

Elektrochemische Synthese von Metallcarbonylen

Electrochemical Synthesis of Metal Carbonyls

JOSEPH GROBE, JOCHEN KAUFMANN und
FRIEDHELM KOBEREduard-Zintl-Institut für Anorganische und
Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt(Z. Naturforsch. **28b**, 691–692 [1973]; eingegangen am 19. Juni 1973)Electrochemical synthesis, reductive carbonylation,
metal carbonyls

Für die Darstellung von Metallcarbonylen hat sich die Methode der „Reduktiven Carbonylierung“ von Übergangsmetallverbindungen mittlerer und hoher positiver Oxidationsstufe als günstigster Weg erwiesen. Die verschiedenen Verfahren dieses Typs unterscheiden sich in der Art der eingesetzten Metallderivate, im Reaktionsmedium (trockene oder nasse Methoden) und in den verwendeten Reduktionsmitteln¹. Erst in jüngster Zeit wurde die elektrochemische Reduktion zur Synthese von Metallcarbonylen herangezogen^{2,4}. Dabei wurde unter ähnlichen Bedingungen (mittlere bis hohe CO-Drucke) wie bei den chemischen „Reduktiven Carbonylierungen“ gearbeitet. Ziel unserer Untersuchungen ist es, die Möglichkeiten des elektrochemischen Verfahrens bei Normaldruck (~ 1 atm CO) zu prüfen und neue Wege zur Synthese von Carbonylderivaten zu erschließen. Die bisher vorliegenden Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die Elektrolyse von Nickel(II)acetylacetonat, Ni(acac)₂, in Pyridin mit CO unter Normaldruck führt zur Bildung von Ni(CO)₄, das nach Beendigung der Elektrolyse im CO-Strom ausgetrieben und durch thermische Zersetzung (Ni-Spiegel) sowie durch Oxidation zu Ni²⁺ und Fällung mit Diacetyldioxim nachgewiesen wurde (Ausbeute* ca. 60%). Bei Durchführung der Elektroreduktion in Gegenwart von CO und Triphenylphosphin entsteht Bis-(triphenylphosphin)-dicarbonylnickel(0), Ni(CO)₂(PPh₃)₂, als Hauptprodukt (Nachweis durch IR-Untersuchung der Produktlösung⁵).
2. Co(acac)₂ liefert bei der elektrochemischen Carbonylierung (CO-Druck etwa 1 atm) in Pyridin oder Dimethylsulfoxid das Kobaltcarbonylat-Anion [Co(CO)₄]⁻, das durch sein IR-Spektrum⁶ und durch Überführung in Co(CO)₃NO (mit

* Ausbeuteangaben sind bezogen auf die zur Reduktion des jeweiligen Metallkations zur nullwertigen Stufe erforderliche Elektrizitätsmenge.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. GROBE, Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, D-6100 Darmstadt, Hochschulstraße 4.

NaNO₂/Eisessig⁷) bzw. Co₂(CO)₈ [mit HCl über das instabile HCo(CO)₄⁸] nachgewiesen wurde (Ausbeute 40%). Die direkte Bildung von Co₂(CO)₈ war wegen der Disproportionierungstendenz in basischen Lösungsmitteln nicht zu erwarten.

3. Das Reaktionsgeschehen bei der Elektrolyse von Fe(acac)₃ unter 1 atm CO-Druck erweist sich als sehr komplex. Die Produktverteilung ist sowohl vom Lösungsmittel als auch von der Stromdichte abhängig.

In Pyridin entsteht bei mittleren Stromdichten (10–20 A/m²) als Hauptprodukt Fe(CO)₅ neben wenig Fe₃(CO)₁₂. Beide Verbindungen wurden durch ihr IR-Spektrum identifiziert: Fe(CO)₅ in der Gasphase⁹, Fe₃(CO)₁₂ in NuJol-Emulsion¹⁰. Bei erhöhter Stromdichte (35–40 A/m²) ist unter sonst gleichen Bedingungen nur wenig Fe(CO)₅ nachzuweisen, da die Reduktion zu den anionischen Komplexen [Fe₄(CO)₁₃]²⁻ (Hauptprodukt)¹¹ und [Fe(CO)₄]²⁻ (Nebenprodukt) führt. Ob und in welchem Umfang Disproportionierungsreaktionen als rein chemische Prozesse elektrochemischen Schritten vor- oder nachgeschaltet sind, entzieht sich der experimentellen Beurteilung.

In Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel fällt auch bei geringen Stromdichten (5–15 A/m²) neben wenig [Fe₂(CO)₈]²⁻ fast ausschließlich [Fe₄(CO)₁₃]²⁻ an. Die Bildung dieses mehrkernigen Carbonylat-Anions weist auf dieselben reaktiven Zwischenstufen hin, die bei der UV-Bestrahlung von Fe(CO)₅ in Gegenwart von Dimethylsulfoxid zur Entstehung von [Fe₄(CO)₁₃]²⁻ führen¹².

4. Die zeitliche Verfolgung von Stromstärke und CO-Aufnahme ermöglicht gewisse Aussagen über den Reaktionsablauf. Die CO-Absorption folgt der Reduktion prinzipiell mit einer Verzögerung, ist aber bei geeigneter Reaktionsführung proportional der transportierten Ladungsmenge. Dieser Befund stützt die Hypothese, daß die CO-Koordination erst nach Bildung niederer Oxidationsstufen der Metalle erfolgt. Da elementar abgeschiedenes Metall nicht in meßbarem Umfang carbonyliert wird, dürfte es sich in der Regel um die Oxidationsstufe + I handeln. Dafür spricht vor allem der Befund, daß bei der elektrochemischen Carbonylierung von Fe(acac)₃ die CO-Aufnahme erst nach vollständiger Reduktion des Fe³⁺ zu Fe²⁺, also erst bei Oxidationsstufen < 2, einsetzt.
5. Um die Verwendbarkeit anderer Liganden für die Stabilisierung elektrochemisch erzeugter niederer Wertigkeitsstufen zu prüfen, wurden einige Elektrolysen in Gegenwart von *a,a'*-Dipyridyl durchgeführt. Die von HERZOG *et al.*¹³ auf chemischem Wege gewonnenen Komplexe konnten bisher nicht in Substanz isoliert werden, doch deuten die bei der Reduktion beobachteten Farbänderungen und das pyrophore Verhalten einiger Produkte auf die Existenz der gesuchten Verbindungen hin.

Experimentelles

Die elektrochemischen Carbonylierungen wurden in einer zylindrischen Glasapparatur mit ca. 500 ml Volumen durchgeführt (Abb. 1). Die Aluminiumelektroden werden über zwei eingeschmolzene Wolframdrähte mit variierbarem Gleichstrom versorgt. Das CO wird einem Gasometer entnommen, dessen Kalibrierung eine Kontrolle des Reaktionsverlaufs ermöglicht. Als günstigste Lösungsmittel für die Elektrolyse der Acetylacetonate des Ni, Co, Mn und Fe erwiesen sich Pyridin und Dimethylsulfoxid. Sie besitzen für die Leitsalze Lithiumperchlorat, Tetramethyl- und Tetrabutylammoniumjodid ausreichendes Lösungsvermögen.

In einem typischen Experiment wurden 12 g des Acetylacetonats $M(\text{acac})_n$ und 5 g Leitsalz [$M = \text{Ni, Co, Mn, Fe}$] in 200 ml Lösungsmittel gelöst und bei Spannungen zwischen 10 und 30 V und Stromstärken zwischen 10 und 60 mA elektrolysiert. Bei langsamer Elektrolyse entspricht die aufgenommene

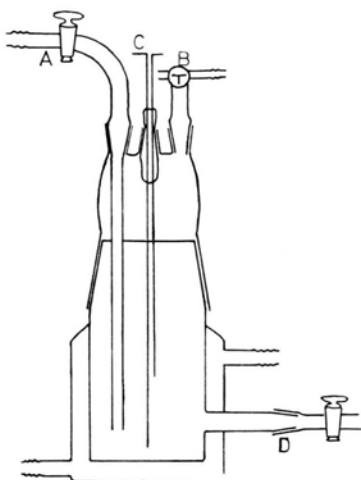


Abb. 1. Elektrolysezelle mit Kühlmantel, Gaszuleitungen (A und B), Stromzuführung (C) und Abfüllstutzen (D).

CO-Menge der auf Grund des Ladungstransports berechnet; bei extremen Werten von Strom und Spannung treten Nebenreaktionen auf.

Unerwünschte Elektrodenvorgänge werden generell vor allem gegen Ende der Elektrolyse als Folge beträchtlicher Konzentrationsverschiebungen beobachtet.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches richtet sich nach den Eigenschaften des primären Carbonylierungsproduktes und basiert auf Literaturmethoden im Anschluß an chemische „Reduktive Carbonylierungen“¹.

- ¹ F. CALDERAZZO, R. ERCOLI u. G. NATTA, *Metal Carbonyls: Preparation, Structure and Properties, Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, **Bnd. 1**, I. Wender und P. Pino (Hrsg.), Interscience Publishers, New York 1968.
- ² G. SILVESTRI, S. GAMBINO, M. GUAINAZZI u. R. ERCOLI, *J. C. S. Dalton* **1972**, 2558.
- ³ M. GUAINAZZI, G. SILVESTRI, S. GAMBINO u. G. FILARDO, *J. C. S. Dalton* **1972**, 927.
- ⁴ R. ERCOLI, M. GUAINAZZI u. G. SILVESTRI, *Chem. Commun.* **1967**, 927.
- ⁵ J. CHATT u. F. A. HART, *J. chem. Soc. [London]* **1960**, 1378.
- ⁶ W. F. EDGELL, J. HUFF, J. THOMAS, H. LEHMANN, C. ANGELL u. G. ASATO, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 1254 [1960].
- ⁷ R. B. KING, *Organometallic Synthesis* **1**, 168 [1965].
- ⁸ H. W. STERNBERG, I. WENDER u. M. ORCHIN, *Inorg. Synth.* **5**, 192 [1957].
- ⁹ R. K. SHELINE u. K. S. PITZER, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 1107 [1950].
- ¹⁰ G. R. DOBSON u. R. K. SHELINE, *Inorg. Chem.* **2**, 1313 [1963].
- ¹¹ W. F. EDGELL, M. T. GANG, B. J. BULKIN, R. BAYER u. N. KOIZUMI, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3080 [1965].
- ¹² W. HIEBER u. A. LIPP, *Chem. Ber.* **92**, 2085 [1959].
- ¹³ W. R. McWHINNIE u. J. D. MILLER, H. J. Emeléus und A. G. Scharpe, *Adv. inorg. Chem. and Radiochem.*, Vol. **12**, p. 135; dort 747 weitere Literaturstellen, Academic Press, New York 1970.