

ERNST OTTO FISCHER und GERHARD EDWIN HERBERICH

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XLIV¹⁾

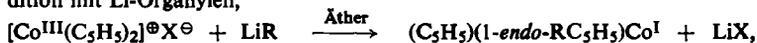
Über die Reaktivität des Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Kations

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 16. Januar 1961)

*Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Egon Wiberg zum 60. Geburtstag
in aufrichtiger Dankbarkeit gewidmet*

Durch oxydativen Abbau von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2]^{\oplus}$ -Kation mit alkalischem Permanganat gelang es, das komplexe Dicarbonsäure-Kation $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COOH})_2]^{\oplus}$ zu synthetisieren. Die Diskussion der Substituierbarkeit des Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Kations führte zur allgemein anwendbaren nucleophilen Addition mit Li-Organen,



und zu ersten experimentellen Hinweisen auf den aromatischen Charakter des Komplexions. — Ungeladenes $\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ergab mit Benzoylchlorid Cyclopentadienyl-[1-endo-benzoyl-cyclopentadien]-kobalt(I). Die analoge Reaktion mit Acetylchlorid gelang nicht.

Das als Ferrocen bekannte Di-cyclopentadienyl-eisen(II)²⁾ und das Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Kation³⁾ sind zwei völlig gleich gebaute, isoelektronische Komplexe. Umso überraschender ist der große Unterschied in der chemischen Reaktivität der beiden Verbindungen: Während beim $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ elektrophile und radikalische Substitutionen möglich sind, und so vom Grundkörper aus eine Unzahl von Derivaten zugänglich geworden ist, sind am $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{\oplus}$ bislang keine Substitutionen bekannt geworden. Nur wenige Abkömmlinge wurden synthetisiert.

Das Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Kation sollte jedoch wie das Ferrocen aromatischen Charakter besitzen. Zur Deutung seiner Reaktionsträgheit bietet sich der Vergleich mit den klassischen Aromaten Benzol und Pyridinium-Ion an: Die positive Ladung der Pyridiniumderivate erschwert im Gegensatz zum Benzol elektrophile und radikalische Substitutionen ungemein, und an die Stelle der nucleophilen Substitution, etwa am Nitrobenzol oder am freien Pyridin, tritt die nucleophile Addition. Durch die positive Ladung wird also der aromatische Charakter des Pyridinringes völlig verdeckt. Hand in Hand mit der Stabilität gegen elektrophile und radikalische Angriffe geht die hohe Beständigkeit gegen Oxydation.

¹⁾ XLIII. Mittel.: E. O. FISCHER und K. BITTLER, Z. Naturforsch. i. Ersch.

²⁾ a) T. J. KEALY und P. L. PAUSON, Nature [London] 168, 1039 [1951]; b) S. A. MILLER, J. A. TEBBOTH und J. F. TREMAINE, J. chem. Soc. [London] 1952, 632; vergleiche hierzu auch die Überblicke: E. O. FISCHER und H. P. FRITZ in „Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry“, Band I, S. 55–115, Herausgeber H. J. EMELÉUS und A. G. SHARPE, Academic Press, New York 1959; G. WILKINSON und F. A. COTTON in „Progress in Inorganic Chemistry“, Band I, S. 1–124, Herausgeber F. A. COTTON, Interscience Publishers, New York 1959; A. N. NJESMEJANOW, E. G. PEREWALOWA, Uspechi chimii 27, S. 3–56 [1958]; M. J. DJATKINA, ebenda, S. 57–93.

³⁾ a) G. WILKINSON, J. Amer. chem. Soc. 74, 6148 [1952]; b) E. O. FISCHER und R. JIRA, Z. Naturforsch. 8b, 1 [1953].

Der vorstehende Vergleich ließ uns die Untersuchung oxydativer Abbaureaktionen, die Prüfung nucleophiler Reaktionen und die Frage nach dem aromatischen Charakter des Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Ions als lohnend erscheinen.

DER OXYDATIVE ABBAU VON DI-CYCLOPENTADIENYL-KOBALT(III)-DERIVATEN

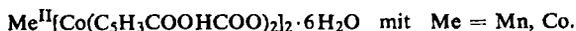
$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^\oplus$ ist gegen Oxydation sehr beständig und wird selbst von Ozon in Eisessig oder von siedendem HNO_3/HCl nicht angegriffen. Wir hofften deshalb, das vor einiger Zeit beschriebene 1.1'-Dimethyl-di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Ion⁴⁾ zum 1.1'-Dicarboxy-Derivat oxydativ abzubauen zu können, ohne daß dabei das π -Komplexgerüst zerstört würde, und behandelten hierzu $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2]\text{Br}_3$ bei etwa 100° mit wäßrig-alkalischer KMnO_4 -Lösung. Das Oxydationsprodukt ließ sich aus stark saurem Medium als Tribromid fällen. Durch Verkochen des Broms wurde aus Eisessig das Monobromid, aus wäßrigem Medium nach Zusatz von konz. HClO_4 ein Perchlorat isoliert. Die Analyse beider Salze bestätigte die Bildung des erhofften 1.1'-Dicarboxy-di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Kations, die wie folgt formuliert werden kann:



Als Derivat der anionischen Form des Oxydationsproduktes wurde aus dem Perchlorat ein gelbes Silbersalz der Zusammensetzung $\text{Ag}[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COO})_2] \cdot 0.5 \text{AgClO}_4$ gewonnen. Die freien Carboxylat-Gruppen vermögen offensichtlich weitere Silberionen komplex zu binden.

Unter den Bedingungen der alkalischen Kaliumpermanganatoxydation liegt ebenfalls das Anion vor, was verständlich macht, daß der Komplex durch lange Einwirkung von reichlich KMnO_4 -Lösung völlig abgebaut werden kann, während $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^\oplus$ im Parallelversuch nicht oder zumindest nur wenig angegriffen wird.

Zum Vergleich wurde auch Di-indenyl-kobalt(III)-Salz⁵⁾ in wäßrig alkalischem Medium bei 95° sowie in Eisessig bei 20° mit KMnO_4 behandelt. Das gelbe Oxydationsprodukt ließ sich nicht als Tribromid abtrennen. Stattdessen wurde ein gemischtes Mangan-Kobalt-Salz der 1.2.1'.2'-Tetracarboxy-dicyclopentadienyl-kobalt(III)-Kationsäure isoliert, dem die Analyse folgende Formel zuordnet:



Abbaureaktionen oxydativer Art waren bislang bei den π -Cyclopentadienyl-Verbindungen nicht bekannt. Nach Beendigung dieser Versuche wurde eine verwandte Reaktion aus der Ferrocenchemie veröffentlicht⁶⁾, nach der sich Alkyferrocene mit MnO_2 in Cyclohexan zu Acylferrocenen oxydieren lassen. Die Verwendung des protonenfreien, unpolaren Reaktionsmediums unterdrückt dabei die Oxydation zum empfindlichen Di-cyclopentadienyl-eisen(III)-Ion.

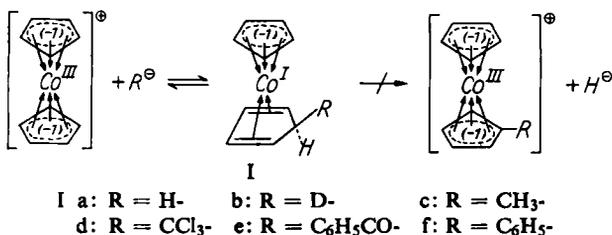
⁴⁾ M. L. H. GREEN, L. PRATT und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1959, 3753.

⁵⁾ a) P. L. PAUSON und G. WILKINSON, J. Amer. chem. Soc. 76, 2024 [1954]; b) E. O. FISCHER, D. SEUS und R. JIRA, Z. Naturforsch. 8b, 692 [1953].

⁶⁾ K. L. RINEHART JR., A. F. ELLIS, C. J. MICHEJDA und P. A. KITTLE, J. Amer. chem. Soc. 82, 4112 [1960].

ZUR FRAGE DER NUCLEOPHILEN SUBSTITUTION DES DI-CYCLOPENTADIENYL-KOBALT(III)-KATIONS

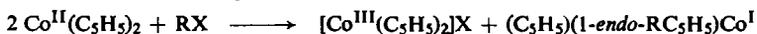
Bei nucleophilen Substitutionen an aromatischen Systemen bildet sich häufig durch Addition des nucleophilen Agens an den Aromaten ein Zwischenprodukt, das dann durch Abspaltung einer nucleophilen Partikel in den Ausgangsstoff oder das Substitutionsprodukt übergeht. Wir erhofften deshalb beim Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Kation folgenden Reaktionsgang:



Im Laufe der Arbeit zeigte sich, daß die erste Teilreaktion, die nucleophile Addition, möglich ist, während uns der zweite Schritt, die Umwandlung zu asymmetrisch substituierten Dicyclopentadienyl-kobalt(III)-Derivaten, bisher nicht gelang.

Substanzen vom Typ des Cyclopentadienyl-cyclopentadien-kobalts(I) wurden von G. WILKINSON und Mitarbb.⁴⁾ in ihrer Struktur aufgeklärt und durch zwei Synthesen zugänglich gemacht: Der Grundkörper der Reihe, Ia, wurde durch Umsetzung von Dicyclopentadienyl-kobalt(III)-Salz mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten, Ib entsprechend mit LiAlD₄. Die Reaktion von Di-cyclopentadienyl-kobalt(II) mit Alkylhalogeniden⁷⁾ wurde geklärt⁴⁾, die 1-*endo*-Methylverbindung, Ic, synthetisiert und der Strukturbeweis für die früher gefundene 1-*endo*-Trichlormethyl-Verbindung, Id⁸⁾, geführt⁴⁾.

Die Reaktion läßt sich allgemein formulieren:



Es gelang uns, die Umsetzung auf aromatische Säurehalogenide zu übertragen. Mit 1.5 Äquivalenten Benzoylchlorid in Äther entstand aus Di-cyclopentadienyl-kobalt(II) in drei bis vier Tagen bei Raumtemperatur Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-chlorid und Cyclopentadienyl-[1-*endo*-benzoyl-cyclopentadien]-kobalt(I), Ie.

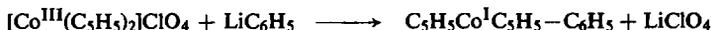
Beweisend für die Struktur ist die Analogie zur oben angeführten Reaktion mit den Alkylhalogeniden sowie das IR-Spektrum, von dem insbesondere das Fehlen der ungewöhnlichen, langwelligen C—H_α-Schwingung in der Nähe von 2750/cm bemerkenswert ist⁴⁾; damit wird die *endo*-Stellung des Benzoylrestes festgelegt.

Mit Acetylchlorid bildete sich unter gleichen Bedingungen [Co(C₅H₅)₂]Cl und nur in Spuren ein rotes Produkt, während zugleich ein Mehrverbrauch an Acetylchlorid beobachtet wurde. Die Acetylverbindung war demnach durch ein weiteres Mol. Säurechlorid zu Dicyclopentadienyl-kobalt(III)-chlorid „oxydiert“ worden.

⁷⁾ G. WILKINSON, F. A. COTTON und J. M. BIRMINGHAM, J. inorg. nucl. Chem. 2, 95 [1956].

⁸⁾ S. KATZ, J. F. WEIHER und A. F. VOGT, J. Amer. chem. Soc. 80, 6459 [1958].

Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-hydroxyd ist eine starke Base, die keinerlei Tendenz zu einer Pseudobasenbildung aufweist. Wie wir fanden, läßt sich jedoch mit den extrem nucleophilen Lithiumorganylen eine glatte und schnelle Addition erzwingen. Mit Phenyl-lithium in Äther erhielten wir aus $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{ClO}_4$ rotes, kristallines Cyclopentadienyl-[1-*endo*-phenyl-cyclopentadien]-kobalt(I) (If) in über 90-proz. Ausbeute.



Die Verbindung ist gegen Oxydation bemerkenswert stabil. Ihre benzolische Lösung wird selbst beim Schütteln mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd nur langsam zersetzt. Säuren oxydieren dagegen rasch zu Co^{2+} . Die Struktur folgt aus der Analogie zur oben angeführten Synthese des Grundkörpers der Reihe und dem IR-Spektrum. Die *endo*-Stellung der Phenylgruppe ergibt sich aus dem Fehlen der $\text{C}-\text{H}_\alpha$ -Schwingung, die Cyclopentadienyl-cyclopentadien-kobalt(I)-Struktur aus der großen Ähnlichkeit der Spektren der diskutierten Substanz, der 1-*endo*-Trichlormethyl- und der 1-*endo*-Benzoyl-Verbindung im Bereich von 400–650/cm, in dem die Metall-Ring-Valenzschwingung und die Metall-Ring-Kippschwingung liegen.

Id, R = CCl_3 -	623 s,	599 s,	504 s,	473 s,	429 s
Ie, R = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ -	593 w	579 m,	518 s,	477 s,	427 s
If, R = C_6H_5 -	609 m,	591 w,	512 s,	466 s,	419 s
	(s = stark,	m = mittelstark,	w = schwach)		

Zur Abgrenzung der Anwendbarkeit der Synthese wurden einige qualitative Versuche gemacht. Dabei kam zustatten, daß alle Additionsprodukte die gleiche rote Farbe besitzen müssen, da die 1-*endo*-ständigen Substituenten nicht mit dem für die Farbe verantwortlichen Gerüst in konjugativer Wechselwirkung stehen. Als weiteres Reaktionsprodukt war Di-cyclopentadienyl-kobalt(II) denkbar, das sich durch die schwarzbraune Farbe seiner Lösungen und deren leichte Oxydierbarkeit zu erkennen geben mußte. Geprüft wurde die Reaktion von Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-perchlorat mit den ätherischen Lösungen von n-Butyl-lithium, n-Butyl-magnesiumbromid und Methyl-magnesium-jodid. Die Beobachtungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Lithiumalkyle reagieren ebenso glatt wie Lithiumaryle. Der Vorteil der Methode gegenüber der früheren Synthese der gleichen Stoffgruppe aus Di-cyclopentadienyl-kobalt(II) und Alkylhalogeniden⁴⁾ liegt in der sehr einfachen und schonenden Durchführung, der Anwendbarkeit der Synthese auch in der aromatischen Reihe und der doppelten Ausnützung des Ausgangsmaterials. Das Additionsprodukt zersetzt sich allerdings unter dem Einfluß des Lithiumorganyls unter Bildung von Di-cyclopentadienyl-kobalt(II), so daß nach Beendigung der Additionsreaktion sofort aufgearbeitet werden muß. Grignard-Verbindungen reagieren weitaus weniger günstig. Es entstehen wechselnde Mengen Additionsprodukt und Di-cyclopentadienyl-kobalt(II).

Derivate der zuvor beschriebenen Art sollten nun einen einfachen Weg zu asymmetrisch substituierten Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Verbindungen bieten, wenn es gelänge, den 1-*exo*-ständigen Wasserstoff oxydativ abzulösen. Als Modellsubstanzen dienten Cyclopentadienyl-[1-*endo*-benzoyl-cyclopentadien]-kobalt(I) und die analoge 1-*endo*-Trichlormethyl-Verbindung.

Die erstere wurde durch Kochen in Tetrachlorkohlenstoff in wenigen Minuten unter Abscheidung blaßgrüner Flocken abgebaut. Zur Aufarbeitung wurde mit Wasser ausgeschüttelt und die erhaltene gelbe Phase mit einer Lösung von Natriumbromid und Brom in Wasser versetzt. Das ausfallende Produkt erwies sich nach Schmp. und IR-Spektrum als Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-tribromid. (Eine Vergleichsprobe schmolz nach vorherigem Sintern bei etwa 195°.) Ebenso führt auch die Luftoxydation in feuchtem Aceton und die Oxydation mit Acylhalogeniden zum unsubstituierten Kation, das wieder als Tribromid gefaßt wurde. Die 1-*endo*-Trichlormethyl-Verbindung erwies sich als sehr viel stabiler gegen Oxydation. Mit *N*-Brom-succinimid wurde wieder Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-bromid erhalten. Übereinstimmend zeigen alle diese Beobachtungen, daß die Bindung zwischen dem π -gebundenen Cyclopentadienring und dem 1-*endo*-ständigen Substituenten ungewöhnlich leicht gespalten wird. Darüber hinaus besteht beim Cyclopentadienyl-[1-*endo*-trichlormethyl-cyclopentadien]-kobalt(I) eine starke Tendenz zur anionischen Abspaltung der Trichlormethylgruppe. Bei einem Sublimationsversuch trat eine fast explosionsartige Zersetzung zu Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-chlorid ein. Auch die Entdecker hatten schon gefunden, daß sie sich bei 70° in Wasser/Äthanol-Gemisch langsam zu $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Cl}$ hydrolysieren läßt⁸⁾.

Der Vergleich der Abspaltungs- und der Additionsreaktion zeigt, daß beide zur nucleophilen Substitution notwendigen Teilschritte möglich sind. Da in den beiden Fällen jedoch die *endo*-Stellung reagiert, kommt man zum Ausgangsprodukt zurück. Nach den bisherigen Befunden scheint daher eine nucleophile Substitution nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus am Dicyclopentadienyl-kobalt(III)-Kation nicht möglich zu sein.

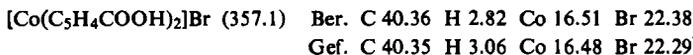
Bisher ist noch keine einzige Substitution am Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Ion gelungen. Zum Beweis seines aromatischen Charakters bedarf es deshalb anderer Experimentalbefunde. Den ersten Anhaltspunkt sehen wir in der ausgeprägten Neigung der Cyclopentadienyl-cyclopentadien-kobalt(I)-Verbindungen, heterolytisch oder oxydativ das Gerüst des Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Kations herzustellen. Die im Vergleich zu den Verhältnissen am *N*-Methyl-pyridiniumion sehr schwer verlaufende Addition zeigt ebenfalls die besondere Bevorzugung der Molekülschale des Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Ions gegenüber der seiner Additionsprodukte. Wir möchten daher folgern: *Im Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Komplex liegt tatsächlich ein aromatisches Gerüst vor.*

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COOH})_2]\text{Br}$: In einem 300-ccm-Erlenmeyer-Kolben löst man in 100 ccm Wasser 0.8 g (20 mMol) NaOH, 3.2 g (7 mMol) $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{Br}_3^{4)}$ und 5.5 g (35 mMol) KMnO_4 und hält dann auf einem Wasserbad 10–15 Stdn. nahe 100°, bis die anfangs reichliche $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Abscheidung ganz langsam geworden ist und sich an einer vom MnO_2 befreiten Stelle der Gefäßwand in 3 Stdn. nur noch ein sehr schwacher MnO_2 -Belag angesetzt hat. Der Methylgruppenabbau ist dann vollständig, während erst ein geringer Teil des Materials völlig zerstört ist. Man reduziert das überschüssige MnO_4^\ominus mit SO_2 und filtriert. Das Filtrat wird mit konz. Salzsäure stark sauer gemacht und mit einer Lösung von 1 g (10 mMol) NaBr und 1.3 g (8 mMol) Brom in 10 ccm Wasser das rohe $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COOH})_2]\text{Br}_3$

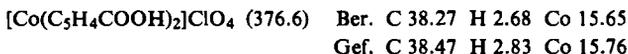
gefällt. Das abfiltrierte $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ schlämmt man in Wasser und etwas Essigsäure auf und reduziert mit SO_2 . Nach dem Verkochen des überschüssigen SO_2 isoliert man aus der Lösung, wie oben beschrieben, einen zweiten Teil Tribromid.

Das Tribromid wird in Eisessig verkocht. Beim Erkalten kristallisiert $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COOH})_2]\text{Br}$ sehr langsam aus und ist nach einer zweiten Kristallisation aus Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen konz. HBr analysenrein. Wegen der Schwerlöslichkeit des Bromids eignet sich diese Methode der Reinigung des Rohproduktes nicht gut bei größeren Ansätzen. Ausb. 1.67 g (67% d. Th.). Kurze, bräunlich gelbe Nadeln, die sich bei $255-260^\circ$ zersetzen, ohne zu schmelzen. Das Bromid löst sich in Wasser gut, in Äthanol mäßig und in Eisessig, aus dem es in kleiner Menge ($\sim 4\text{ g/l}$) umkristallisiert werden kann, nur schwer.

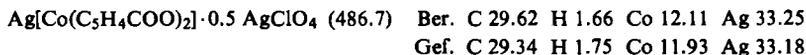


2. $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COOH})_2]\text{ClO}_4$: 500 mg (1.4 mMol) $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COOH})_2]\text{Br}$ und 0.2 ccm ($\sim 2\text{ mMol}$) 70-proz. Perchlorsäure werden in so viel Wasser gelöst, daß in der Siedehitze gerade alles in Lösung ist. Beim Abkühlen kristallisiert das $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COOH})_2]\text{ClO}_4$ aus. Ausb. 470 mg (89% d. Th.).

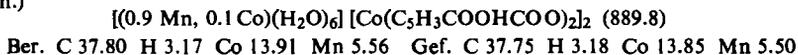
Noch bequemer ist es, das Tribromid von 1. in Wasser zu verkochen und nach Zugabe von konz. HClO_4 das Perchlorat aus der Lösung auskristallisieren zu lassen. Derbe, hellbraune Kristalle, die bis 275° stabil sind und sich über 285° rasch unter teilweisem Schmelzen und Gasentwicklung zersetzen. In den Löslichkeitsverhältnissen ähnelt es dem Kaliumperchlorat.



3. $\text{Ag}[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COO})_2] \cdot 0.5\text{AgClO}_4$: Aus 1 g (5.9 mMol) AgNO_3 in Wasser fällt man mit verd. Natronlauge Ag_2O aus, filtriert, wäscht einmal mit Wasser und löst unter Zusatz von Wasser und eben genug HClO_4 . Zu der so erhaltenen AgClO_4 -Lösung gibt man 1.0 g (2.66 mMol) $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COOH})_2]\text{ClO}_4$ und fällt das gelbe Silbersalz in der Hitze vorsichtig mit verd. Natronlauge. Sobald ein brauner Niederschlag auftritt und auch nach längerem Umrühren erhalten bleibt, gibt man wieder eine Spur HClO_4 zu dessen Beseitigung zu. Die gelbe Fällung wird abfiltriert, einmal aus siedendem Wasser umkristallisiert und beim Abfiltrieren mit HClO_4 -haltigem Wasser vom pH 3.5–4 gewaschen. Einwirkung von Licht soll möglichst vermieden werden. Ausb. 950 mg (74% d. Th.). Zur Analyse wird noch zweimal aus Wasser umkristallisiert, ohne beim Filtrieren zu waschen. Das Salz ist bis 250° stabil und zersetzt sich über 270° rasch nach vorherigem Sintern. Beim Erhitzen verpufft es bisweilen.



4. $[(0.9\text{Mn}, 0.1\text{Co})(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_3\text{COOHCOO})_2]_2$: 3.7 g (7 mMol) $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7)_2]\text{Br}_3^{5)}$ baut man, wie unter 1. beschrieben, ab. Zur Aufarbeitung reduziert man den gesamten Ansatz unter Zusatz einiger ccm Eisessig mit SO_2 und engt unter portionsweisem Zusatz von Eisessig auf einer elektrischen Platte ein, ohne daß die Lösung des Stoßens wegen zum Sieden kommen darf. In dem Maße, in dem der Gehalt an Essigsäure zunimmt, scheiden sich $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und K_2SO_4 ab, von denen man von Zeit zu Zeit dekantiert. Sobald im Bodenkörper gelbe Nadeln auftreten, läßt man abkühlen. Die zusammen mit wenig Sulfaten ausfallenden, gelben Kristalle sind nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser analysenrein. Zur Analyse saugt man scharf ab und trocknet über Nacht an der Luft. Ausb. 300 mg (10% d. Th.)



5. $[(C_5H_5)(1\text{-endo-C}_6H_5COC_5H_5)Co]$ (Ie): In ein N_2 -gefülltes Schlenk-Rohr gibt man 30 ccm luftfreien, absol. Äther, löst darin 1.32 g (7 mMol) $Co(C_5H_5)_2^{7)}$ und gibt 0.7 ccm (5 mMol) (1.5 Äquivalente) reinstes Benzoylchlorid zu. Verunreinigung des Benzoylchlorids durch Säure mindert die Ausbeute, da $Co(C_5H_5)_2$ durch Säuren sehr rasch zum Kation oxidiert wird. Man versieht das Schlenk-Rohr mit einem Quecksilberüberdruckventil und läßt 3–4 Tage bei Raumtemperatur stehen. Das Ende der Umsetzung erkennt man am Aufhören der Salzabscheidung und dem Umschlag der Lösungsfarbe von Braunschwarz nach Rot-schwarz, der sich im durchscheinenden Licht gut beobachten läßt. Man zieht dann den Äther an der Wasserstrahlpumpe ab, extrahiert den Rückstand mit luftfreiem, absol. n-Pentan und filtriert die rote Lösung durch eine G 4-Fritte in ein 300-ccm-Schlenk-Rohr. Beim Einengen der Lösung i. Vak. bei Raumtemperatur auf wenige ccm scheiden sich schöne, tiefrote Kristalle ab. Man vervollständigt die Kristallisation durch Ausfrieren bei -60° , dekantiert und dekantiert mit frischem n-Pentan nochmals. Eine zweite Kristallisation in der gleichen Weise ergibt die analysenreine Substanz. Die Reaktion verläuft praktisch quantitativ, die Ausb. betrug 780 mg (80% d. Th.), dürfte sich aber noch um etliches steigern lassen.

Die rote, kristalline Substanz schmilzt bei $125.5\text{--}127^\circ$ unter leichter Zersetzung. Die Sublimation ist ab 95° möglich, eignet sich aber wegen der sie begleitenden, geringen Zersetzung nicht zur Reinigung. Benzol, Pyridin, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform lösen gut, Äther und Äthanol mäßig, Petroläther dagegen nur schlecht. Die Lösungen werden durch Säuren rasch, durch Luft im Laufe einiger Stdn. zerstört, während die Kristalle an der Luft auch nach vier Wochen nicht sichtlich verändert sind.

$[(C_5H_5)(1\text{-endo-C}_6H_5COC_5H_5)Co]$ (294.2) Ber. C 69.39 H 5.14 Co 20.03
Gef. C 69.60 H 5.28 Co 19.72
Mol.-Gew. 293 (kryoskop. in Benzol)

6. $[(C_5H_5)(1\text{-endo-C}_6H_5C_5H_5)Co]$: In eine Lösung von 4–5 mMol LiC_6H_5 in 100 ccm Äther gibt man 500 mg (1.73 mMol) $[Co(C_5H_5)_2]ClO_4^{3,7)}$, während man mit einem magnet. Rührer sehr lebhaft rührt. Es tritt sofort eine rote Farbe auf, nach 30 Sek. ist alles in Lösung gegangen und die Reaktion beendet. Man gibt sofort kleine Trockeneisstückchen zu, um das LiC_6H_5 zu beseitigen, da sonst Zersetzung eintritt, und arbeitet rasch, ohne auf Luftausschluß achten zu müssen, auf. Nach der Zugabe von Wasser trennt man im Scheidetrichter, schüttelt noch zweimal mit Wasser aus und zieht dann den Äther an der Wasserstrahlpumpe ab. Nach der Sublimation bei $95\text{--}100^\circ$ i. Hochvak. erhält man 418 mg (91% d. Th.), die zur Analyse einmal aus n-Pentan umkristallisiert und nochmals sublimiert werden. Schmp. $128\text{--}129.5^\circ$. Mäßig löslich in den üblichen organ. Solvenzien, in n-Pentan nur schwer, bei -60° praktisch unlöslich.

$[(C_5H_5)(1\text{-endo-C}_6H_5C_5H_5)Co]$ (266.2) Ber. C 72.18 H 5.68 Co 22.14
Gef. C 72.00 H 5.76 Co 22.04
Mol.-Gew. 260 (kryoskop. in Benzol)