lässt sich lediglich feststellen, dass $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ diars im Festzustand scheinbar wie der analoge Phosphin-Komplex primär in einer CO-bridgenfreien Struktur [Fig. 2, möglicherweise IIa] anfällt.

Molekulargewichtsbestimmungen und dem Massenspektrum zufolge ist $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ diphos monomer zu formulieren. Aus dem Auftreten von lediglich 3 $\nu(\text{CO})$ -Banden (Fig. 2) im Bereich endständiger CO-Gruppen kann gefolgert werden, dass jeweils 3 endständige CO-Gruppen an einem Kobalt stehen und eine lokale C_s -Symmetrie vorliegt. Dementsprechend wird für $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ diphos IIa (Fig. 2) als mögliche Struktur vorgeschlagen. Es wurde versucht von dieser Verbindung Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse in einer Benzol/n-Heptan-Lösung zu züchten. Tatsächlich kristallisieren aus einer solchen Lösung nach ca. 4-6 Wochen rotbraune Blättchen der Zusammensetzung $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ diphos aus, jedoch beweist das IR-Spektrum (Fig. 2), dass sich aus der CO-bridgenfreien Verbindung IIa in Lösung ein CO-verbrücktes Isomeres, möglicherweise mit einer Struktur IIb, gebildet hat. Ein solcher Strukturvorschlag steht in Einklang mit der geringen Wellenzahldifferenz von nur 11 cm^{-1} bei den $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden des Festkörper-IR-Spektrums. Daraus kann nämlich gefolgert werden, dass die beiden Brücken-CO-Gruppen



(IIId)

Fig. 3.

die gleiche Umgebung haben müssen. Bei der ebenfalls möglichen Struktur IIc (Fig. 2) wäre das nicht der Fall, da hier eine Brücken-CO-Gruppe *trans* zu 2 tertiären Phosphingruppen und die andere *trans* zu 2 endständigen CO-Gruppen stünde. Für eine solche Struktur IIc sind bei den $\nu(\text{>C=O})$ -Banden Wellenzahldifferenzen von ca. 50 cm^{-1} zu erwarten [10]. Sie dürfte daher wohl auszuschliessen sein. Dagegen muss eine koordinationspolymere Struktur (Fig. 3, IIId), zumindest für den Festzustand, in Betracht gezogen werden. Sie kann nämlich ebenfalls mit dem Festkörper-IR-Spektrum des CO-verbrückten Isomeren in Einklang gebracht werden. Eine endgültige Klärung soll die momentan in Arbeit befindliche Röntgenstrukturanalyse bringen.

Im folgenden sind einige Reaktionen des CO-brückenfreien $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ diphos (Fig. 2, IIa) beschrieben [14]. Mit Cäsiumtrichlorogermanat(II) setzt es sich unter Einschub von GeCl_2 in die (Co—Co)-Bindung und Eliminierung von CsCl wahrscheinlich zu einem Siebenringsystem (Fig. 4), bzw. zu einem oligomeren Produkt um. Die $\nu(\text{CO})$ -Banden entsprechen weitgehend denen der Ausgangsverbindung, so dass für die $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einheiten wieder eine nach C_s erniedrigte, lokale Pseudo- C_{3v} -Symmetrie angenommen werden kann. Die einzelnen $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einhei-

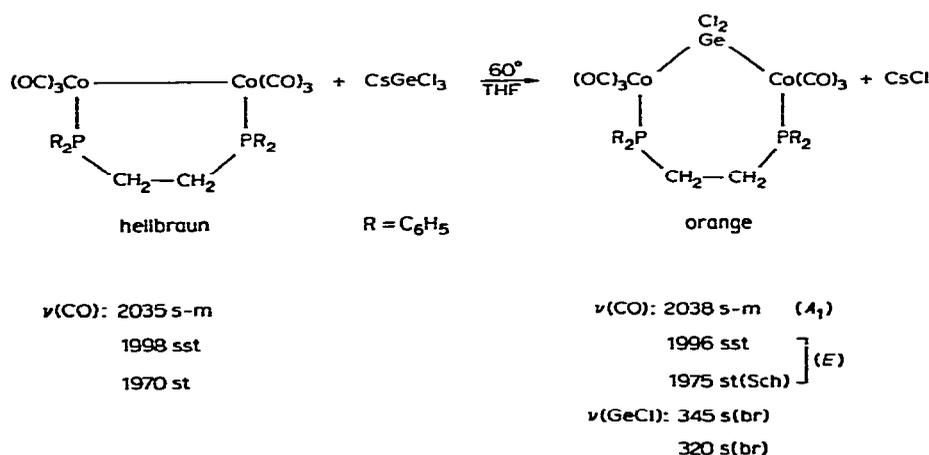


Fig. 4.

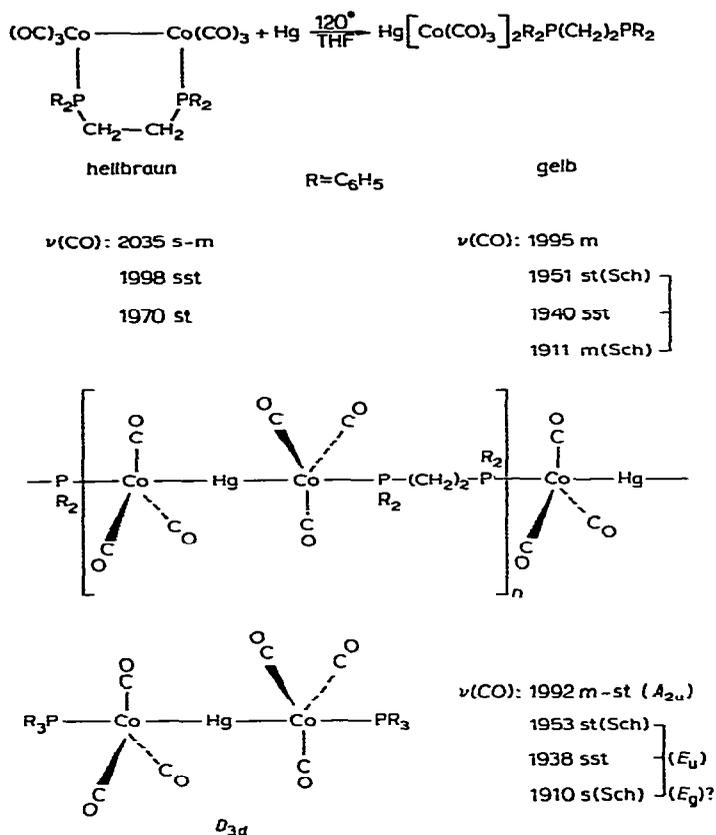


Fig. 5.

ten koppeln nicht miteinander. Die GeCl-Valenzschwingungsbanden werden in Erwartungsbereich gefunden. Das zur Germaniumverbindung homologe Zinnderivat ist durch Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ diphos mit SnCl_2 ebenfalls erhältlich. Auch Quecksilber lässt sich bei 120° (THF, Einschlussrohr) in die Kobalt-Kobalt-Bindung einschleiben (Fig. 5). Die Farbe der Lösung ändert sich hierbei von hellbraun nach gelb. Die Quecksilbereinschubverbindung $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3]_2\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PR}_2$ ist in den gebräuchlichsten organischen Solvenzien unlöslich und dürfte demgemäß eine höhermolekulare Struktur besitzen. Das IR-Spektrum von $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3]_2\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PR}_2$ ist im $\nu(\text{CO})$ -Bereich nahezu identisch mit dem von $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3]_2$ [15,16] (Fig. 5). Da für $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3]_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) eine Struktur mit angenäherter D_{3d} -Symmetrie belegt ist, kann, wegen der Identität der IR-Spektren, dies gilt insbesondere auch hinsichtlich der Intensitätsverhältnisse, für $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3]_2\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PR}_2$ eine analoge, aber koordinationspolymere Struktur angenommen werden. Entsprechend einer lokalen Quasi- D_{3d} -Symmetrie sollte man im IR-Spektrum nur 2 $\nu(\text{CO})$ -Banden der Rassen A_{2u} und E_u beobachten. Infolge Symmetrierniedrigung im Festzustand ist die E_u -Bande aufgespalten, gleichzeitig wird auch die eigentlich nur Raman-aktive E_g -Bande IR-aktiv. Vergleicht man die IR-Spektren von $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PR}_2$ und Hg -

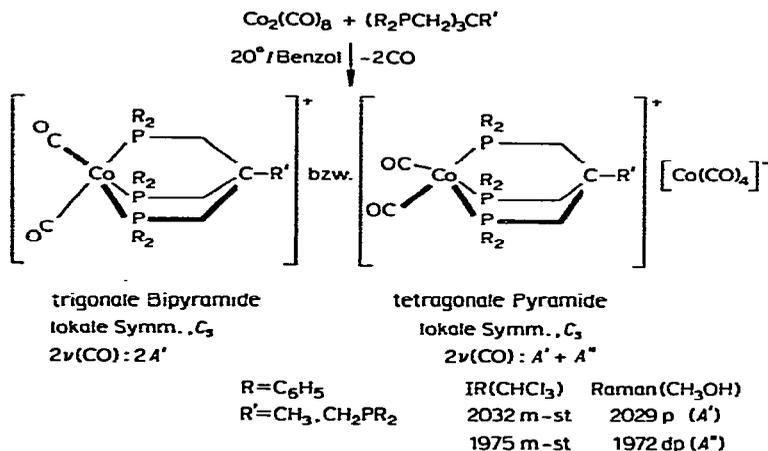


Fig. 6. Reaktionen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit 3- und 4-zähligen P-Liganden.

$[\text{Co}(\text{CO})_3]_2\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PR}_2$ im $\nu(\text{CO})$ -Bereich, so sieht man, dass beide Verbindungen keine verwandte Struktur mehr haben können.

Bei Umsetzungen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit tri- und tetraterziären Phosphinen [13,17] gelang es bisher nicht Substitutionsprodukte in nennenswerten Mengen zu erhalten. Wie am Beispiel von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$ und $\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$ gezeigt (Fig. 6), reagiert $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit diesen Liganden fast ausschliesslich unter Valenzdisproportionierung [17,18]. Für die Dicarboxyl-kobalt(I)-Kationen stehen zweierlei Strukturen zur Diskussion. Einmal ein trigonal-bipyramidal koordiniertes Kobalt(I) und zum anderen ein Kobalt(I) mit tetragonal-pyramidaler Koordination. Im Raman-Spektrum sollten im ersten Fall beide $\nu(\text{CO})$ -Linien polarisiert sein, während im zweiten Fall nur eine der beiden $\nu(\text{CO})$ -Banden eine Polarisation aufweisen sollte. Tatsächlich beobachtet man lediglich eine polarisierte $\nu(\text{CO})$ -Linie, so dass dem Dicarboxyl-Kation mit tetragonal-pyramidal koordiniertem Kobalt(I) die grössere Wahrscheinlichkeit zukommt.

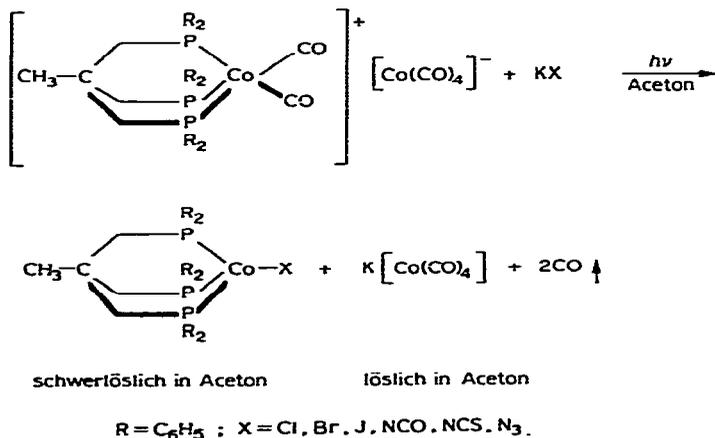
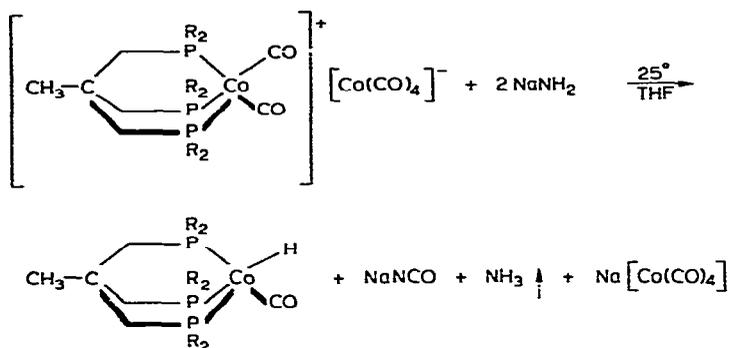


Fig. 7. Kobalt(I)-Halogenid- und -Pseudohalogenid-Komplexe.



gelb, benzollöslich. $\nu(\text{CoH})$: 1935 cm^{-1} . $\nu(\text{CO})$: 1877 cm^{-2} ; $\tau = 20.0 \text{ ppm (M)} \cong ({}^1\text{H-Co})\text{-NMR}$

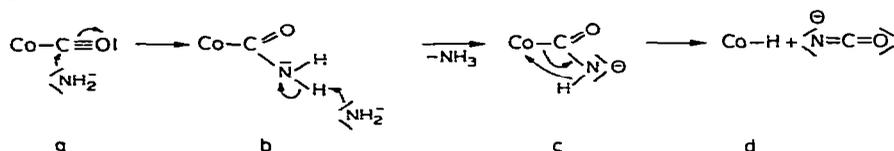


Fig. 8.

Bestrahlt man diese Valenzdisproportionierungsprodukte in Gegenwart von Alkalimetallhalogeniden und -pseudohalogeniden (Fig. 7), so erhält man unter CO-Eliminierung tetraedrisch koordinierte, monomere paramagnetische Kobalt(I) halogenid- und -pseudohalogenid-Komplexe. Sie sind in Aceton schwerlöslich und können so gut aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden.

Setzt man $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Co}(\text{CO})_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) an Stelle von KX mit NaNH_2 um (Fig. 8), so entsteht ohne Bestrahlung bereits bei Raumtemperatur der Hydrido-carbonyl-kobalt(I)-Komplex $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Co}(\text{CO})\text{H}$. Gleichzeitig werden Natriumcyanat, NH_3 und Natrium-tetracarbonylkobaltat(-I) gebildet. Der gelbe, benzollösliche Hydrido-Komplex zeigt im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Multiplett des kobaltgebundenen Wasserstoffs bei $\tau = 20 \text{ ppm}$. Die (CoH) -Valenzschwingungsbande liegt bei 1935 cm^{-1} und die $\nu(\text{CO})$ bei 1877 cm^{-1} . Die Zuordnung folgt aus dem noch zu besprechenden IR-Spektrenvergleich von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Co}(\text{CO})\text{H}$ mit $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Co}(\text{CO})\text{D}$. Die Bildung des Hydrido-Komplexes lässt sich folgendermassen erklären (Fig. 8, unten): Angriff des Amidions an eine Carbonylgruppe (Fig. 8, a), Bildung eines Säureamid-Komplexes (Fig. 8, b), erneuter Angriff eines weiteren Amidions, unter NH_3 -Eliminierung intermediäres Auftreten eines Isocyansäure-Komplexes (Fig. 8, c), schliesslich Umlagerung zu einem Hydrido-kobalt-Komplex (Fig. 8, d) bei gleichzeitiger Eliminierung eines Cyanations. Der als Zwischenstufe postulierte Säureamid- bzw. Carbamoyl-Komplex (Fig. 8, b) lässt sich unter milden Reaktionsbedingungen tatsächlich in Substanz isolieren [19]. Lässt man $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Co}(\text{CO})_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ in flüssigem Ammoniak 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen (Fig. 9), so fällt aus der Lösung der schwerlösliche Säureamid-Komplex $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Co}(\text{CO})\text{CONH}_2$ aus. Erhitzt man diesen in flüssigem Ammoniak weitere 24 Stunden auf 50°C (Einschlussrohr), so wandelt er sich in den, in Ammoniak ebenfalls kaum löslichen, gelben Hydrido-Komplex $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{-}$

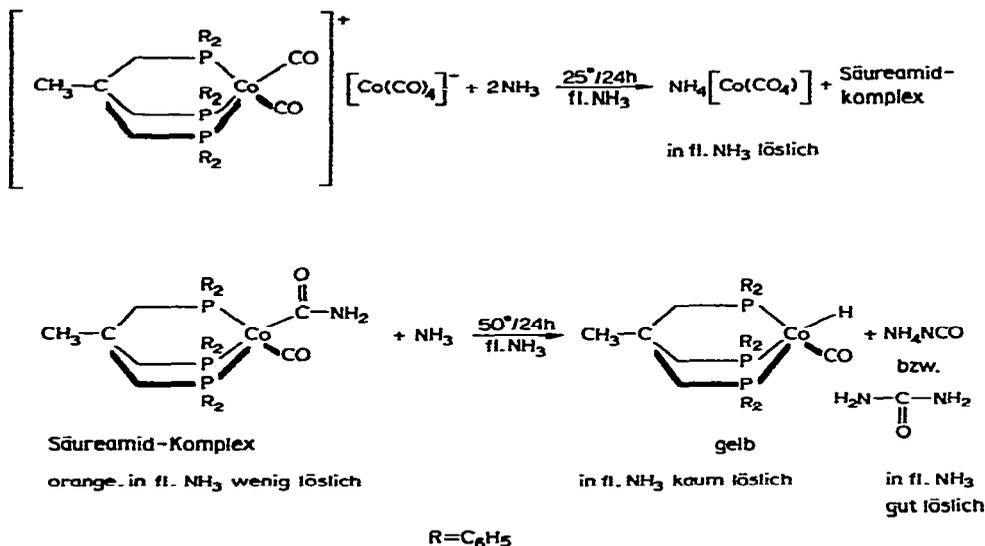


Fig. 9.

Co(CO)H um (Fig. 9). Das gleichzeitig gebildete Ammoniumcyanat geht unter den genannten Reaktionsbedingungen teilweise in Harnstoff über. Das IR-Spektrum des Säureamid-Komplexes findet sich in Fig. 10 und ist dem des entsprechenden tetraedrisch koordinierten Chloro-kobalt(I)-Komplexes gegenübergestellt. Der Vergleich ermöglicht eine schnelle Zuordnung der Schwingungen der CO- und der CONH₂-Gruppe. Neben der $\nu(\text{CO})$ -Bande erkennt man

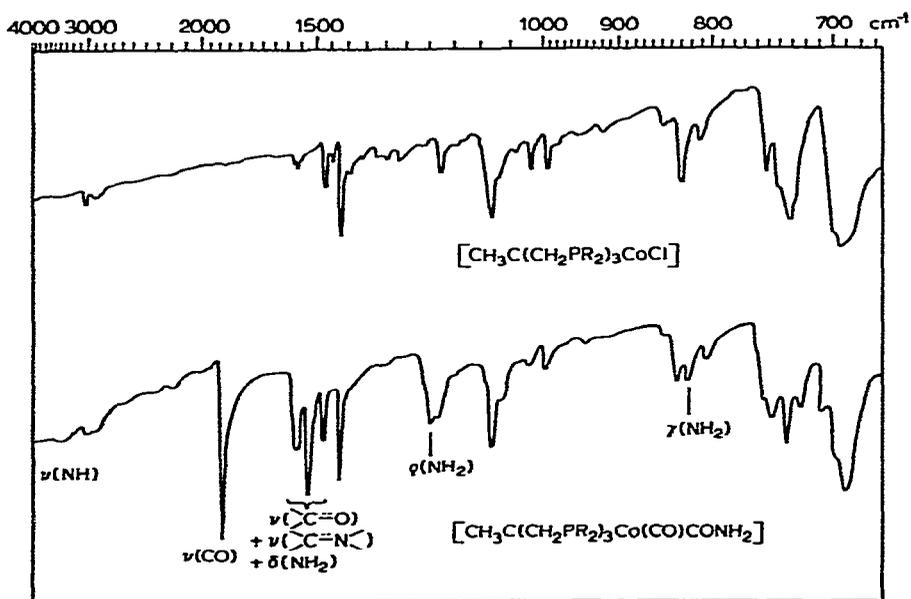


Fig. 10.

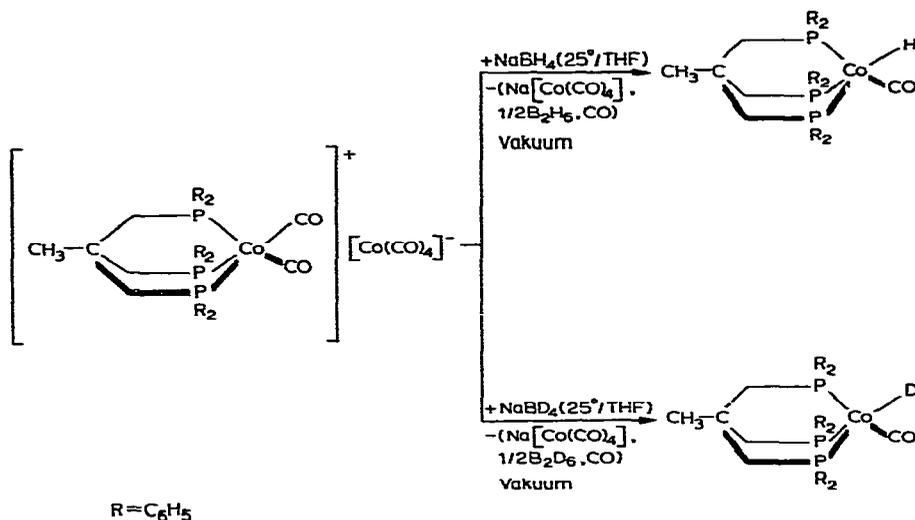
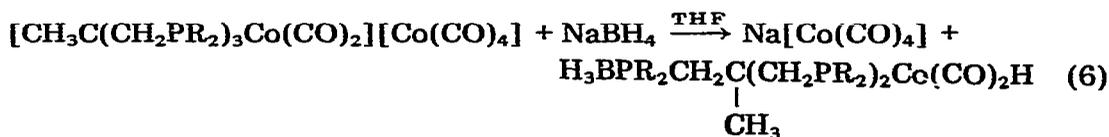


Fig. 11.

die (NH)-Valenzabsorptionen bei ca. 3400 cm⁻¹, sowie die sog. Säureamid(I)-, Säureamid(II)- und Säureamid(III)-Banden bei ca. 1550, 1200 und 820 cm⁻¹. Die beiden zuletzt genannten Banden entsprechen vorwiegend Deformationsschwingungen der Säureamidgruppe. Das gilt auch für die zusätzlich bei 720 und 700 cm⁻¹ auftretenden Banden.

In Fig. 11 ist die direkte Synthese des Hydrido-kobalt(I)-Komplexes durch Umsetzung von [CH₃C(CH₂PR₂)₃Co(CO)₂][Co(CO)₄] mit Natriumtetrahydridoborat in THF wiedergegeben. Führt man diese Reaktion nicht im Vakuum durch, so verläuft sie gemäss Gleichung 6.



IR-Daten: 2 ν(CO) + ν(CoH): 1979 sst, 1923 (Sch), 1915 sst; δ(CoH): 842 m; ν(BH): 2392 m, 2350 s (Sch), 2280 s [E + A₁]. ¹H-NMR: CoH: 20 ppm (M).

Verwendet man an Stelle von NaBH₄ NaBD₄, so erhält man die entsprechenden Deuteriumverbindungen.

Die IR-Spektren von CH₃C(CH₂PR₂)₃Co(CO)H und CH₃C(CH₂PR₂)₃Co(CO)D (R = C₆H₅) sind in Fig. 12 gegenübergestellt.

Daraus folgt, dass die schwache Absorption bei 1935 cm⁻¹ der ν(CoH) zuzuordnen ist (vgl. auch Fig. 8) und die Bande bei 830 cm⁻¹ der δ(CoH) entspricht. Die ν(CoD) wird bei ca. 1400 cm⁻¹ beobachtet. Die Wellenzahlen von ν(CoH) und ν(CoD) verhalten sich wie √2/1 und bestätigen damit die Richtigkeit der Zuordnung.

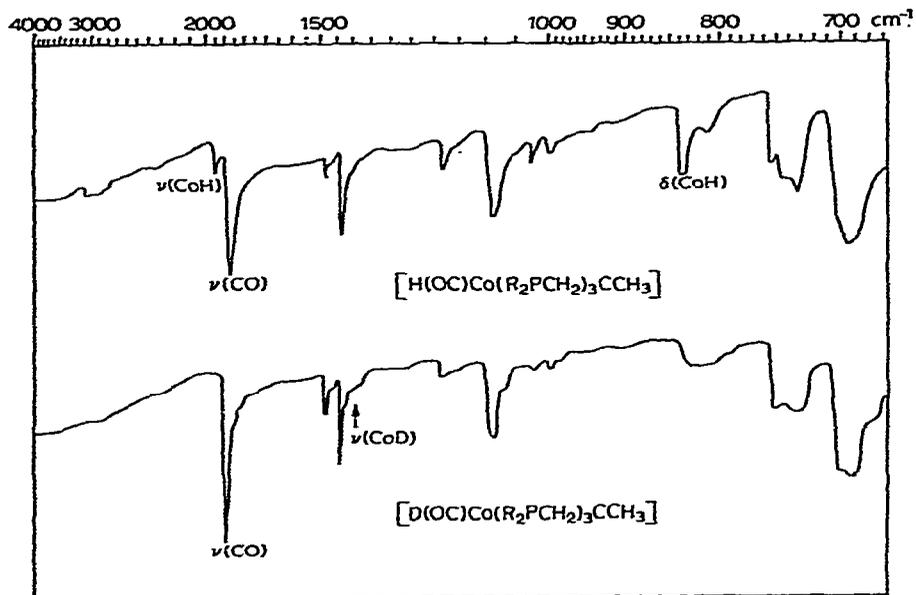


Fig. 12.

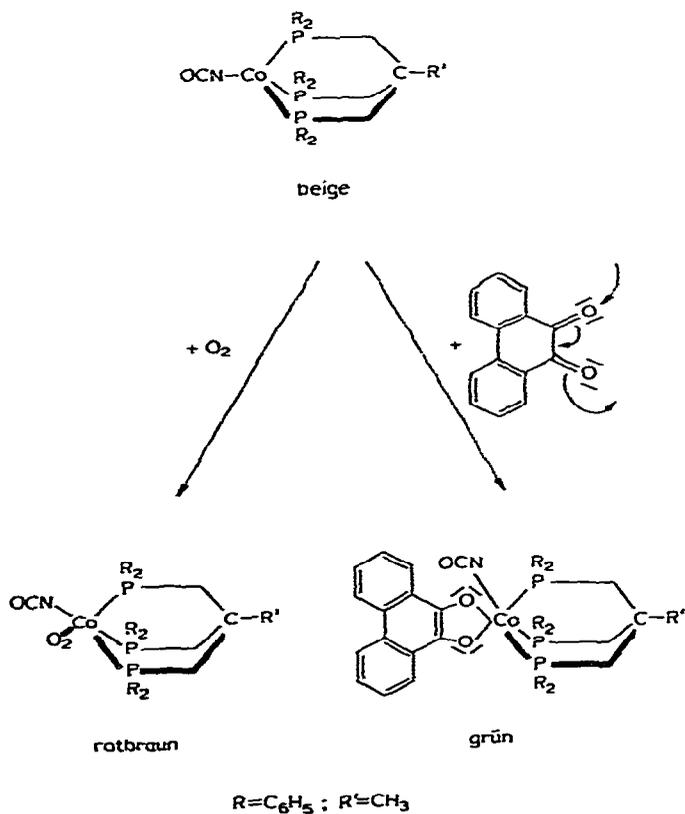


Fig. 13.

Abschliessend sei noch kurz auf das Reaktionsverhalten der eingangs erwähnten Kobalt(I)-Halogenid- und -Pseudohalogenid-Komplexe eingegangen. Wie hier am Beispiel des Isocyanato-kobalt(I)-Komplexes $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{CoNCO}$ gezeigt (Fig. 13), reagieren sie bereits im Festzustand mit molekularem Sauerstoff. Die Struktur des rotbraunen O_2 -Komplexes konnte durch gängige spektroskopische Methoden und Molekulargewichtsbestimmungen nicht geklärt werden, da er in Lösung sofort in das entsprechende Phosphinoxid und andere Oxydationsprodukte zerfällt. In diesem Zusammenhang erscheint es bemerkenswert, dass $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$ im allgemeinen nur durch mehrstündiges Erhitzen mit H_2O_2 zu $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{R}_2]_3$ oxydiert werden kann. Einen möglichen Einblick in das Reaktionsverhalten von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{CoNCO}$ gegenüber O_2 gibt die Umsetzung mit *o*-Phenanthrenchinon, das ähnlich wie O_2 oxidativ addiert werden kann. Wie in Fig. 13 gezeigt, erhält man einen monomeren, stabilen, überraschenderweise paramagnetischen, grünen Isocyanato-kobalt(III)-Komplex. Unter Abgabe eines Metall-*d*-Elektronenpaares wird das aromatische System des Phenanthrens aufgebaut, während gleichzeitig Kobalt(I) in Kobalt(III) übergeht. Das aus dem *o*-Phenanthrenchinon entstehende Phenanthrendiolation koordiniert dann an das Kobalt(III). Für die O_2 -Addition ist ein ähnlicher Mechanismus anzunehmen. IR-spektroskopisch (Fig. 14) lässt sich die Bildung des rotbraunen O_2 -Komplexes an Hand der, im Vergleich zu $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{CoNCO}$, neu auftretenden, charakteristischen (O—O)-Valenzschwingung bei 890 cm^{-1} nachweisen. Schultern im IR-Spektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Co}(\text{O}_2)\text{NCO}$ bei 1160 und 1120 cm^{-1} [$\nu(\text{PO})$ und $\nu_1(\text{OP}-\text{C}_6\text{H}_5)$] zeigen auch die gleichzeitige Bildung eines Phosphinoxid-Komplexes im Festzustand an. Dementsprechend wird auch die $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ verdoppelt (Fig. 14).

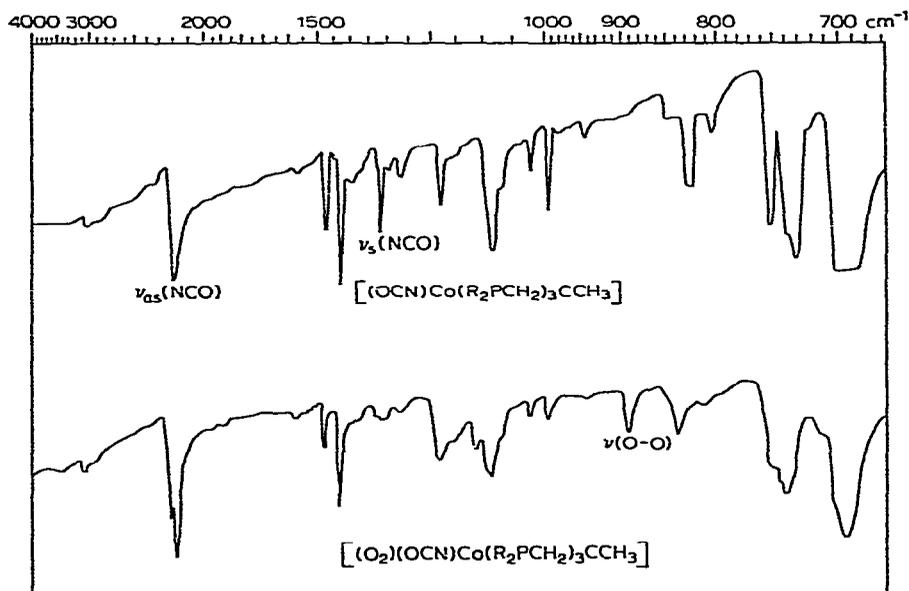


Fig. 14.

Literatur

- 1 W. Hieber und W. Freyer, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 1230.
- 2 A. Sacco, *Atti Accad. Naz. Lincei, Rend.*, 21 (1956) 442; *Ann. Chim. (Roma)*, 43 (1953) 495; 48 (1958) 218.
- 3 R.F. Heck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 657.
- 4 J.A. McCleverty, A. Davison und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1965) 3890.
- 5 P. Szabo, L. Fekete, G. Bor, Z. Nagy-Magos und L. Marko, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 245.
- 6 A.R. Manning, *J. Chem. Soc. A.* (1968) 1135.
- 7 A.R. Manning, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) C41.
- 8 D.J. Thornhill und A.R. Manning, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 6.
- 9 G. Capron-Cotigny und R. Poilblanc, *Bull. Soc. Chim. France*, (1967) 1440.
- 10 J.P. Crow und W.R. Cullen, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 2165.
- 11 D.J. Thornhill und A.R. Manning, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 2086.
- 12 A. Sacco, *Gazz. Chim. Ital.*, 93 (1963) 698.
- 13 R.L. Petersen und K.L. Watters, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 3009.
- 14 N. Geheeb und J. Ellermann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 15 H. Krohberger, H. Behrens und J. Ellermann, *J. Organometal. Chem.*, 46 (1972) 139.
- 16 L.M. Bower und M.B.H. Stiddard, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 235.
- 17 J.F. Schindler und J. Ellermann, unveröffentlichte Ergebnisse; *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 18 J. Ellermann und W. Uller, *Z. Naturforsch. B*, 25 (1970) 1353.
- 19 J. Ellermann, J.F. Schindler, H. Behrens und H. Schlenker, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 20 J. Ellermann und M. Thierling, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 411 (1975) 28.