

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON TETRACARBONYLKOBALT-  
 -ZINN- UND -BLEI-VERBINDUNGEN

GÜNTER SCHMID\* und GÜNTER ETZRODT

Fachbereich Chemie der Universität Marburg

Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn (B.R.D.)

(Eingegangen den 17. Februar 1977)

Summary

Metallic tin and lead react with  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in ether to give  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  and  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  resp.  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  reacts with triphenylphosphine to give  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3\text{Co}(\text{CO})_4$  and  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ . Lithium and sodium react with  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  to form the salts  $\text{LiCo}(\text{CO})_4$  and  $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ . Polar solvents like ether or acetone coordinate to the lead atom in  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ , whereas the tin in  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  seems not to be able to extend the coordination number.

Zusammenfassung

Metallisches Zinn und Blei reagieren mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in Aether zu  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  bzw.  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ . Mit Triphenylphosphin reagiert  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  zu  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3\text{Co}(\text{CO})_4$  und  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ . Lithium und Natrium bilden mit  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  die Salze  $\text{LiCo}(\text{CO})_4$  und  $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ . Polare Lösungsmittel wie Aether oder Aceton koordinieren an das Bleiatom im  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ , während für das Zinn im  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  keine Erweiterung der Koordinationszahl möglich scheint.

Einleitung

Kürzlich berichteten wir über Synthese und Struktur des ersten Silylidyn-tri kobaltnonacarbonyl-Clusters  $(CO)_9Co_3Si-Co(CO)_4$ , der als charakteristisches Bauelement die tetraedrische Clustereinheit  $Co_3Si$  aufweist [1]. Die Frage nach der Existenz analoger Clustersysteme mit den homologen Elementen Zinn und Blei veranlaßte uns, entsprechende Untersuchungen durchzuführen, nachdem bereits früher von einem Germanium-Cluster  $(CO)_9Co_3Ge-C_6H_5$  berichtet wurde [2]. Jedoch zeigen weder Zinn noch Blei eine Tendenz, mit Kobalt heteronukleare Cluster zu bilden. Die Existenz von  $ClSn[Co(CO)_4]_4$  [3] und  $Sn[Co(CO)_4]_4$  [4,5] mit isolierten  $Co(CO)_4$ -Gruppen deutet bereits an, daß Zinn, wohl auf Grund seiner Größe, keine Neigung zur Ausbildung von  $Co_3Sn$ -Tetraedern aufweist. Auch beim Erhitzen oder Bestrahlen von  $ClSn[Co(CO)_4]_4$  und  $Sn[Co(CO)_4]_4$  ist keine Verknüpfung der Kobaltatome zu beobachten.

Die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen haben das Reaktionsverhalten von  $Co_2(CO)_8$  gegenüber metallischem Zinn und Blei zum Inhalt.

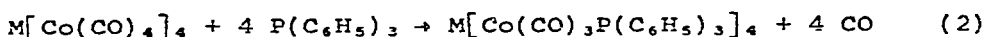
Ergebnisse

Feinverteilt Zinn und Blei reagieren mit  $Co_2(CO)_8$  in Diäthyläther zu Tetrakis(tetracarbonylkobalt)zinn,  $Sn[Co(CO)_4]_4$ , bzw. -blei,  $Pb[Co(CO)_4]_4$ . Das  $Sn[Co(CO)_4]_4$  ist mit der von M. Bigorgne [4] und W.A.G. Graham [5] beschriebenen Verbindung identisch.  $Pb[Co(CO)_4]_4$  bildet in Aether dunkelgrüne und in Petroläther intensiv violette Lösungen und kristallisiert in nahezu schwarzen, würfelförmigen Kristallen, die in 92 % Ausbeute erhalten werden.  $Sn[Co(CO)_4]_4$  entsteht dagegen nur in etwa 14 % Ausbeute:



Unter Luftausschluß ist  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  im Kühlschrank unbeschränkt haltbar, während bei Luftzutritt langsame Zersetzung beobachtet wird. Beim Erhitzen ist keine Bildung von  $(\text{CO})_4\text{Co}-\text{PbCo}_3(\text{CO})$ , festzustellen. Ab  $96^\circ\text{C}$  tritt vielmehr Zersetzung unter Bildung eines Metallspiegels ein. Auch bei UV-Bestrahlung in Lösung findet keine Clusterbildung statt. Nach 5-tägiger Bestrahlung bei  $14^\circ\text{C}$  lassen sich nur Spuren von  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  neben unverändertem  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  nachweisen, während bei  $50^\circ\text{C}$  innerhalb weniger Stunden eine vollständige Zersetzung unter Bildung von  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  stattfindet.

Sowohl in der Zinn- als auch in der Bleiverbindung können maximal 4 CO-Gruppen durch Triphenylphosphin ersetzt werden:



(M = Sn, Pb)

$\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3\text{Co}(\text{CO})_4$  kann ebenfalls dargestellt werden. Dagegen sind die einfach und zweifach substituierten Komplexe nicht rein erhältlich. In Lösung beobachtet man IR-spektroskopisch allmähliche Bildung der höher substituierten Verbindungen sowie nicht charakterisierbarer Zerfallsprodukte.

Wie erwähnt löst sich  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  in Aether mit grüner, in Petroläther mit violetter Farbe. Lösungen in Aceton sind braun gefärbt. Wir führen diesen Befund auf Wechselwirkungen der basischen Lösungsmittel Aether und Aceton mit dem Bleiatom im  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  zurück. In Petroläther wird vermutlich die Eigenfarbe der Verbindung beobachtet. Da  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  in den erwähnten Lösungsmitteln immer die gleiche dunkelbraun bis rotbraune Farbe annimmt, ist die Koordination von Lösungsmittelmolekülen an die Kobaltatome wohl auszuschließen. Offensichtlich ist das im Vergleich zu Blei kleinere Zinnatom im  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  von den vier  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppen so gut abgeschirmt, daß keine Erhöhung der Koordinationszahl möglich ist.

Die optischen Unterschiede der Petroläther-, Diäthyläther- und Aceton-Lösungen werden auch in den in Abb. 1 dargestellten UV-Spektren deutlich.

In Aceton und Diäthyläther ist je 1 Maximum bei 554 und 590 nm zu beobachten, während in Petroläther 2 Banden bei 505 und 619 nm auftreten. Die durch die Lösungsmittelkoordination bedingte Symmetrieänderung im Molekül dokumentiert sich auch in den stark unterschiedlichen IR-Spektren im  $\nu_{CO}$ -Bereich (vgl. Tab. 1) in n-Hexan bzw. Diäthyläther. Acetonlösungen von  $Pb[Co(CO)_4]_4$  können nicht vermessen werden, da sehr schnelle Reaktion mit dem Küvettenmaterial (NaCl, KBr, CsJ) und Bildung von Bleihalogenid eintritt. In Aether wird diese Reaktion zwar auch beobachtet, doch ist die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich geringer.

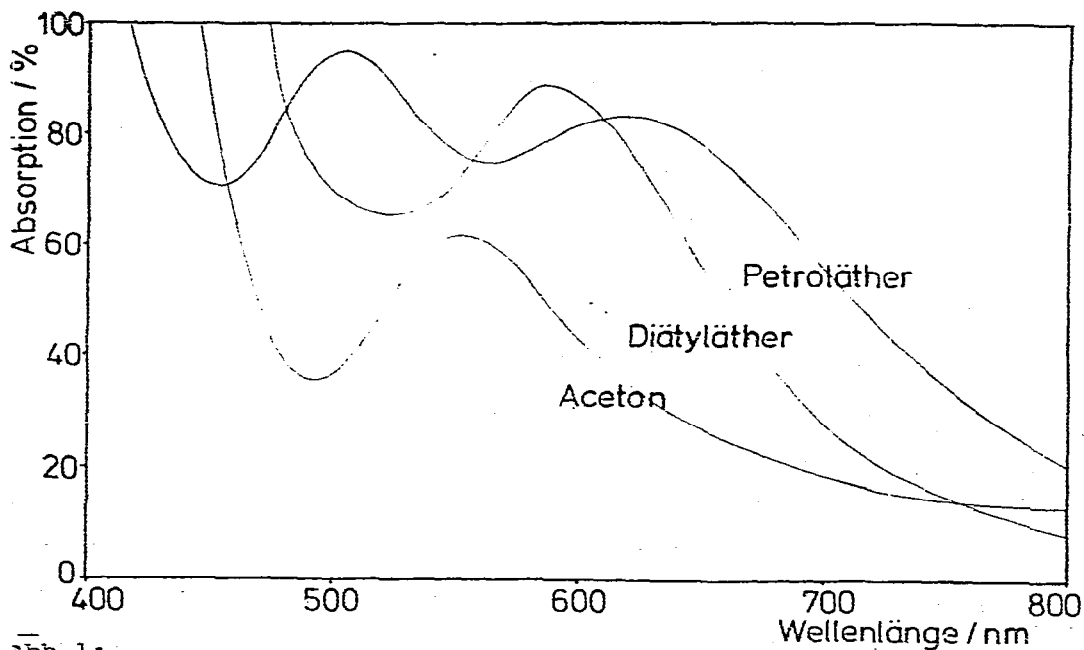
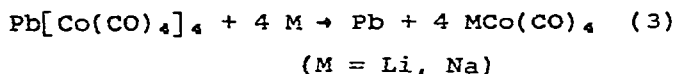


Abb. 1:

UV-Spektren von  $Pb[Co(CO)_4]_4$  in Aceton, Diäthyläther und Petroläther

In der Literatur finden sich 3 Arbeiten, die sich mit der Synthese von  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  bzw. dem Phosphinderivat  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  beschäftigen [6-8]. Bei der Umsetzung von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{NaCo}(\text{CO})_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$  [7] erhielten wir jedoch nicht  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ , sondern ebenfalls  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ . Ebenso konnten wir bei der Umsetzung von  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  mit metallischem Blei [8] nur  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  isolieren. Die von den Autoren für  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  angegebenen IR-Daten sind mit denen von  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  identisch (vgl. Tab. 1). Ebenso ließ sich das Substitutionsprodukt  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  von uns nicht reproduzieren. Vielmehr isolierten wir unter den angegebenen Reaktionsbedingungen den 4-fach substituierten Komplex  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ .

$\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  läßt sich vorzüglich zur Herstellung von  $\text{NaCo}(\text{CO})_4$  bzw.  $\text{LiCo}(\text{CO})_4$  verwenden, indem man es in Diäthyläther bei  $0^\circ\text{C}$  mit dem entsprechenden Alkalimetall zur Reaktion bringt.



Die  $\nu\text{CO}$ -Frequenzen des nach Gl. (1) dargestellten  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  sind bis auf eine Schulter bei  $1999 \text{ cm}^{-1}$  innerhalb der Fehlergrenzen mit den Literaturdaten [5] identisch. Die vollständige Übereinstimmung der  $\nu\text{CO}$ -Banden von  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  mit denjenigen des als  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  beschriebenen Produktes [8] legt nahe, daß es sich hierbei um die von uns charakterisierte Verbindung handelt. Beim Uebergang von den unsubstituierten zu den Phosphin-substituierten Verbindungen findet man erwartungsgemäß eine langwellige Verschiebung der  $\nu\text{CO}$ -Banden.

In den Massenspektren von  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  und  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  können die Molekülionen nicht beobachtet werden. Vielmehr findet man mit  $\text{SnCo}_4(\text{CO})_{10}^+$  ( $m/e = 636$ )\* und  $\text{PbCo}_4(\text{CO})_6^+$  ( $612$ )\* die um 6 bzw.

\* Die angegebenen Massen beziehen sich auf die häufigsten Isotope  $^{120}\text{Sn}$  und  $^{208}\text{Pb}$

Tabelle 1:  $\nu$ CO-Schwingungen von  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ ,  
 $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ ,  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ ,  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$   
 und  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3\text{Co}(\text{CO})_4$

Verbindung	Frequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ )	Lit.
$\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$	2080 (sst), 2033 (schw) 2020 (sst), 1996 (schw) <sup>a)</sup>	[5] 2079 (sst) 2032 (m) 2018 (sst) 1999 (Sch) 1994 (sch)
$\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$	2000 (st), 1958 (sst) 1930 (m), 1903 (schw) <sup>b)</sup>	
$\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$	2073 (sst), 2031 (m) 2016 (sst), 1994 (schw) <sup>a)</sup> 2066, 2053, 1956, 1864 <sup>d)</sup>	[8] 2073 (sst) 2030 (m) 2016 (sst) 1994 (sch)
$\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$	1992 (st), 1956 (sst) 1929 (m), 1902 (schw) <sup>b)</sup>	
$\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3\text{Co}(\text{CO})_4$	2073 (st), 2036 (m) 2003 (sst), 1975 (m) 1965 (sst), 1936 (Sch) <sup>b)</sup>	

a) in n-Hexan-Lösung

b) in Nujol-Verreibung

c) Angaben für " $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ "

d) in Diäthyläther, Intensitätsverhältnisse sind konzentrations-abhängig

sst = sehr stark; st = stark

m = mittel; schw = schwach

Sch = Schulter

10 CO-Gruppen kleineren Fragmente. In beiden Fällen wird ein schrittweiser CO-Abbau bis  $\text{SnCo}_4^+$  und  $\text{PbCo}_4^+$  beobachtet. Je eine weitere Abbaureihe resultiert aus dem Verlust einer  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe, so daß die Fragmente  $\text{SnCo}_3(\text{CO})_{12}^+$  und  $\text{PbCo}_3(\text{CO})_{12}^+$  entstehen, die ebenfalls unter schrittweisem CO-Verlust bis zu den Metallfragmenten  $\text{SnCo}_3^+$  und  $\text{PbCo}_3^+$  führen.

### Beschreibung der Versuche

Die Massenspektren wurden mit einem doppeltofokussierenden Gerät der Firma Varian Typ 711 bei 70 eV, die IR-Spektren mit einem Gitterspektrometer Perkin-Elmer 457 aufgenommen. Sämtliche Umsetzungen erfolgten in absolutierten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln mit herkömmlichen Schliffgeräten. Die Analysen wurden in der Analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg ausgeführt.

### Darstellung von $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$

10,0 g (84 mMol) feingepulvertes Zinn werden mit Jod in der Wärme angeätzt und anschließend mit Petroläther und Aether wieder gereinigt. Man gibt eine Lösung von 1,9 g (5,6 mMol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in 60 ml Aether zu und rührt bei Raumtemperatur 6 Tage lang. Anschließend wird von überschüssigem Zinn und braunem Rohprodukt abgefrittet und der Rückstand mehrmals mit je 50 ml Aether extrahiert. Aus den vereinigten ätherischen Lösungen kristallisieren bei  $-35^\circ\text{C}$  0,32 g  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  (14 %, bezogen auf eingesetztes  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ) in Form brauner, würfelförmiger Kristalle aus. (Gef.: C, 23.02;  $\text{C}_{16}\text{Co}_4\text{O}_{16}\text{Sn}$  ber.: C, 23.94 %). Die Identität der Verbindung mit dem in der Literatur beschriebenen Komplex [4], [5] folgt außerdem aus dem IR-Spektrenvergleich.

Darstellung von  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$

Zu einer Aufschlämmung von 0,10 g (0,12 mMol)  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  in 10 ml Toluol werden 0,28 g (1,07 mMol) Triphenylphosphin gegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam bis zum Sieden erhitzt. Nach 8 Stunden wird der Niederschlag von der farblosen Lösung abgetrennt, mehrmals mit Petroläther ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0,18 g rotbraunes  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ , 87 %, bezogen auf eingesetztes  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ . (Gef.: C, 56.77; H, 3.16; Co, 13.26; Sn, 7.65;  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Co}_4\text{O}_{12}\text{P}_4\text{Sn}$  ber.: C, 57.99; H, 3.48; Co, 13.55; Sn, 6.82 %).

Darstellung von  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$

a) aus Pb und  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Zu 40,0 g (193,0 mMol) feingepulvertem Blei und 50 ml Aether werden unter Rühren im Verlaufe einer Stunde 6,1 g (17,8 mMol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , gelöst in 250 ml Aether, getropft. Währenddessen wird mit Eiswasser gekühlt. Die Reaktionsdauer beträgt ca. 7 Stunden, wobei langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird. Anschließend wird die Lösung von überschüssigem Blei abgefrittet und der Aether im Vakuum entfernt. Umkristallisation aus Petroläther liefert schwarzglänzende, würfelförmige Kristalle von  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ . Ausbeute 92 %, bezogen auf eingesetztes  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . (Gef.: C, 21.37; Co, 26.27; Pb, 23.48; CO, 50.1.  $\text{C}_{16}\text{Co}_4\text{O}_{16}\text{Pb}$  ber.: C, 21.56; Co, 26.45; Pb, 23.25; CO, 50.29 %).

b) aus  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{NaCo}(\text{CO})_4$

Entsprechend l.c [6] wurden zu einer Lösung von 0,35 g (1,8 mMol)  $\text{NaCo}(\text{CO})_4$  in 30 ml sauerstofffreiem  $\text{H}_2\text{O}$  0,15 g (0,45 mMol)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , ebenfalls gelöst in 30 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , zugegeben. Es scheidet sich schnell ein schwarzer Niederschlag ab, der nach dem Ab-



fritten mit Petroläther extrahiert wurde. Aus der Petrolätherlösung konnten 0,14 g  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  isoliert werden (35 % d. Th.). Die analytischen Daten sowie das IR-Spektrum belegen die Identität mit dem unter a) beschriebenen  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ .

c) aus Blei und  $\text{HCo}(\text{CO})_4$

Entsprechend l.c [8] wurden 27,6 g Blei mit einer Lösung von 12,5 mmol  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  in 125 ml Petroläther [9] bei 0°C umgesetzt. Die Lösung färbte sich nach wenigen Minuten violett. Nach 14-stündiger Reaktionszeit bei 0°C konnte neben wenig  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  und  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  nur  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  isoliert werden. Ausbeute: 2,44 g, 88 %, bezogen auf eingesetztes  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ . Die Identifizierung erfolgte durch Elementaranalyse und IR-Spektrenvergleich. Durch sofortige Umsetzung der Reaktionslösung mit  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  konnte ebenfalls nicht  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  sondern nur  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$  isoliert werden.

#### Darstellung von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$

Zu einer Aufschlämmung von 0,6 g (0,67 mmol)  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  in 30 ml n-Hexan fügt man 2,84 g (10,85 mmol)  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  und erhitzt 20 Stunden zum Sieden. Der gebildete dunkelviolette Niederschlag wird von der farblosen Lösung abgefrittet, mehrmals mit Petroläther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das luftstabile  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$  kann in fast quantitativer Ausbeute erhalten werden. (Gef.: C, 54.08; H, 3.15; Co, 13.37.  $\text{C}_{84}\text{H}_{60}\text{Co}_4\text{O}_{12}\text{P}_4\text{Pb}$  ber.: C, 55.18; H, 3.31; Co, 12.89 %).

#### Darstellung von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3\text{Co}(\text{CO})_4$

0,38 g (0,42 mmol)  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  werden mit 40 ml Benzol versetzt und zusammen mit 0,72 g (2,75 mmol)  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  bei Raumtemperatur 30 Minuten gerührt. Der in fast quantitativer Ausbeute erhaltene

fritten mit Petroläther extrahiert wurde. Aus der Petrolätherlösung konnten 0,14 g  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  isoliert werden (35 % d. Th.). Die analytischen Daten sowie das IR-Spektrum belegen die Identität mit dem unter a) beschriebenen  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ .

c) aus Blei und  $\text{HCo}(\text{CO})_4$

Entsprechend l.c [8] wurden 27,6 g Blei mit einer Lösung von 12,5 mmol  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  in 125 ml Petroläther [9] bei 0°C umgesetzt. Die Lösung färbte sich nach wenigen Minuten violett. Nach 14-stündiger Reaktionszeit bei 0°C konnte neben wenig  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  und  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  nur  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  isoliert werden. Ausbeute: 2,44 g, 88 %, bezogen auf eingesetztes  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ . Die Identifizierung erfolgte durch Elementaranalyse und IR-Spektrenvergleich. Durch sofortige Umsetzung der Reaktionslösung mit  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  konnte ebenfalls nicht  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  sondern nur  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$  isoliert werden.

#### Darstellung von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$

Zu einer Aufschlämmung von 0,6 g (0,67 mmol)  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  in 30 ml n-Hexan fügt man 2,84 g (10,85 mmol)  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  und erhitzt 20 Stunden zum Sieden. Der gebildete dunkelviolette Niederschlag wird von der farblosen Lösung abgefrittet, mehrmals mit Petroläther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das luftstabile  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$  kann in fast quantitativer Ausbeute erhalten werden. (Gef.: C, 54.08; H, 3.15; Co, 13.37.  $\text{C}_{84}\text{H}_{60}\text{Co}_4\text{O}_{12}\text{P}_4\text{Pb}$  ber.: C, 55.18; H, 3.31; Co, 12.89 %).

#### Darstellung von $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3\text{Co}(\text{CO})_4$

0,38 g (0,42 mmol)  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  werden mit 40 ml Benzol versetzt und zusammen mit 0,72 g (2,75 mmol)  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  bei Raumtemperatur 30 Minuten gerührt. Der in fast quantitativer Ausbeute erhaltene