

## ÜBER DIE REAKTIONEN VON DIKOBALTOKTACARBONYL MIT BOR- UND ALUMINIUMHALOGENIDEN. EIN BEITRAG ZUR FRAGE DES REAKTIONSMECHANISMUS DER BILDUNG VON METHYLIDYNTRIKOBALT-NONACARBONYL-CLUSTERVERBINDUNGEN

GÜNTER SCHMID und VOLKER BÄTZEL

*Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn (Deutschland)*

(Eingegangen den 15 Mai 1972)

### SUMMARY

The reactions of dicobaltoctacarbonyl with  $\text{Cl}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Br}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  and  $\text{Br}_3\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  in benzene at  $60^\circ$  lead to the methylidyne tricobalt-nonacarbonyl cluster compounds  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  and  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COAlBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . The IR-,  $^{11}\text{B}$ -, ESR- and mass spectra are discussed. The reaction of  $\text{AlBr}_3$  with  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  leading to the cluster system  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COAlBr}_2\cdot\text{AlBr}_3$  via the addition compound  $\text{Co}_2(\text{CO})_8\cdot\text{AlBr}_3$  allows conclusions on the mechanism of the formation of methylidyne tricobalt-nonacarbonyl cluster compounds.

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktionen von Dikobaltoktacobonyl mit  $\text{Cl}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Br}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und  $\text{Br}_3\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  in Benzol bei  $60^\circ$  führen zu den Methylidyntrikobalt-nonacarbonyl-Clusterverbindungen  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COAlBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Die IR-,  $^{11}\text{B}$ -, ESR- und Massenspektren werden diskutiert. Die Umsetzung von  $\text{AlBr}_3$  mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , die über die Additionsverbindung  $\text{Co}_2(\text{CO})_8\cdot\text{AlBr}_3$  zu dem Clustersystem  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COAlBr}_2\cdot\text{AlBr}_3$  führt, erlaubt Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus bei der Bildung von Methylidyntrikobalt-nonacarbonyl-Clusterverbindungen.

---

### EINLEITUNG

Seit der Beschreibung der ersten Methylidyntrikobalt-nonacarbonyl-Clusterverbindungen vom Typ  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CY}$  im Jahre 1958<sup>1</sup> wurde eine Vielzahl dieser Komplexe bekannt. Sowohl die strukturellen als auch die chemischen Eigenschaften dieser Substanzklasse wurden hinreichend untersucht. Versuche, das in der tetraedrischen Clustereinheit  $\text{Co}_3\text{C}$  befindliche Kohlenstoffatom durch andere Hauptgruppenelemente zu ersetzen, haben nur zum geringen Teil Erfolge zeitigen können. Die Synthese von  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}^2$ ,  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>3</sup>,  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{Se}^4$  oder  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{Ge}-\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>5</sup> sind allerdings Beispiele dafür, dass die Möglichkeit des Einbaues verschie-

dener Heteroatome in die Clustereinheit grundsätzlich gegeben ist. Um so erstaunlicher erscheint die Tatsache, dass die Elemente Bor und Silicium bislang nicht anstelle des Kohlenstoffs in  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CY}$  verwendet werden konnten. Vielmehr finden sich diese Elemente als Bestandteil des Liganden Y wie z.B. im  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COSiR}_3$ <sup>6</sup> oder  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBH}_2\text{NR}_3$ <sup>7</sup>. Entsprechend gebunden sind die Boratome in dem kürzlich beschriebenen Clustersystem  $\text{Co}_3(\text{CO})_6[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ <sup>8</sup>.

Die Frage nach dem Reaktionsablauf bei der Bildung dieser Verbindungen ergibt sich aus der Tatsache, dass von den Hauptgruppenelementen z.B. Kohlenstoff und Germanium als Clusteratome dienen können, während für die Elemente Bor und Silicium diese Fähigkeit aus bislang unerklärlichen Gründen nicht zu bestehen scheint.

Die Verschiedenheit der Reaktionsabläufe dürfte zum Teil in der Unterschiedlichkeit der Ausgangsverbindungstypen zu suchen sein. Ganz gewiss ist der Mechanismus für die Reaktion von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  mit  $\text{BCl}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  ein anderer als für die Umsetzung von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  mit  $\text{H}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ <sup>7</sup>. Ebenso können die Reaktionen von Dikobaltoktacobonyl mit Siliciumhalogeniden bzw. Germaniumwasserstoffen<sup>5</sup> nicht verglichen werden. Um zu einer einheitlichen Betrachtungsweise zu kommen, haben wir begonnen, Halogenide der IIIb- und IVb-Elemente auf ihr Reaktionsverhalten gegenüber  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  zu studieren. Diese systematischen Untersuchungen haben zum Ziel, eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten z.B. von Kohlenstoff und Germanium einerseits, Silicium und Bor oder Aluminium andererseits zu geben.

#### REAKTIONEN VON DIKOBALTOKTACARBONYL MIT BOR- UND ALUMINIUMHALOGENIDEN

Die Reaktion zwischen  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  und  $\text{CCl}_4$  bei 60°, die zu  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CCl}$  führt<sup>9</sup>, vollzieht sich nach folgender Stöchiometrie:



Überträgt man diese Verhältnisse auf Reaktionen mit den Elementen Bor und Aluminium, so scheint es gegeben, deren Halogenide als Additionsverbindungen  $\text{X}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  bzw.  $\text{X}_3\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  zu verwenden. Lässt man dementsprechend  $\text{Cl}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  in Benzol bei 60° mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  im Molverhältnis 4/9 reagieren, so erhält man die Methylidyntrikobalt-nonacarbonyl-Verbindung  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  in Form roter Kristalle. Der Reaktionsverlauf fordert jedoch, wie aus Gl. (2) ersichtlich, eine andere Stöchiometrie:



Demnach erfüllt  $\text{Cl}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  nicht die gleichen Funktionen wie  $\text{CCl}_4$ , was ja zur Bildung von  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  führen müsste.

Denselben Reaktionsverlauf nimmt die Umsetzung von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  mit  $\text{Br}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Als Clusteratom fungiert hier wie in der Chlorverbindung ein Kohlenstoffatom, welches eine  $\text{OBBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Gruppe trägt. Das Element Bor wird, jedenfalls bei dieser Art von Reaktionsverlauf, Bestandteil des Liganden Y, wie schon in den Beispielen  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und  $\text{Co}_3(\text{CO})_6[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$  gezeigt worden war.

Gleichartig verhält sich  $\text{Br}_3\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Es reagiert mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  zum dunkelroten  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COAlBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .



Die 3 Komplexe  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBrCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COAlBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  sind dunkelrote, nicht sublimierbare, kristalline Verbindungen, von denen nur die Aluminiumverbindung empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit ist.

In Benzol lösen sie sich gut mit intensiv roter Farbe. Beim Erhitzen ist kein definierter Schmelzpunkt zu beobachten. Vielmehr tritt zwischen 80 und 100° langsame Zersetzung unter Dunkelfärbung ein.

#### Spektroskopische Untersuchungen und Struktur

##### IR-Spektren

Die IR-Spektren der drei dargestellten Verbindungen sind im aufgenommenen Bereich von 4000 bis  $400 \text{ cm}^{-1}$  sehr ähnlich. Im  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsbereich gleichen sie weitgehend denjenigen anderer Clustersysteme vom Typ  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CY}$ . Das übrige Spektrum wird geprägt durch die Schwingungen der  $\text{BX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ - bzw.  $\text{AlBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Gruppen.

TABELLE 1

VERGLEICH DER  $\nu(\text{CO})$ -SCHWINGUNGEN EINIGER KOMPLEXE VOM TYP  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CY}$  (in  $\text{cm}^{-1}$ )

Y	$\nu(\text{CO})^a$
$\text{H}^{10}$	2106 m, 2057 sst, 2041 s, 2023 m
$\text{Cl}^{10}$	2108 m, 2062 sst, 2046 s, 2030 m
$\text{CH}_3^{10}$	2102 m, 2052 sst, 2038 s, 2018 m
$\text{OBH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^7$	2092 m, 2040 sst, 2025 s, 2020 m
$\text{OBrCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	2100 m, 2060 st, 2038 sst, 2022 st
$\text{OBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	2098 m, 2048 st, 2030 sst, 2018 st
$\text{OAlBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	2095 m, 2055 st, 2038 sst, 2022 st

<sup>a</sup> m = mittel, s = schwach, st = stark, sst = sehr stark.

In Tabelle 1 sind die  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der drei Komplexe sowie vergleichsweise einiger anderer Methylidyntrikobalt-nonacarbonyl-Clusterverbindungen zusammengestellt.

Wie in den übrigen Beispielen finden sich auch bei den Bor- und Aluminiumverbindungen je vier  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen. Brückengebundene CO-Gruppen sind auf Grund des IR-Spektrums auszuschließen. Unterhalb  $1800 \text{ cm}^{-1}$  sind die Schwingungen der Liganden Y zu finden, auf die hier nicht eingegangen sei, da sie zur Strukturfrage nicht beitragen.

##### Massenspektrum von $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBrCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

Massenspektroskopische Untersuchungen von Methylidyntrikobalt-nona-

TABELLE 2

FRAGMENTIERUNGSSCHEMA VON  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 

<i>m/e</i>	<i>Ion</i>		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
639		$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$	
611	$\text{Co}_3(\text{CO})_8\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$		
583	$\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$		
555	$\text{Co}_3(\text{CO})_6\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$		
538			$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBCl}_2^+$
527	$\text{Co}_3(\text{CO})_5\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$		
510			$\text{Co}_3(\text{CO})_8\text{COBCl}_2^+$
499	$\text{Co}_3(\text{CO})_4\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$		
482			$\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{COBCl}_2^+$
471	$\text{Co}_3(\text{CO})_3\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$		
454			$\text{Co}_3(\text{CO})_6\text{COBCl}_2^+$
443	$\text{Co}_3(\text{CO})_2\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$		
426			$\text{Co}_3(\text{CO})_5\text{COBCl}_2^+$
415	$\text{Co}_3(\text{CO})\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$		
398			$\text{Co}_3(\text{CO})_4\text{COBCl}_2^+$
387	$\text{Co}_3\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$		
370			$\text{Co}_3(\text{CO})_3\text{COBCl}_2^+$
342			$\text{Co}_3(\text{CO})_2\text{COBCl}_2^+$
314			$\text{Co}_3(\text{CO})\text{COBCl}_2^+$
286		$\text{Co}_3\text{COBCl}_2^+$	
224		$\text{Co}_3\text{CCl}^+$	
182		$\text{Cl}_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$	
171		?	
149		?	
144		?	
118		$\text{ClBN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$	
101		$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$	

carbonyl-Komplexen zeigen, dass die tetraedrische Clustereinheit  $\text{Co}_3\text{C}$  besonders stabil ist, da sie bis zum Verlust sämtlicher Liganden erhalten bleibt. Erst danach erfolgt ihr Zerfall in  $\text{Co}_2\text{C}$  und  $\text{CoC}$ -Bruchstücke<sup>11,12</sup>. Diesem Verhalten schliessen sich die hier diskutierten Komplexe an, was am Beispiel des  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  gezeigt sei.

Das Spektrum wurde bei einer Temperatur von 90° und einer Elektronenenergie von 70 eV aufgenommen. In Tabelle 2 sind nur die Peaks mit  $m/e > 100$  angegeben, da tiefer liegende Bruchstücke hauptsächlich Abbauprodukte des Liganden  $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  darstellen.

Dem Peak mit dem  $m/e$ -Wert 639 lässt sich das Molekülion  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$  zuordnen. Es folgt der zu erwartende schrittweise CO-Abbau bis zur Clustereinheit  $\text{Co}_3\text{COBCl}_2^+$  (Reihe a). Ausser dieser Zerfallsreihe lässt sich noch eine zweite erkennen, bei der zuerst durch Verlust des Triäthylamins das  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBCl}_2^+$ -Ion entsteht. Von diesem ausgehend tritt dann ebenfalls wieder schrittweiser CO-Abbau ein (Reihe c), ähnlich den Beobachtungen bei der Dimethylidyn-Verbindung  $\text{Co}_3(\text{CO})_6[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2^8$ . Die zugeordneten Fragmente zeigen alle das

geforderte Isotopenmuster, das im Wesentlichen durch die Bor- und Chlorisotope der  $\text{BCl}_2$ -Gruppe geprägt ist.

#### ESR-Untersuchungen

Bei der berechtigten Annahme äquivalenter Strukturen von  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COAlBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  bzw.  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ <sup>7</sup> oder allgemein den  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CY}$ -Clustersystemen, sollten die hier beschriebenen Verbindungen ebenfalls diamagnetisch sein. Zur Bestätigung wurden die drei Komplexe ESR-spektroskopisch untersucht. In keinem Fall zeigte die benzolische Lösung ein Signal. Diese negativen Ergebnisse sprechen für den Diamagnetismus der Verbindungen. Jedes Kobaltatom besitzt demnach Edelgaskonfiguration, da es formal durch die Bindung mit drei CO-Gruppen sechs, durch die Kobalt-Kohlenstoff-Bindung ein und durch die zwei Co-Co-Bindungen zwei Elektronen erhält, während z.B. in dem paramagnetischen  $\text{Co}_3(\text{CO})_6[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$  jedem Co-Atom nur 17 Elektronen zukommen<sup>8</sup>.

#### Kernresonanzuntersuchungen

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der beschriebenen Verbindungen sind wenig aufschlussreich. Sie zeigen nur jeweils die erwarteten Signale der  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Liganden.

Dagegen lassen die  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzspektren Rückschlüsse auf den Hybridisierungsgrad des Boratoms zu. Die geringen Konzentrationen an Bor in den benzolischen Lösungen der Verbindungen liessen qualitativ nur recht unbefriedigende Spektren resultieren. Zuverlässig auswertbar war nur das Spektrum von  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Es zeigt erwartungsgemäss ein Signal, wie es für  $sp^3$ -hybridisiertes Bor charakteristisch ist, nämlich bei etwa  $-8 \pm 2$  ppm, bezogen auf  $\text{BF}_3$ -Ätherat als ext. Standard, wie der Vergleich mit anderen,  $sp^3$ -hybridisiertes Bor enthaltenden Verbindungen zeigt:  $\text{Cl}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  ( $-10.2$  ppm),  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  ( $-0.3$  ppm),  $\text{Co}_3(\text{CO})_6[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$  ( $-7.5$  ppm),  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  ( $-8$  ppm).

#### Strukturen

Die spektroskopischen Untersuchungen lassen keine Zweifel, dass es sich bei den Verbindungen  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COAlBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  um tetraedrische Clustersysteme mit  $\text{Co}_3\text{C}$ -Einheiten handelt, wobei zur Clusterbildung eine CO-Gruppe des Dikobaltoktacobonyls Verwendung gefunden hat. Demnach sind die Elemente Bor und Aluminium Bestandteil des Liganden L, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist.

#### REAKTIONSMCHANISMUS

Die Frage, warum Kohlenstoff in das Clustersystem als Heteroatom leicht eingebaut werden kann, während die Elemente Bor, Aluminium oder Silicium an das Sauerstoffatom einer zuvor dem  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  eigenen Carbonylgruppe gebunden werden, lässt sich wohl erst nach besserer Kenntnis der Mechanismen der bislang bekannt gewordenen Reaktionen zufriedenstellend beantworten. In fast allen Fällen werden Clustersysteme vom Typ  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CY}$  durch Umsetzung von Dikobaltoktacobonyl mit einfachen organischen Verbindungen hergestellt, die  $\text{X}_3\text{C}$ -Gruppen oder end-

ständige Doppel- bzw. Dreifachbindungen besitzen. Das in den Tetraeder eingebaute Kohlenstoffatom stammt nicht aus dem  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  sondern wird durch die verwendete organische Verbindung eingeführt.

Es ist anzunehmen, dass die reaktionsentscheidenden Schritte, nämlich Einbau des IIIb- oder IVb-Elements in das Clustersystem oder dessen Verwendung als Sauerstoff-gebundener Ligand, durch die Primärstufen dieser komplizierten Reaktionen bestimmt werden. Um möglichst einfache Verhältnisse gerade bei den ersten Reaktionsschritten zu gewährleisten, erschien es sinnvoll, ausserdem das Verhalten von reinen Bor- und Aluminiumhalogeniden gegenüber Dikobaltoktacobonyl zu studieren.

Die Umsetzung von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  mit  $\text{AlBr}_3$  bei Raumtemperatur wurde bereits 1958 beschrieben<sup>13</sup>. Sie führt zu dem gelben Addukt  $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlBr}_3$ . Eine erneute IR-spektroskopische Untersuchung dieses Komplexes ergab, dass in früheren Arbeiten eine sehr starke Schwingung bei  $1595 \text{ cm}^{-1}$  unberücksichtigt geblieben war. Diese Schwingung ist ohne Zweifel einer brückenständigen CO-Gruppe zuzuordnen,

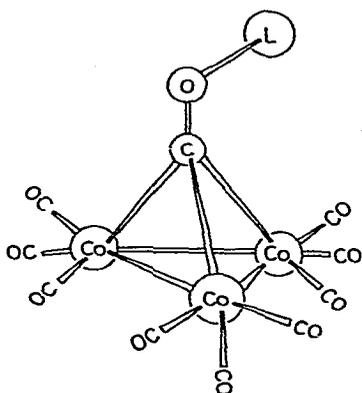


Fig. 1. Strukturvorschlag für die Komplexe  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COL}$ . ( $\text{L} = \text{Cl}_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{Br}_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{Br}_2\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ).

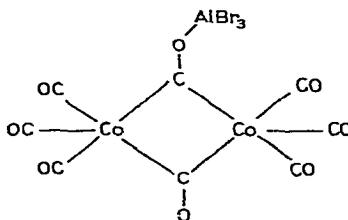


Fig. 2. Strukturvorschlag für  $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlBr}_3$ .

an die das  $\text{AlBr}_3$  koordiniert ist. Demnach kann der von den Autoren gemachte Strukturvorschlag für  $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlBr}_3$  (Mehrzentrenbindung zwischen den Kobaltatomen und dem Aluminium) nicht richtig sein. Vielmehr wird eine Struktur nach Fig. 2 nahegelegt.

Es ist naheliegend, diese Additionsverbindung als Vorstufe bei der Bildung von Clusterverbindungen des Typs  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COAlBr}_2$  anzunehmen. Folglich sollte der Komplex  $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlBr}_3$  beim Erwärmen ebenfalls zur Clusterbildung mit Sauerstoff-gebundener  $\text{AlBr}_2$ -Gruppe führen.

Erhitzt man demgemäss  $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlBr}_3$  in Benzol auf  $60^\circ$ , so ist neben einer Gasentwicklung und Abscheidung von  $\text{CoBr}_2$  die Bildung einer braunen Lösung zu beobachten, welche die Methylidyntrikobalt-nonacarbonylverbindung  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COAlBr}_2 \cdot \text{AlBr}_3$  enthält.  $\text{AlBr}_3$  fungiert hier zusätzlich als Ligand zur koordinativen Absättigung der  $\text{AlBr}_2$ -Gruppe, da Triäthylamin wie bei den oben beschriebenen

Versuchen nicht zugegen ist. Die Koordination von  $\text{AlBr}_3$  an eine CO-Gruppe des Kobalt-carbonylsystems ist IR-spektroskopisch auszuschließen, da in diesem Fall eine starke Erniedrigung der entsprechenden CO-Frequenz zu erwarten wäre, was jedoch nicht beobachtet wird. Vielmehr gleicht der  $\nu(\text{CO})$ -Bereich dem der übrigen Spektren dieser Verbindungsklasse und weist Banden bei 2112, 2061, 2040 und 2020  $\text{cm}^{-1}$  auf.

Als Strukturvorschlag für  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COAlBr}_2 \cdot \text{AlBr}_3$  ergibt sich deshalb zwangsläufig Fig. 3.

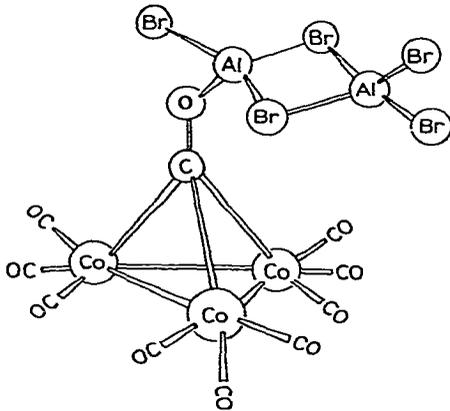
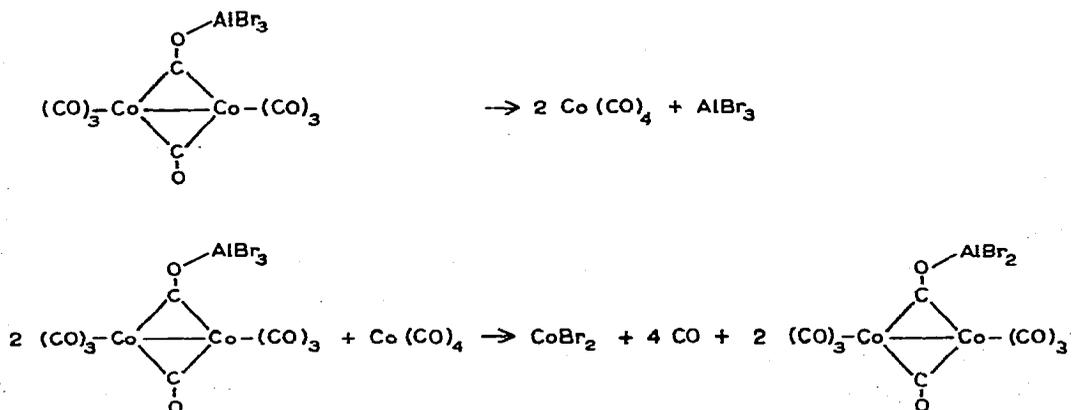
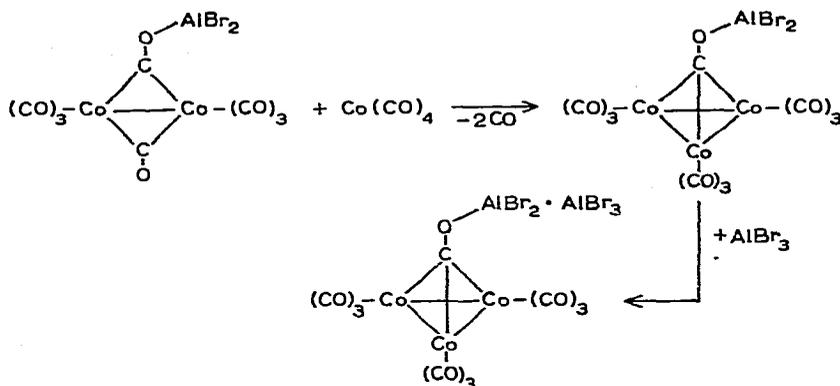


Fig. 3. Strukturvorschlag für  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COAlBr}_2 \cdot \text{AlBr}_3$ .

Die Verwendung von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlBr}_3$  als Vorstufe zur Synthese obigen Komplexes sowie die dabei vor sich gehende Bildung von  $\text{CoBr}_2$  und CO erlaubt folgenden Vorschlag für den Reaktionsmechanismus.





Durch den teilweisen Zerfall des Adduktes  $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlBr}_3$  entstandene  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Radikale führen unter Bildung von  $\text{CO}$  und  $\text{CoBr}_2$  zu dem Zwischenprodukt  $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{COAlBr}_2$ , welches mit weiteren  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Radikalen unter  $\text{CO}$ -Abspaltung die endgültige Clusterstruktur ergibt. In dieser wird das im ersten Reaktionsschritt freigesetzte  $\text{AlBr}_3$  an die ungesättigte  $\text{AlBr}_2$ -Gruppe koordiniert. Die Frage, ob dieser einfache Mechanismus auch auf die Reaktion von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  mit  $\text{Br}_3\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  zu übertragen ist, kann mit Sicherheit noch nicht beantwortet werden. Eine Addition von  $\text{Br}_3\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  an  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  ist wegen der koordinativen Absättigung des Aluminiums nicht möglich. Dagegen ist eine bei  $60^\circ$  eintretende partielle Dissoziation des Adduktes in  $\text{AlBr}_3$  und  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  denkbar, so dass der Reaktionsablauf dem beschriebenen entsprechen würde.

Ebenfalls noch ungeklärt ist die Frage, ob ein entsprechender Mechanismus für die Borverbindungen gilt. Der Versuch, bei Raumtemperatur eine Additionsverbindung  $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{BBr}_3$  zu erhalten führte nur zu dem Ergebnis, dass in benzolischer Lösung  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  und  $\text{BBr}_3$  in eine Gleichgewichtsreaktion treten. Das  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzspektrum einer benzolischen Lösung von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  und  $\text{BBr}_3$  zeigt neben dem Signal für  $\text{BBr}_3$  bei  $-39.4$  ppm ein zweites, schwächeres bei  $-24.4$  ppm, gemessen gegen  $\text{BF}_3$ -Ätherat als extern. Standard, das wohl einem an das  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  locker koordinierten  $\text{BBr}_3$  zuzuordnen ist. Isolierbar dagegen ist eine Additionsverbindung  $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{BBr}_3$  nicht. Dennoch legt auch dieses Addukt nahe, dass der Angriff des Borhalogenids bei der Reaktion mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  am Sauerstoffatom einer Carbonylgruppe erfolgt.

Legt man den Reaktionen von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  mit  $\text{Cl}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Br}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und  $\text{Br}_3\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  einen ähnlichen Reaktionsverlauf zugrunde wie der Reaktion zwischen  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  und  $\text{AlBr}_3$ , die als Modellreaktion zu betrachten ist, so wird verständlich, warum die Elemente Bor und Aluminium nicht Bestandteil des Clusters werden, sondern weiterhin an den Sauerstoff gebunden bleiben. Die Stabilität der resultierenden B-O- und Al-O-Bindungen dürfte dabei von entscheidender Bedeutung sein.

Die Frage, welche Voraussetzungen gegeben sein müssen, dass nicht ein carbonyleigenes Kohlenstoffatom, sondern andere Hauptgruppenelemente Bestandteil des Tetraeders werden, sollen laufende Untersuchungen mit weiteren IIb- und IVb-Elementen beantworten helfen.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Darstellung, Reinigung und Aufbewahrung der Verbindungen erfolgte unter gereinigtem Stickstoff. Für Arbeiten im Vakuum stand eine konventionelle Hochvakuumanlage zur Verfügung. Sämtliche Lösungsmittel wurden in Umlaufapparaturen absolutiert und frisch destilliert eingesetzt.

$\text{Cl}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  wurde nach Literaturvorschrift<sup>14</sup> hergestellt.  $\text{Br}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und  $\text{Br}_3\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  konnten in Analogie zu  $\text{Cl}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  erhalten werden.  $\text{BBr}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  und  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  wurden käuflich erworben.

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

*Darstellung von  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$* 

0.87 g (4.0 mMol)  $\text{Cl}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  wurden in 50 ml Benzol gelöst. Dazu wurde bei 60° unter Rühren eine Lösung von 3.0 g (8.8 mMol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in 200 ml Benzol zugetropft. Es setzte sofort eine lebhafte CO-Entwicklung ein, die vom Ausscheiden von grünem  $\text{CoCl}_2$  begleitet wurde, während die Lösung sich dunkelrot färbte. Nach Beendigung der Gasentwicklung (ca. 3 Stdn.) wurde das  $\text{CoCl}_2$  abgefrittet und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der dunkelrote bis schwarze Rückstand wurde fünfmal mit je 50 ml Pentan extrahiert, um gebildetes  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  zu entfernen. Anschliessend wurde einen Tag im Hochvakuum getrocknet, wobei kleine Mengen nichtumgesetzten Kobaltcarbonyls absublimierten. Ausbeute 1.9 g  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , 48% bezogen auf eingesetztes  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . (Gef.: C, 29.13; H, 2.68; B, 1.6; Cl, 11.7; Co, 28.0; N, 2.0.  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{BCl}_2\text{Co}_3\text{NO}_{10}$  ber.: C, 30.01; H, 2.36; B, 1.69; Cl, 11.09; Co, 27.64; N, 2.19%.) Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol) gef.: 660; ber.: 639.81.

*Darstellung von  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$* 

In Anlehnung an die Darstellung von  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  wurde unter denselben Bedingungen und Begleiterscheinungen aus 3.0 g (8.8 mMol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in 200 ml Benzol und 1.4 g (4.0 mMol)  $\text{Br}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  in 50 ml Benzol  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  dargestellt. Ausbeute 2.2 g, 45% bezogen auf eingesetztes  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . (Gef.: C, 24.30; H, 2.54; Br, 21.76; Co, 23.3; N, 2.0.  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{BBr}_2\text{Co}_3\text{NO}_{10}$  ber.: C, 26.36; H, 2.03; Br, 21.92; Co, 24.22; N, 1.98%.)

*Darstellung von  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COAlBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$* 

3.0 g (8.8 mMol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  und 1.5 g (4.0 mMol)  $\text{Br}_3\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  wurden unter denselben Bedingungen wie oben beschrieben, zu  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COAlBr}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  umgesetzt. Ausbeute 2.5 g, 55% bezogen auf eingesetztes  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . (Gef.: C, 25.56; H, 2.16; Al, 3.0; Br, 21.28; Co, 23.0; N, 2.1.  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{AlBr}_2\text{Co}_3\text{NO}_{10}$  ber.: C, 25.79; H, 1.95; Al, 3.62; Br, 21.47; Co, 23.79; N, 1.85%.)

*Darstellung von  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COAlBr}_2 \cdot \text{AlBr}_3$* 

1.9 g (7.0 mMol) frisch sublimiertes  $\text{AlBr}_3$  wurden in 50 ml Benzol gelöst und zu einer Lösung von 2.4 g (7.0 mMol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in 200 ml Benzol gegeben. Nach 2 stdg. Rühren bei Raumtemperatur hatte sich die Lösung entfärbt und ein gelber Niederschlag von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlBr}_3$ <sup>13</sup> gebildet. Beim langsamen Erhitzen auf 60°

machte sich ab etwa 50° eine deutliche CO-Entwicklung unter Dunkelfärbung der Lösung und gleichzeitiges Ausscheiden von  $\text{CoBr}_2$  bemerkbar. Nach Beendigung der CO-Entwicklung (ca. 5 Stdn.) wurde das  $\text{CoBr}_2$  aus der erkalteten Reaktionslösung abgefrittet. Das Filtrat wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der braune Rückstand mehrmals mit je 50 ml Pentan gewaschen und einen Tag im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 1.2 g  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COAlBr}_2 \cdot \text{AlBr}_3$ , 30 % bezogen auf eingesetztes  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . (Gef.: C, 13.34; Al, 6.2; Co, 20.8; Br, 42.12.  $\text{C}_{10}\text{Al}_2\text{Br}_5\text{Co}_3\text{O}_{10}$  ber.: C, 13.19; Al, 5.93; Co, 19.43; Br, 43.80 %)

## DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

## LITERATUR

- 1 R. Markby, J. Wender, R. A. Friedel, F. A. Cotton und H. W. Sternberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 6529.
- 2 L. Markó, G. Bor, E. Klumpp, B. Markó und G. Almasy, *Chem. Ber.*, 96 (1965) 955.
- 3 E. Klumpp, G. Bor und L. Markó, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1451.
- 4 C. E. Strouse und L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 6032.
- 5 R. Ball, M. J. Bennet, E. H. Brooks, W. A. G. Graham, J. Hoyano und S. M. Illingworth, *Chem. Commun.*, (1970) 592.
- 6 C. D. Mann, A. J. Cleland, S. A. Fieldhouse, B. H. Freeland und R. J. O'Brien, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1971) C61.
- 7 F. Klanberg, W. B. Askew und L. J. Guggenberger, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2265.
- 8 G. Schmid und B. Stutte, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 375.
- 9 G. Bor, B. Markó und L. Markó, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 333.
- 10 E. Klumpp, L. Markó und G. Bor, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 926.
- 11 R. D. Johnston, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, 13 (1970) 471.
- 12 B. H. Robinson und W. S. Tham, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 1784.
- 13 P. Chini und R. Ercoli, *Gazz. Chim. Ital.*, 88 (1958) 1170.
- 14 W. Gerrard, M. F. Lappert und C. A. Pearce, *J. Chem. Soc.*, (1957) 381.

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