

## ÜBER DIE UMSETZUNG VON BIS(TETRACARBONYLCOBALT)QUECK- SILBER MIT IMIDAZOL

F. SEEL UND J. RODRIAN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken (Deutschland)*

(Eingegangen den 12. Dezember 1968)

### SUMMARY

Bis(tetracarbonylcobalt)mercury has been found to react with melted imidazole at 130° to give imidazolecobalt(II) bis[tetracarbonylcobaltate(-I)],  $[\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_4)_x][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ , which changes its colour in the imidazole melt reversibly from pink to blue between 70 and 140°. This thermochromism may be explained by a change of the coordination number of the cobalt ion surrounded by imidazole ( $x=6$  resp. 4). At 200° the primary product is converted into diimidazolycobalt,  $\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2$ .

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzung von Bis(tetracarbonylcobalt)quecksilber mit geschmolzenem Imidazol ergibt bei 130° zunächst Imidazolcobalt(II)-bis[tetracarbonylcobaltat(-I)],  $[\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_4)_x][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ , das zwischen 70 und 140° in der Imidazolschmelze reversibel seine Farbe von rosarot nach blau ändert. Diese Thermochromie kann durch einen Wechsel der Koordinationszahl des Cobalt(II)-Ions erklärt werden ( $x=6$  bzw. 4). Aus dem Primärprodukt entsteht bei 200° blaues Diimidazolycobalt,  $\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2$ .

### 1. EINLEITUNG

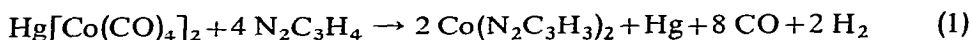
Bisher ist nur die Komplexbildung des Cobalt(II)-Ions mit Imidazol, Methylimidazol und Histamin in wässriger Lösung untersucht worden<sup>1-5</sup>. Die gefundenen Bildungskonstanten lassen auf eine geringe Stabilität der Komplexe schliessen. Im Hinblick auf das Interesse, das die Cobalt-Imidazol-Chemie im Zusammenhang mit Vitamin B<sub>12</sub> beansprucht, überrascht es, dass das einfachste Cobaltderivat des Imidazols bisher noch nicht dargestellt worden ist. Nach der erfolgreichen Synthese des Diimidazolyleisens aus Ferrocen und Imidazol<sup>6</sup> lag es nahe, die entsprechende Cobaltverbindung, das Diimidazolycobalt,  $\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2$ , auf ähnliche Weise herzustellen.

### 2. PRÄPARATIV CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN

Als Ausgangsverbindung für die Darstellung des Cobaltderivates des Imidazols bot sich Bis(tetracarbonylcobalt)quecksilber,  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ , an, welches im

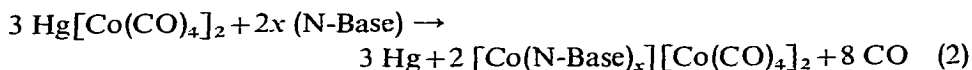
Gegensatz zu Cobalt-tetracarbonyl,  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ , sehr beständig und deshalb leicht zu handhaben ist. Sehr günstig erwies sich fernerhin, dass die Umsetzung im Vakuum in geschmolzenem Imidazol durchgeführt werden konnte. Alle Versuche ergaben, dass je nach Wahl der Reaktionstemperatur zwei deutlich verschiedene Produkte entstehen. Bei  $130^\circ$  bildete sich unter Gasentwicklung und Abscheidung elementaren Quecksilbers eine äusserst luft- und lichtempfindliche Schmelze, die zwischen  $70$  und  $140^\circ$  ihre Farbe reversibel von rosa nach blau änderte. Beim Versuch, aus der erstarrten Schmelze das überschüssige Imidazol abzusublimieren, zersetzte sich die primär entstandene Verbindung offensichtlich teilweise. Aus dem Sublimationsrückstand konnte mittels flüssigen Ammoniaks "Cobalt" extrahiert werden, jedoch liess sich auch aus der Ammoniak-Lösung durch Abkondensieren des Lösungsmittels bei tiefen Temperaturen keine beständige Verbindung isolieren. Der durch Zersetzung des Primärprodukts entstandene blaue Stoff war dagegen an der Luft beständig und in keinem gebräuchlichen Lösungsmittel löslich. Das gleiche Endprodukt entstand sofort, wenn die Umsetzung bei  $200^\circ$  durchgeführt wurde. C,H,N-Analysen und die Bestimmung des Cobaltgehalts ergaben die Substanzformel  $\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2$ .

Um weitere Hinweise auf den Reaktionsmechanismus zu erhalten, wurden die bei der Umsetzung entwickelten Gase mit einer Töplerpumpe abgepumpt und volumetrisch gemessen. Bei  $200^\circ$  wurden pro Grammatom Cobalt fünf Mole Gas entwickelt. Die Oxydation des Gasgemisches mittels Kupfer(II)-oxids ergab, dass darin Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Molverhältnis 4/1 enthalten waren. Die Bildung von Diimidazolycobalt aus Cobaltcarbonylquecksilber und Imidazol verläuft also nach:



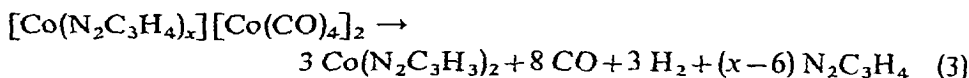
Bei  $130^\circ$  wurden jedoch nur 1.4 bis 1.5 Mole Gas pro Grammatom Cobalt in Freiheit gesetzt. Diese kleinere Gasmenge ergab bei der Oxydation mit Kupfer(II)-oxid nur Kohlendioxid und kein Wasser. Aufschlussreich war fernerhin, dass bei der Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Säuren Cobaltcarbonylwasserstoff entstand, der qualitativ durch seinen charakteristisch unangenehmen Geruch erkannt und massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte.

Wie schon Hieber und Breu<sup>7</sup> bei der Umsetzung von Bis(tetracarbonylcobalt)-quecksilber mit Pyridin und Ammoniak festgestellt haben, verlaufen die Reaktionen dieser Verbindung mit Stickstoffbasen unter Valenzdisproportionierung und gleichzeitiger Abscheidung von Quecksilber allgemein nach



Offensichtlich reagiert Imidazol in entsprechender Weise, und es entsteht als Primärprodukt Imidazolcobalt(II)-bis[tetracarbonylcobaltat(-I)],  $[\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_4)_x][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ . Die Löslichkeit des Stoffes in flüssigem Ammoniak und die Bildung von Cobaltcarbonylwasserstoff bei der Einwirkung von Säuren stehen mit dieser Auffassung in Einklang. [Nach Gl. (2) dürften pro g-Atom nur 1.33 statt 1.4 bis 1.5 Mole Gas entwickelt werden. Im Hinblick auf die Unbeständigkeit des Primärproduktes ist es nicht verwunderlich, dass es schwer ist, die Reaktion auf der ersten Stufe anzuhalten, und schon ein geringer Teil des Endproduktes Diimidazolycobalt gebildet wird, ehe das Ausgangsprodukt vollständig umgesetzt ist.] Die weitere Umwandlung

des Imidazolcobalt(II)-bis(tetracarbonylcobaltats) in Diimidazolycobalt bei Temperaturerhöhung vollzieht sich offensichtlich nach:



Die Unlöslichkeit des Diimidazolycobalts in flüssigem Ammoniak deutet darauf, dass die Verbindung koordinationspolymer ist (vgl. hierzu Abschnitt 3).

### 3. SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Die spektroskopische Untersuchung der reversiblen Thermochromie der Lösung des Primärproduktes in geschmolzenem Imidazol lieferte Hinweise auf die Koordinationszahl  $x$  (Vgl. hierzu Fig. 1). Die Spektren zeigten bei niedrigen Tem-

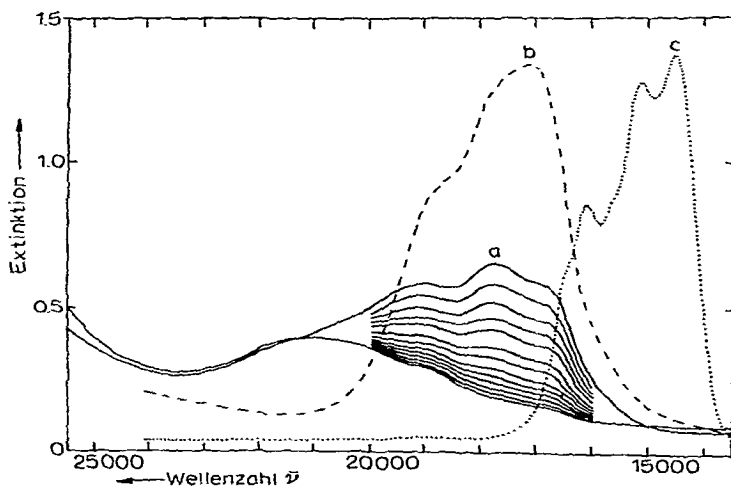


Fig. 1. a: Spektrale Änderung des Primärproduktes der Umsetzung von Bis(tetracarbonylcobalt)quecksilber mit Imidazol beim Erwärmen von 70 bis 117° in Intervallen von 4°. b: Lichtabsorption des Diimidazolycobalts in Kaliumbromid. c: Vergleichsspektrum des Tetrachlorocobalt(II)-Ions. (Konzentrationsverhältnisse: a: 20 mg  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2 + 5.0 \text{ g C}_3\text{N}_2\text{H}_4$ . Schichtdicke  $D = 10 \text{ mm}$ ; b: 3 mg  $\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2$  in 1.8 g KBr,  $D = 1.3 \text{ mm}$ ; c: 4 mg  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  in 10 ml 8 N HCl.  $D = 10 \text{ mm}$ .)

peraturen (d.h. etwa 70°) nur eine ausgeprägte Bande bei  $21550 \text{ cm}^{-1}$  ( $464 \text{ m}\mu$ ) mit relativ niedriger Extinktion. Bei Temperaturerhöhung nahm die Extinktion dieser Bande langsam ab, und es bildete sich bei  $17700 \text{ cm}^{-1}$  ( $565 \text{ m}\mu$ ) eine neue dreiteilige Bande mit wesentlich höherer Extinktion aus. Die Bande bei  $21550 \text{ cm}^{-1}$  kann auf Grund ihrer schwachen Extinktion und der Lage ihres Absorptionsmaximums dem Übergang  ${}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{P})$  des oktaedrisch koordinierten Cobalt-Ions zugeordnet werden<sup>8,9</sup>. Im Hinblick auf ihre Struktur und hohe Extinktion lässt sich die dreiteilige Bande dem Übergang  ${}^4A_2(\text{F}) \rightarrow {}^4T_1(\text{P})$  des Cobalt(II)-Ions mit tetraedrischer Koordination zuordnen<sup>8-10</sup>. Tatsächlich zeigen Literaturangaben für Hexaaquocobalt(II)- und Tetrachlorocobaltat(II)-Verbindungen, dass die Extinktionswerte der entsprechenden Imidazolcobalt-Komplexe und die Strukturen der Banden sehr ähnlich sind. Ein Unterschied besteht nur bezüglich der Lage der Lichtabsorption der Imidazolcobalt-Komplexe, welche nach höheren Wellenzahlen verschoben ist. Qualitativ

lässt sich dieser Unterschied aus der "spektrochemischen Reihe"<sup>11</sup> mit der Annahme erklären, dass das Verhalten des Imidazols als Komplexligand dem des Pyridins oder Ammoniaks ähnlich ist. Die Lagen der drei Banden des Tetrachlorocobalt(II)-ions in Wasser, des Tetrakis(imidazol)cobalt(II)-bis(tetracarbonylcobalts) in Imidazol und des diesem nahestehenden Bis(dipyrazolylboranato)cobalt(II)-Ions<sup>12</sup> in Methylchlorid, welche dem Übergang  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$  zuzuordnen sind, können aus Tabelle 1 entnommen werden.

TABELLE 1

LAGE DER DREI MAXIMA DES ÜBERGANGES  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$  TETRAEDRISCH KOORDINIRTER COBALT(II)-KOMPLEXE IN  $\text{CM}^{-1}$

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in $\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}(\text{NC}_3\text{H}_3\text{NH})_2^+$ in $\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_4$	$\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2$ in KBr	$\text{Co}[(\text{NC}_3\text{H}_3\text{N})_2\text{BH}_2]_2$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
14500	16900	17100	17100
15100	17700	17600	18100
16100	18900	18800	19000

Die Thermochromie des Primärproduktes—welche in gleicher Weise auch eine Lösung von wasserfreiem Cobalt(II)-chlorid in Imidazol zeigt—erklärt sich also durch den Wechsel der Koordinationszahl des  $\text{Co}^{2+}$ -Ions. Bei niedrigen Temperaturen liegt vorwiegend oktaedrisch koordiniertes Cobalt(II) vor, während mit zunehmender Temperatur durch den Entropieeffekt die tetraedrische Koordination begünstigt wird.

Die Lichtabsorption einer dünnen Schicht aus gepresstem Kaliumbromid und Diimidazolylcobalt zeigte, dass in dieser Verbindung das Cobalt(II)-ion, der "Struktursubstanzformel"  $[\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_{4/2}]_G$  entsprechend, ebenfalls tetraedrisch koordiniert ist (Vgl. Fig. 1 und Tabelle 1).

Diimidazolylcobalt ist bis  $300^\circ$  unschmelzbar und unzersetzlich, in den Lösungsmitteln Wasser, Methanol, Äthanol, Aceton, Benzol, Acetonitril, Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid unlöslich und wird von verdünnten Säuren langsam, von konzentrierteren jedoch sehr rasch zersetzt.

#### 4. EXPERIMENTELLES

##### 1. Umsetzung von Bis(tetracarbonylcobalt)quecksilber mit Imidazol bei $130^\circ$

Die Untersuchung wurde in einem senkrecht stehenden zylindrischen Glasgefäß (A) von 150 mm Länge und 25 mm Durchmesser mit angesetztem Vakuumhahn durchgeführt, in das von oben her ein Kühlfinger eingeführt werden konnte, der 30 mm über dem Boden des Gefäßes endete. Durch ein von der Seite her eingeführtes Heberrohr und ein Druckausgleichsrohr mit Hahn (H) war das Gefäß mit einem etwas kleineren "Schlenk-Rohr" (B) verbunden. Schliffverbindungen ermöglichten den Austausch des Kühlfingers und des Unterteiles des Schlenkrohres mit Hahnausgang. Im Gefäß A wurde zunächst im Vakuum ein feingepulvertes Gemisch aus 0.543 g (1 mMol) Bis(tetracarbonylcobalt)quecksilber<sup>13</sup> und 1.38 g (20 mMol) durch Vakuumsublimation gereinigtes Imidazol auf  $90\text{--}100^\circ$  erhitzt. Nach dem Schmelzen des Imidazols begann sofort eine sehr heftige Gasentwicklung. Später entwich aus

der zunächst braunen Schmelze langsamer Gas, und es schied sich metallisches Quecksilber in Kügelchen ab. Nun wurde innerhalb von 30 Min die Reaktionstemperatur auf 130° erhöht. Nach 3 Stunden war eine blaue Schmelze entstanden, aus der kein weiteres Gas mehr entwich. Während des Abkühlens änderte die Schmelze ihre Farbe nach rosa; bei ungefähr 70° erstarrte sie kristallin. Schliesslich wurde bei 50° das überschüssige Imidazol an den mit Methanol und Trockeneis gekühlten Finger sublimiert. Unter Spülung mit Reinst-Stickstoff wurde nun der Kühlfinger gegen einen zweiten ausgetauscht. Damit war das absublimierte Imidazol aus dem Reaktionsgefäss entfernt.

Zur Extraktion des Reaktionsproduktes aus dem Rückstand wurde unter Kühlung des Fingers und des Schenkels A auf -80° mit Methanol/Trockeneis-Mischung über Natrium getrocknetes Ammoniak einkondensiert. Um die Ammoniaklösung in das Gefäss B zu überführen, wurde nun der Hahn H geschlossen und B mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Lösung wurde dadurch unter ihrem eigenen Druck durch das Heberrohr in B übergeleitet. Dann wurde der Hahn H wieder geöffnet und das Ammoniak in A zurückkondensiert. Nach mehrmaligem Wiederholen der Extraktion blieben in A nur Quecksilber und das Sekundärprodukt zurück. Nach Abkondensieren des Ammoniaks zersetzte sich auch der extrahierte Stoff im Verlauf weniger Stunden in das tief blaue Endprodukt.

## 2. Umsetzung bei 200°

In einer kleinen Vakuumsublimationsapparatur wurden 0.543 g (1 mMol) Bis(tetracarbonylcobalt)quecksilber und 1.5 g Imidazol zunächst auf 90° erhitzt. Nachdem die Gasentwicklung abgeklungen war, welche beim Schmelzen des Imidazols einsetzte, wurde die Temperatur innerhalb einer Stunde auf 200° gesteigert. Nun

TABELLE 2

KOHLENMONOXID- UND WASSERSTOFFENTWICKLUNG BEI DER UMSETZUNG VON BIS(TETRACARBONYLCOBALT)-QUECKSILBER MIT IMIDAZOL

Temp.	Mol CO/g-Atom Co		Mol H <sub>2</sub> /g-Atom Co	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
130°	1.33	1.46		
200°	4.00	4.015	1.00	0.975

begannen sich blaue, 1–2 mm lange Kristallnadeln abzuscheiden. Nach einer weiteren Stunde war die Reaktion beendet. Überschüssiges Imidazol wurde durch Absublimieren bei 80° von der blauen kristallinen Verbindung getrennt. Das metallische Quecksilber wurde mechanisch entfernt. Die Ausbeute an Diimidazolylcobalt war quantitativ. (Gef.: C, 36.9; H, 3.04; Co, 31.0; N, 28.8. C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>CoN<sub>4</sub> ber.: C, 37.3; H, 3.14; Co, 30.5; N, 29.0%.)

DANK

Dem Verband der Chemischen Industrie (Fonds der Chemie) danken wir für Sachbeihilfen und der Stiftung Volkswagenwerk für die Bereitstellung von Mitteln zur Beschaffung des Massenspektrometers.

## LITERATUR

- 1 J. SCHUBERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 3442.
  - 2 N. C. LI, J. M. WHITE UND E. DOODY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 6219.
  - 3 J. T. EDSALL, G. FELSENFELD, D. S. GOODMAN UND F. R. N. GURD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 3054.
  - 4 N. C. LI, TING LI CHU, C. T. FUJII UND J. M. WHITE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 859.
  - 5 B. L. MICKEL UND A. C. ANDREWS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 5291.
  - 6 F. SEEL UND V. SPERBER, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 38.
  - 7 W. HIEBER UND R. BREU, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 1259.
  - 8 F. A. COTTON UND G. WILKINSON, *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience, New York, 1962, S. 725; *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1967, S. 814.
  - 9 H. L. SCHLÄFER UND G. GLIEMANN, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M., 1967, S. 91.
  - 10 F. A. COTTON, D. M. L. GOODGAME UND M. GOODGAME, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4690.
  - 11 R. TSUCHIDA UND M. KOBAYASKI, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 13 (1938) 47.
  - 12 J. P. JESSON, S. TROFIMENKO UND D. R. EATON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3148.
  - 13 W. HIEBER UND V. TELLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 249 (1942) 43.
- J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 479-484