Semicobaltate – Alkalimetall-Träger in Kohlenwasserstoffen

Darstellung, Eigenschaften und Struktur von $\text{K}[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]_2$

Semicobaltates – Alkali Metal Carriers in Hydrocarbons
Synthesis, Properties, and Structure of $\text{K}[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]_2$

Hans-Friedrich Klein*, Joachim Groß, Jean-Marie Bassett** und Ulrich Schubert

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Z. Naturforsch. **35b**, 614–619 (1980); eingegangen am 3. Januar 1980

Potassium-Ethylene Semicobaltate, Synthesis, Molecular Structure, Crystal Structure

Semicobaltates (Co-1/2) containing olefin and trimethylphosphane ligands are synthesized from $\text{Co}(\text{olefin})(\text{PMe}_3)_3$ and potassium metal. The X-ray crystal structure determination of the title compound shows that the unit cell contains two K atoms in equal ionic contact with the ethylene ligands of four $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$ complex units, two of which are interacting with both K atoms.

In solution the semicobaltates exist in hydrocarbon solvents under argon only, while in contrast under ethylene or nitrogen atmospheres or in donor solvents disproportionation occurs to give $\text{Co}(\text{O})$ and $\text{Co}(-\text{I})$ species.

Allgemeines

Alkalimetall-Übergangsmetallate mit Olefin-, Distickstoff- und Triorganophosphan-Liganden finden wachsendes Interesse sowohl wegen ihrer besonderen Struktur- und Bindungsverhältnisse als auch wegen ihrer Bedeutung für die Homogenkatalyse [1].

Vom Cobalt in der Valenzelektronen-Konfiguration d^9 sind die Komplexsalze $\text{MCo}(\text{PMe}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$) [2], $\text{MCo}[\text{P}(\text{OR})_3]_4$ ($\text{M} = \text{Na, K}$) [3], $\text{MCo}(\text{COD})_2$ ($\text{M} = \text{Li, K}$) [1, 4], $\text{KCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ [5] und $\text{MN}_2\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{M} = \text{K}$ [6], $1/2 \text{ Mg}(\text{THF})_4$ [7]) beschrieben worden. Bis auf eine Ausnahme [6] enthalten alle diese Substanzen noch Sauerstoff- und Stickstoff-Donormoleküle, welche die Alkali-Kationen durch Koordination im Kristallgitter stabilisieren und in Lösung gegen die Reduktionswirkung der Cobaltat-Anionen schützen. Spontane Redox-Reaktionen werden außerdem dadurch verhindert, daß ein relativ großer Teil der negativen Ladung vom Cobalt auf π -Akzeptor-Liganden übertragen wird. Beide Effekte zeigen sich einmal in der starken Dehnung der N–N-Bindung bei der Komplexbildung des N_2 -Moleküls ($d(\text{NN}) = 116\text{--}118 \text{ pm}$ [6, 7]), zum anderen darin, daß in Abwesenheit von π -Akzeptor-Liganden z. B. das $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ -Anion sogar Alkalimetall-Kationen reduzieren kann: Ein Mangel an

Donormolekülen OR_2 verschiebt das Gleichgewicht (1) auf die linke Seite [2].

Ersetzt man am Cobalt einen Phosphan-Liganden durch ein Olefin, dann verläuft die Reduktion in Ethern nach Gl. (2) praktisch irreversibel; ein Entfernen der Solvatmoleküle gelingt nicht ohne die Zersetzung der Cobaltat-Salze.

In der Molekülstruktur des solvatenfreien hexameren $\text{KN}_2\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ [6] hatte aber die vielfache Koordination der K^+ -Ionen an komplex gebundene Distickstoff-Einheiten gezeigt, daß sich die Probleme der Kationen-Solvatation durch bisher nicht beobachtete Assoziationsvorgänge umgehen lassen. Zu einer Assoziation mit Alkali-Kationen sollten u. a. Olefin-Liganden ebenfalls befähigt sein.

Auf der Suche nach einer praktisch reversiblen Reduktion zur Cobaltat-Stufe in Kohlenwasserstoffen haben wir die Reaktion der Monoolefin-cobalt(O)-Komplexe mit Alkalimetallen in Pentan-Lösung studiert und berichten hier über einige Ergebnisse.

Darstellung und Eigenschaften

Die grünen Pentan-Lösungen der monomeren Olefintris(trimethylphosphan)cobalt(O)-Komplexe

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H.-F. Klein.
** Gegenwärtige Anschrift: Department of Chemistry,
City University London.

färben sich im Kontakt mit blanken Oberflächen der schwereren Alkalimetalle [8] dunkelbraun bis schwarz. Die Reduktion verläuft aber zunächst nicht bis zu den orangefarbenen, in Pentan gänzlich unlöslichen Cobaltat-Salzen, $\text{K}[\text{Co}(\text{olefin})(\text{PMe}_3)_3]$ (s. u.), sondern bleibt nach Gl. (3) auf halbem Wege stehen.

Dabei bilden sich leichtlösliche Komplexsalze, die nach ihrer analytischen Zusammensetzung als Semicobaltate (mit der formalen Oxidationszahl $-1/2$ für das Cobalt) zu bezeichnen sind. Aus Pentan wachsen beim Abkühlen dunkel rotbraune (olefin = Cyclopenten) bis schwarze (olefin = C_2H_4) Kristalle, die nur mäßig luftempfindlich sind und die sich nur in aliphatischen Kohlenwasserstoffen (Pentan, Cyclohexan, *etc.*) unverändert wieder auflösen lassen. Diese Lösungen sind paramagnetisch und geben bei 77 K gut aufgelöste EPR-Spektren.

Im Infrarotspektrum einer Nujol-Lösung von $\text{K}[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]_2$ finden sich im Bereich charakteristischer Olefin-Banden ($1180\text{--}1080 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ +

δ_{CH_2}) [9] zwei gleichstarke Absorptionen, bei 1142 und 1098 cm^{-1} , die gegenüber der entsprechenden Bande im $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$ (1161 cm^{-1}) bathochrom verschoben sind. Da auch die übrigen Banden im Bereich $1350\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$ im Vergleich mit dem $\text{Co}(\text{O})$ -Komplex im Sinne einer wachsenden Elektronendichte charakteristisch versetzt sind [10] und jeweils zweifach erscheinen, liegt der Schluß nahe, daß die IR-spektroskopische Momentaufnahme zwei verschiedene Olefincobalt-Komplexeinheiten registriert. Zwei Sorten von $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$ -Einheiten werden aber auch im Kristall von $\text{K}[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]_2$ gefunden (s. u.), was dafür spricht, daß die im Festkörper nachgewiesene Assoziation auch in Lösung ganz oder teilweise erhalten bleibt [6].

Demgegenüber weisen aber die tiefen Farben der Semicobaltate und ihrer Lösungen auf oszillierende Ladungen, wie sie für Intervenzverbindungen typisch sind. Diese Beobachtung und die ungewöhnlich große Löslichkeit der Substanzen in Pentan ($\sim 2 \text{ g}$ in 100 ml bei 20°C) lassen eine Delokalisierung der negativen Ladung im Sinne eines degenerierten Grundzustands A, A' (Schema I) vermuten.

Schema I. Zur Ladungsverteilung in Semicobaltaten.

Es gibt Gründe, auch eine dritte Form B zu postulieren: Obwohl ihr Nachweis in Lösung noch aussteht, könnte sie die extrem starke reduzierende Wirkung der Semicobaltate begründen, die der des Kalium-Metalls nahekommt. Das Reduktionspotential der Lösungen reicht immerhin aus, um grobflockigen Graphit in Pentan-Suspension bei 20°C quantitativ in die Intercalate MC_8 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) umzuwandeln [11]. Nach Schema I verläuft diese Reduktion katalytisch, und katalytisch wird z. B. auch ein Kalium-Austausch zwischen Graphit-

Phasen unterschiedlichen Intercalationsgrades ähnlich wie im Schema II durch die Lösung vermittelt.

Reaktionen

Pentan-Lösungen der Semicobaltate sind metastabil. Bei längerem Aufbewahren bei 20°C zersetzen sie sich nach Stunden oder Tagen, was ohne erkennbare Ursache beginnt und dann rasch fortschreitet. Die Produkte sind zunächst $\text{Co}(\text{olefin})(\text{PMe}_3)_3$ und $\text{KCo}(\text{olefin})(\text{PMe}_3)_3$, nach längerer Zeit (20 d , 20°C) leichtlösliches $\text{CoH}(\text{olefin})(\text{PMe}_3)_3$ [6] und nicht identifizierte dunkelbraune Bodenkörper. Freies Olefin katalysiert diesen Zerfall. So wird $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$ in Gegenwart von Cyclopentan direkt zum Cobaltat-Salz $\text{KCo}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$ reduziert.

Ersetzt man über Pentan-Lösungen der Semicobaltate die Argon-Atmosphäre durch Ethylen,

Schema II. Katalytische Graphit-Intercalation von Alkalimetallen ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

dann tritt eine rasche Spaltung unter Substitution von Phosphan nach Gl. (4) ein.

Eine ähnliche Reaktion wird mit Distickstoff beobachtet. Dieser substituiert nach Gl. (5) einen Teil des Ethylens, welches sofort in die Reaktion nach Gl. (4) eintritt. Daher findet man schließlich neben dem $\text{Co}(\text{O})$ -Komplex ein Gemisch der wenig löslichen Cobaltate mit Ethylen- und N_2 -Liganden. Weil nach der Spaltung nach Gl. (5) der Cobalt(O)-Komplex für eine Reduktion durch Alkalimetall erneut zur Verfügung steht, bietet sich mit schwächer koordinierten Olefinen wie Propen oder Cyclopenten eine einfache Darstellung für das hexamere $\text{KN}_2\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ an, die allerdings nach Gl. (6) keine höheren Ausbeuten liefert als die bisher beschriebenen Synthesen [6].

Wenn man die Semicobaltate mit Ethern oder mit Aromaten wie Benzol oder Toluol in Kontakt bringt, ändert sich die Farbe der Lösungen nach rotbraun, und es werden solvatisierte Cobaltat-Salze nicht konstanter Zusammensetzung isoliert.

Röntgenstrukturanalyse von $\text{K}[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]_2$

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C_2 mit $a = 2225(1)$, $b = 1436,2(8)$ und $c = 1872(1)$ pm, $\beta = 140,3(1)^\circ$ ($V = 3822 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho(\text{ber.}) = 2,33$ g/cm³). Die Bestimmung der Zellkonstanten erfolgte mit photographischen Methoden. Zur Durchführung der Intensitätsmessungen (Syntex P2₁, Mo- $\text{K}\alpha$, $\lambda = 71,069$ pm, Graphit-Monochromator, 3460 Reflexe mit $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$) mußten mehrere Kristalle verwendet werden, da sie sich im Röntgenstrahl zersetzten. Nach Skalierung, Zerfalls-, Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden 1919 Reflexe mit $F_0 = 3,9 \sigma(F_0)$ erhalten. Die Lösung der Struktur erfolgte konventionell (Syntex XTL), wurde jedoch dadurch erschwert, daß

fast alle PMe_3 -Gruppen fehlgeordnet vorliegen. Wegen der geschilderten Schwierigkeiten konnte die Struktur nur bis $R = 13\%$ verfeinert werden [12]. Obwohl dadurch keine exakten Angaben über Abstände und Winkel möglich sind, läßt sich doch der interessante Aufbau der Verbindung im Kristall diskutieren.

Abb. 1. Ansicht einer halben Elementarzelle von $\text{K}[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]_2$. Die Methylgruppen sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet. Senkrecht zur Co_4K_2 -Ebene verläuft durch die Mitte der K-K-Verbindungsline eine C_2 -Achse, die die durch * gekennzeichneten Atome aus den übrigen erzeugt (s. Text).

Es liegen Dimere $\text{K}_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]_4$ vor (s. Abb. 1), die im Gitter so angeordnet sind, daß alle sechs Schweratome (2K, 4Co) in der xz -Ebene (max. Abweichung 3 pm) lokalisiert sind. Senkrecht dazu verläuft durch die Mitte des Dimeren eine kristallographische zweizählige Drehachse, die die beiden Hälften ineinander überführt. Aufgrund der Raumgruppensymmetrie wiederholt sich diese Anordnung in $1/2 + x$, $1/2 + y$, z . Das führt dazu, daß alle Metallatome im Kristall in parallelen und zur b -Achse senkrechten Schichten mit einem Schichtabstand von $b/2 = 718$ pm angeordnet sind.

Jedes Cobaltatom ist durch drei Trimethylphosphan- und einen Ethylen-Liganden annähernd tetraedrisch koordiniert (s. Tab. I). Zwei der vier in jedem Dimeren enthaltenen $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$ -Einheiten (Co1) sind so orientiert, daß ihre Ethylen-Liganden mit beiden Kalium-Atomen in Wechselwirkung treten können (s. Abb. 1) und zwar so, daß ein K-Atom ungefähr auf der verlängerten Co-Ethylen-Bindungsachse liegt, das andere senkrecht dazu. Die anderen zwei $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$ -Einheiten (Co2) haben nur mit einem K-Atom Kontakt, wobei

Tab. I. Wichtige Abstände und Winkel.

K ... K	448(1)	C1 -K -C1*	81,3(13)
K -C1	313(6)	C1 -K -C3	171,6(13)
K -C1*	303(4)	C1 -K -C4	158,6(14)
K -C2	324(6)	C1*-K -C3	90,5(13)
K -C2*	311(3)	C1*-K -C4	108,5(14)
K -C3	310(7)	K -C1 -K*	93,0(14)
K -C4	308(7)	K -C1 -Co1	77,1(14)
		K* -C1 -Co1	145,4(23)
Co1-P (Mittel)	211(2)		
Co1-C1	204(4)	P -Co1-P (Mittel)	104,7(10)
Co1-C2	198(4)	C -Co1-P	96,7(14)
		bis	139,9(16)
		P -Co2-P (Mittel)	103,8(11)
Co2-P (Mittel)	214(3)	C -Co2-P	96,2(19)
		bis	133,8(18)
Co2-C3	204(7)		
Co2-C4	195(6)		

Cobalt-Atom, Ethylen-Ligand und K-Atom wiederum ungefähr kollinear sind. Alle K-C-Abstände innerhalb des Dimeren sind etwa gleichlang (s. Tab. I). Ihr Mittelwert ist nur wenig größer als die Summe von Ionenradius des K⁺ und van der Waals-Radius des Olefins (ca. 303 pm).

K-Atome und zwei der Ethylenliganden C₁, C₂ besetzen die Ecken eines Quadrates. Die beiden anderen Ethylenliganden liegen ungefähr auf den Verlängerungen zweier gegenüberliegender Seiten des Quadrats. Insgesamt resultiert daraus eine T-förmige „Koordination“ der K-Atome. Während die C₁-C₂-Achse senkrecht zur K₂Co₄-Ebene steht und durch diese halbiert wird, ist C₃-C₄ um 14° gegen sie geneigt (C₄ liegt ungefähr in der Ebene).

Diskussion

Die Struktur des Semicobaltats

K[Co(C₂H₄)(PMe₃)₃]₂ zeigt das erste Beispiel für ein Hauptgruppenelement, das nur von Olefin-Liganden umgeben ist. Sie ist der Doppelwürfelstruktur des hexameren Distickstoff-Cobaltats KN₂Co(PMe₃)₃ [6] darin verwandt, daß Wechselwirkungen zwischen den Kalium-Atomen und den polarisierbaren hantelförmigen Liganden am Cobalt, dem „side-on“ gebundenen C₂H₄ und dem „end-on“ gebundenen N₂, in der C-C- bzw. N-N-Achse sowie senkrecht zu ihr gefunden werden.

Eine Beschreibung der Struktur des dimeren Semicobaltats (Abb. 1) durch eine Ionenbeziehung

zwischen zwei Kalium-Kationen und zwei Olefin-cobaltat-Anionen ließe sich aus dem mittleren Abstand zwischen Kalium und den Ethylen-Liganden an Co1 rechtfertigen, da dieser die Summe von Ionenradius (K⁺) und van der Waals-Radius (C₂H₄) nur geringfügig übersteigt. Damit wäre impliziert, daß die übrigen Ethylentris(trimethylphosphan)-cobalt-Einheiten (Co2) mit der Oxidationsstufe 0 der Cobalt(d⁹)-Zentren ungeladen sind und nur zur Abschirmung der K⁺-Ionen nach außen im Sinne einer Solvation nötig sind. Dieses Modell ließe aber stark unterschiedliche Abstände zwischen Kalium-Atomen und den Olefin-Liganden von Co1 und Co2 erwarten, während innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Abstände gefunden werden (Tab. I). Wir müssen also annehmen, daß alle vier Cobalt-Zentren etwa gleiche Anteile der negativen Ladungen übernehmen.

Darüber hinaus stimmen die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Semicobaltate mit der Annahme überein, daß diese Substanzen einen neuen Typ von *charge-transfer*-Komplexen darstellen, in denen die Elektronen nur zum Teil vom Kalium auf die Cobaltkomplex-Einheiten übergehen.

Ein partieller Ladungsübergang wird z.B. auch bei den Alkalimetall-Graphit-Verbindungen KC₈, RbC₈ und CsC₈ seit längerer Zeit diskutiert [13] und durch neuere Messungen nahegelegt [14]. In der Tat finden sich für zwei so unterschiedliche Verbindungstypen ganz erstaunliche Parallelen:

1. Eine Wechselwirkung von einzelnen Alkalimetall-Atomen mit einem (engagierten!) π -Elektronen-System des Kohlenstoffs;
2. ein Raumbedarf des Alkalimetalls, der seinem Ionenradius und der Summe der van-der-Waals-Radien seiner nächsten Nachbarn entspricht;
3. ein Reduktionspotential derselben Größenordnung;
4. eine Grenze der Existenz zwischen Natrium (1. Ionisierungspotential 5,14 eV) und Kalium (4,34 eV).

Weitere Untersuchungen sollen zeigen, wie tragfähig dieses Konzept verwandter charge-transfer-Komplexe ist und welcher Modellcharakter den Olefin-Semicobaltaten für die immer noch wenig verstandenen Bindungsverhältnisse in Graphit-Intercalationsverbindungen zukommt.

Experimentelles

Alle Komplexverbindungen und die Alkalimetalle wurden in einer Atmosphäre von reinem Argon gehandhabt. Geräte und Lösungsmittel waren entsprechend vorbehandelt, Glasapparaturen wurden vor Gebrauch i. Vak. ausgeheizt. Schmelz- und Zersetzungstemperaturen wurden in Kapillaren unter 1 bar Ar bestimmt und sind unkorrigiert. Mikroanalysen (C,H: Verbrennung, Co: AAS) wurden von Herrn W. Barth und Frau E. Mandl im hiesigen Laboratorium ausgeführt. IR-Spektren, 4000–250 cm^{-1} : Nujolverreibungen zwischen CsI-Scheiben (Perkin-Elmer 577). ^1H -NMR-Spektren: JEOL C-60 HL.

Kalium-Ethylentris(trimethylphosphan)-semicobaltat – $K[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]_2$

1040 mg $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$ [15] (3,3 mmol) in 50 ml Pentan werden mit 190 mg blanken Kalium-Stücken (4,75 mmol) bei 20 °C gerührt, bis sich auf den Metallresten ein roter Feststoff abzuschneiden beginnt (ca. 2–3 h). Die bräunlich schwarze Lösung wird filtriert und auf –78 °C gekühlt: 740 mg schwarze Kristalle (73%). Schmp. 98–100 °C (Zers.). $\text{C}_{22}\text{H}_{62}\text{Co}_2\text{KP}_6$ (669,5)

Ber.	C 39,46	H 9,33	Co 17,60,
Gef.	C 39,08	H 9,26	Co 17,32.

IR (Nujol-Lösung, 1300–250 cm^{-1}): 1296 m, 1278 sst, 1265 st $\delta_s\text{PCH}_3$; 1163 w, 1142 st, 1098 st $\nu\text{C}=\text{C} + \delta_s\text{CH}_2$; 958 w, 930 sst (br), 915 st $\rho_1\text{PCH}_3$; 838 m $\rho_2\text{PCH}_3$; 708 sst, 681 st, 658 sst, 637 sst νPC_3 ; 468 Sch, 463 m νCoCC ; 406 sst, 368 sst $\delta_s\text{PC}_3$.

Kalium-Ethylentris(trimethylphosphan)cobaltat – $\text{KCo}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$

1200 mg $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$ (3,81 mmol) und 0,33 ml Cyclopenten (3,81 mmol) in 50 ml Pentan werden mit 170 mg blanken Kalium-Stücken (4,25 mmol) 12 h bei 20 °C gerührt. Der hellrote Feststoff wird abfiltriert, in 20 ml Et_2O gelöst und bei –78 °C kristallisiert: 800 mg dunkelrote Nadeln (Ausb. 60%), Zers. > 95 °C.

$\text{C}_{11}\text{H}_{31}\text{CoKP}_3$ (354,3)

Ber.	C 37,28	H 8,81	Co 16,63,
Gef.	C 36,54	H 8,69	Co 15,6.

^1H -NMR (D_8 -Toluol, 28 °C, 60 MHz, TMS int. Standard): 1,0 ppm d, $J(\text{PCH})$ 6 Hz; 1,6 ppm q (br), $J(\text{PCoCH})$ ca. 2 Hz; $\{^{31}\text{P}\}-^1\text{H}$ -NMR: 1,0 ppm s (27 H), 1,6 ppm s (4 H).

IR (Nujol-Verreibung, 1300–250 cm^{-1}): 1290 m, 1278 st, 1266 st, 1255 Sch $\delta_s\text{PCH}_3$; 1103 st $\nu\text{C}=\text{C} + \delta_s\text{CH}_2$; 964 m, 920 sst (br) $\rho_1\text{PCH}_3$; 858 w, 849 m

$\rho_2\text{PCH}_3$; 692 m, 679 st, 656 st, 648 st νPC_3 ; 457 m (br) νCoCC ; 410 st 380 st $\delta_s\text{PC}_3$.

Reaktion von $\text{K}[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]_2$ mit Ethylen

2100 mg $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$ (6,67 mmol) in 50 ml Pentan werden mit 226 mg Kalium (6,7 mmol) 1 h bei 20 °C unter dem Dampfdruck des Pentans gerührt. Über der schwarzbraunen Lösung wird ein Druck von 1 bar Ethylen aufgebaut, wobei sofort ein ockerfarbener Feststoff ausfällt. Die überstehende grüne Lösung wird dekantiert und i. Vak. eingedampft; ihr Rückstand ist $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$ (IR). In den flüchtigen Bestandteilen findet sich Trimethylphosphan (2,2 mmol, ausgewogen als $\text{Me}_4\text{P}^+\text{I}^-$). Der ockerfarbene Feststoff wird mit zweimal 10 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet: 650 mg $\text{KCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_2$ (Rohausbeute 32%, bezogen auf eingesetztes Co), Zers. > 70 °C, unlöslich in Pentan und Et_2O , eine Kristallisation aus THF-Lösung gelang nicht: Zersetzung.

IR (Nujol-Verreibung, 1300–250 cm^{-1}): 1287 m, 1272 st $\delta_s\text{PCH}_3$; 1120 m, 1106 st $\nu\text{C}=\text{C} + \delta_s\text{CH}_2$; 940 Sch, 925 sst (br) $\rho_1\text{PCH}_3$; 842 w, 833 m $\rho_2\text{PCH}_3$; 700 st, 678 m, 659 Sch, 654 st νPC_3 ; 443 m νCoCC ; 380 sst $\delta_s\text{PC}_3$.

Reaktion von $\text{K}[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]_2$ mit Distickstoff

970 mg $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$ (3,07 mmol) in 30 ml Pentan werden mit 200 mg Kalium (5 mmol) unter 1 bar N_2 12 h gerührt. Der orangegelbe Feststoff wird mit dem Lösungsmittel von den Kaliumresten dekantiert, abfiltriert und mit dreimal 30 ml Pentan extrahiert. Aus dieser Lösung kristallisieren nach Einengen und Abkühlen 140 mg $\text{KN}_2\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ [6] (IR). Der Rückstand (850 mg) enthält neben beträchtlichen Mengen an Distickstoff-Cobaltat hauptsächlich $\text{KCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_2$ (IR).

Einfache Darstellung von $\text{KN}_2\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ in Pentan

8,0 g $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_8)(\text{PMe}_3)_3$ (23 mmol) in 80 ml Pentan werden mit 920 mg Kalium (23 mmol) unter 1 bar N_2 24 h gerührt. Der orangegelbe Feststoff wird abfiltriert, mit dreimal 20 ml Pentan gewaschen und kurz i. Vak. getrocknet: Rohausb. 3,0 g (36%). Umkristallisieren aus Pentan/ Et_2O (4:1) [6].

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln. Einer von uns (J. M. Bassett) ist der Royal Society, London, für ein Europa-Stipendium im Rahmen eines wissenschaftlichen Austausch-Programms zu Dank verpflichtet.

- [1] a) K. Jonas und K. R. Pörschke, *Angew. Chem.* **91**, 521 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 488 (1979);
b) K. Jonas, L. Schieferstein, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *ibid.* **18**, 550 (1979); *Angew. Chem.* **91**, 590 (1979).
- [2] R. Hammer und H.-F. Klein, *Z. Naturforsch.* **32b**, 138 (1977).
- [3] E. L. Muetterties und F. J. Hirsekorn, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7920 (1974); M. C. Rakowski und E. L. Muetterties, *ibid.* **99**, 739 (1977).
- [4] K. Jonas, R. Mynott, C. Krüger, J. C. Sekutowski und Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **88**, 808 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 767 (1976).
- [5] K. Jonas, DOS 2724111 (1978), Studiengesellschaft Kohle mbH.
- [6] R. Hammer, H.-F. Klein, P. Friedrich und G. Huttner, *Angew. Chem.* **89**, 499 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 485 (1977). H.-F. Klein, R. Hammer, J. Wenninger, P. Friedrich und G. Huttner, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1267 (1978).
- [7] R. Hammer, H.-F. Klein, U. Schubert, A. Frank und G. Huttner, *Angew. Chem.* **88**, 648 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 612 (1976).
- [8] Mit Natrium- oder Lithium-Metall bleibt die Reduktion aus.
- [9] M. Herberhold, *Metal π -Complexes*, Vol. II, Elsevier, Amsterdam 1974, S. 16ff.
- [10] H.-F. Klein, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [11] H.-F. Klein, J. Groß und J. O. Besenhard, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [12] Eine Liste der Atomkoordinaten kann bei den Autoren angefordert werden.
- [13] G. R. Hennig, *Progr. Inorg. Chem.* **1**, 125 (1959).
- [14] P. Delhaes, *Mater. Sci. Engn.* **31**, 225 (1977).
- [15] R. Hammer, Dissertation, TU München 1977.