

## Über einen Kobaltcarbonyl-Schwefelkohlenstoff-Komplex

### 4. Mitteilung über schwefel-haltige Metallcarbonyle [1]

Von Dr. L. Markó, Dr. G. Bor und Dipl.-Chem. E. Klumpp

Ungarisches Erdöl- und Erdgas-Forschungsinstitut „MÁFKI“ Veszprém (Ungarn)

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$  reagiert mit überschüssigem  $\text{CS}_2$  unter lebhafter Gasentwicklung. Das Reaktionsprodukt besteht zum größten Teil aus einem in den üblichen Lösungsmitteln unlöslichen, Kobalt und Schwefel enthaltenden Niederschlag. Als Nebenprodukte werden mehrere in Hexan lösliche Kobaltcarbonyl-Derivate gebildet. Eine chromatographische Aufarbeitung verknüpft mit IR-spektroskopischer Untersuchung deutete auf vier lösliche Produkte. Nach Abtreiben des  $\text{CS}_2$  im Vakuum wird der Rückstand zum Entfernen leicht löslicher und zersetzlicher Komplexe zweimal mit wenig Hexan gewaschen und dann mit Hexan bei 30 °C drei Stunden digeriert. Nach Filtrieren kann aus der tiefbraunen Lösung durch stufenweises Abkühlen auf –70 °C ein schwarzer, feinkristalliner Komplex der Zusammensetzung  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}\text{CS}_2$  isoliert werden (Ausbeute auf Kobalt berechnet 7,5%). Die Substanz ist chromatographisch rein, im festen Zustand an der Luft kurze Zeit beständig, wird aber in Lösung bald oxidiert. In Stickstoff tritt bei 105 °C Zersetzung ein, wobei die Kohlenoxyd-Moleküle entweichen; der Schwefelkohlenstoff bleibt an das Kobalt gebunden zurück.

IR-Banden im C–O-Valenzschwingungsbereich (Hexan-Lösung, relat. Intensitäten in Klammern): 2107,0 (0,5); 2083,3 (4,2); 2063,8 (10); 2048,0 (5,6); 2042,0 (3,3); 2029,2 (1,7) und  $\sim 2022\text{ cm}^{-1}$  (Schulter,  $\sim 0,5$ ). Im übrigen Teil des Spektrums (als KBr-Preßling): 1021 (m), 900 (w), 760 (m–w), 607 (m), 588 (m), 525 (s), 515 (s), 495 (s) und  $464\text{ cm}^{-1}$  (m).

Die Absorptionsbanden bei 760, 900 und  $1021\text{ cm}^{-1}$  deuten auf eine Verzerrung der linearen Anordnung, und auf eine Verminderung des C–S-Bindungsgrades im Vergleich zum freien Schwefelkohlenstoff hin. Die Lage der für die totalsymmetrische C–O-Valenzschwingung  $\nu_1^{\text{CO}}$  charakteristischen Bande [2] bei  $2107\text{ cm}^{-1}$  schließt dative Bindungen zwischen der  $\text{CS}_2$ -Gruppe und den Metallatomen aus. Die Struktur des neuartigen Komplexes dürfte der von Dahl [3] gefundenen „Schmetterling“-Anordnung ähnlich sein, mit dem Unterschied, daß im  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}\text{CS}_2$  keine Brücken-CO-Gruppen anwesend sind, und die Atome des  $\text{CS}_2$ -Anteiles durch reine  $\sigma$ -Bindungen an die Kobaltatome gebunden werden.

Unsere Ergebnisse erklären den schon früher festgestellten inhibierenden Einfluß des Schwefelkohlenstoffs bei der Oxy-synthese [4].

Eingegangen am 11. Januar 1963 [Z 433]

[1] 3. Mitteilung: L. Markó, G. Bor, E. Klumpp, B. Markó u. G. Almásy, Chem. Ber. im Erscheinen.

[2] G. Bor, 7. International Conference on Coordination Chemistry, Proceedings S. 8 (Stockholm 1962); erscheint demnächst in Spectrochim. Acta.

[3] L. F. Dahl u. D. L. Smith, J. Amer. chem. Soc. 84, 2450 (1962).

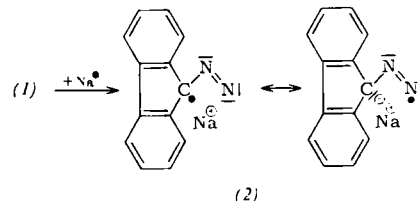
[4] V. Macho, Chem. Zvesti (Bratislava) 15, 181 (1961).

## Stabile Radikale durch Einwirkung von Natrium auf Diazomethan-Derivate sowie auf Phenylazid

Von Doz. Dr. Th. Kauffmann und Dipl.-Ing. S. M. Hage

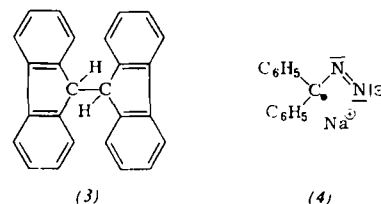
Institut für Organische Chemie der TH Darmstadt

Beim Schütteln in äther. Lösung unter Stickstoff mit Natriumpulver addiert Diazofluoren (1) bei 20 °C rasch ein Natriumatom und bildet ein tiefblaues, sehr sauerstoffempfindliches Radikal (2). Das Natriumaddukt liegt zu  $\sim 60\%$  als Radikal vor (Elektronenspinresonanz). Somit ist ein Gleichgewicht zwischen (2) und einem nichtradikalischen Dimeren anzunehmen.

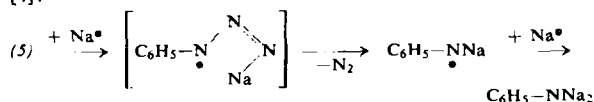


Wird (2) unter Stickstoff hydrolysiert, entsteht Difluorenyl (3); 32 % Ausbeute. Bei der Hydrolyse in Gegenwart von Sauerstoff bilden sich Difluorenylid (28 %) und Fluorenon-azin (34 %).

Entsprechend verhält sich die tiefblaue radikalische (ESR-Spektrum) Lösung der aus Diphenyldiazomethan [1] erhaltenen Mononatrium-Verbindung mit der wahrscheinlichen Grenzformel (4) bei der Hydrolyse. – Im Gegensatz zu vergleichbaren Radikalen [2,3] nehmen (2) und (4) unter den genannten Reaktionsbedingungen kein zweites Natriumatom auf.



Bei der Einwirkung von Natriumpulver auf Phenylazid (5) in trockenem Äther wird rasch 1 Mol  $\text{N}_2$  freigesetzt. Die Lösung enthält Radikale (ESR-Spektrum) und bildet bei der Hydrolyse Hydrazobenzol. Längere Einwirkung von Natrium führt zu einer roten Lösung und einem orangeroten Niederschlag, aus denen mit Wasser Anilin, mit Äthylbromid Diäthylanilin in 51 % Ausbeute entsteht. Wahrscheinliche Reaktionsfolge [4]:



Eingegangen am 29. Januar 1963 [Z 440]

[1] Phenyldiazomethan scheint eine radikalische Mononatrium-Verbindung zu bilden, die bei Raumtemp. langsam  $\text{N}_2$  abspaltet.

[2] W. Schlenk et al., Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 474 (1914).

[3] Th. Kauffmann u. S. Hage, Angew. Chem. 73, 680 (1961); sowie demnächst folgende Zuschrift.

[4] G. F. White u. K. H. Knight, J. Amer. chem. Soc. 45, 1785 (1923), geben für die Lösung von – nicht eindeutig nachgewiesenem – Dinatriumanilid in flüss. Ammoniak eine bräunlich-grüne Farbe an.