

# ULRICH KRÜERKE und WALTER HÜBEL

## Über Organometall-Komplexe, VIII<sup>1)</sup>

### Reaktionen von Kobaltcarbonyl-Verbindungen mit Alkinen<sup>2)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der European Research Associates Brüssel

(Eingegangen am 2. November 1960)

Durch Einwirkung von Acetylderivaten auf Kobaltcarbonyle konnten neue Organo-Kobaltcarbonyl-Komplexe vom Typ  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{R}\cdot\text{C}_2\cdot\text{R}')$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}\cdot\text{C}_2\cdot\text{R}')$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}\cdot\text{C}_2\text{H})_3$ ,  $\text{Co}_2\text{Hg}(\text{CO})_6(\text{R}\cdot\text{C}_2\text{H})_4$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}\cdot\text{C}_2\text{H})_4$ ,  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{X}(\text{R}\cdot\text{C}_2\text{H})_2$  und  $\text{Co}_{2n}\text{Hg}_n(\text{CO})_{4n+4}(\text{R}\cdot\text{C}_2\text{H})_{2n-2}$  dargestellt werden, deren Strukturen sich durch Abbaureaktionen weitgehend aufklären ließen. Die Bildung der einzelnen Komplextypen ist hauptsächlich von der Art der Alkin-Komponente abhängig. Die meisten der verwendeten Alkine werden unter den Bedingungen der Komplexdarstellung gleichzeitig zu unsymmetrischen Benzolderivaten trimerisiert. Eine exakte Aufklärung des Trimerisierungsmechanismus war nicht möglich. Das Gesamtbild der Reaktionen scheint jedoch zu bestätigen, daß Organo-Kobaltcarbonyle als Träger der katalytischen Wirksamkeit anzusehen sind.

In einer früheren Mitteilung<sup>3)</sup> wurde gezeigt, daß Kobaltcarbonyle gute Katalysatoren für die cyclisierende Trimerisierung von Alkinen zu unsymmetrischen Benzolderivaten sind. Da die Trimerisierungsreaktion stereospezifisch abläuft, wurde die Mitwirkung noch unbekannter Carbonylkomplexe angenommen, was uns veranlaßte, diese Umsetzungen auch unter dem Gesichtspunkt der Bildung von Komplexverbindungen genauer zu untersuchen.

Bei Beginn dieser Arbeit war nur der Komplex  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}\cdot\text{C}_2\cdot\text{R}')$  bekannt, der durch Umsetzung von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ <sup>4)</sup> oder  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$ <sup>5)</sup> mit Alkinen dargestellt werden kann. Er enthält wie die inzwischen beschriebenen Verbindungen  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{H}(\text{R}\cdot\text{C}_2\text{H})$ <sup>6)</sup> und  $\text{Co}_2(\text{CO})_9(\text{R}\cdot\text{C}_2\cdot\text{R}')$ <sup>7)</sup> nur einen Alkin-Liganden. Es zeigte sich, daß die Bildung von  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}\cdot\text{C}_2\cdot\text{R}')$  aus  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$  jedoch nur *eine*

1) VII. Mitteil.: G. S. D. KING, Acta crystallogr. [Copenhagen], im Druck.

2) Auszugsweise vorgetragen auf dem XVII. Internationalen Kongreß für Reine und Angewandte Chemie in München, September 1959.

3) W. HÜBEL und C. HOOGZAND, Chem. Ber. 93, 103 [1960].

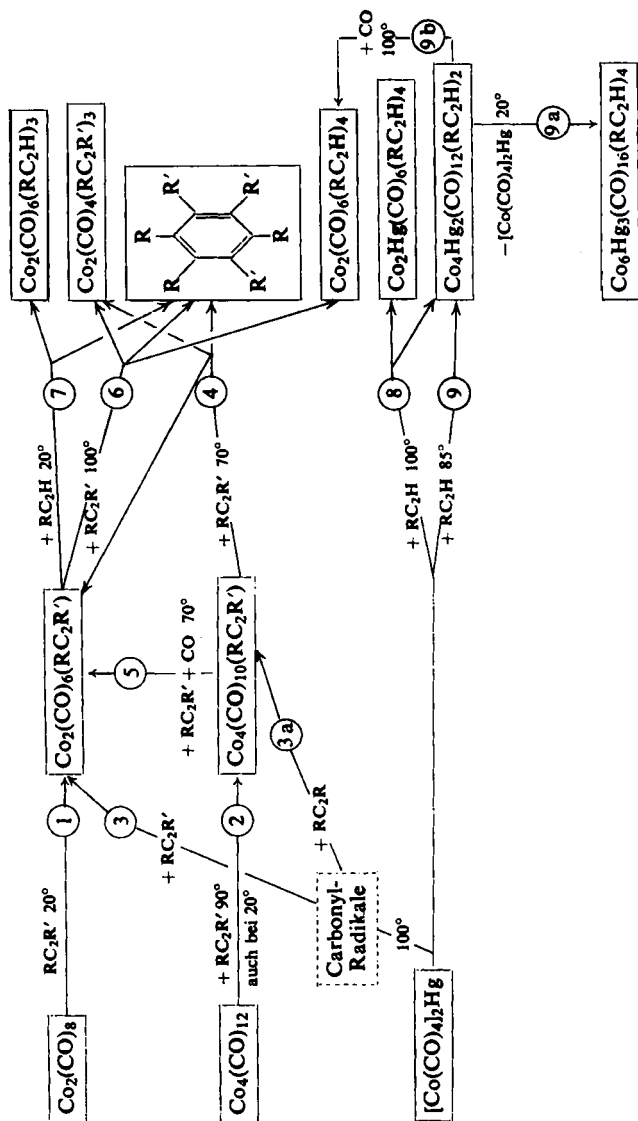
4) H. W. STERNBERG, H. GREENFIELD, R. A. FRIEDEL, J. H. WOTIZ, R. MARKBY und I. WENDER, J. Amer. chem. Soc. 76, 1457 [1954]; H. GREENFIELD, H. W. STERNBERG, R. A. FRIEDEL, J. H. WOTIZ, R. MARKBY und I. WENDER, ebenda 78, 120 [1956]; M. R. TIRPAK, C. A. HOLLINGWORTH und J. H. WOTIZ, J. org. Chemistry 25, 687 [1960].

5) W. HIBBER und R. BREU, Chem. Ber. 90, 1259 [1957].

6) R. MARKBY, I. WENDER, R. A. FRIEDEL, F. A. COTTON und H. W. STERNBERG, J. Amer. chem. Soc. 80, 6529 [1958]; U. KRÜERKE und W. HÜBEL, Chem. and Ind. 1960, 1264.

7) H. W. STERNBERG, J. G. SHUGS, C. D. DONNE, R. MARKBY, R. A. FRIEDEL und I. WENDER, J. Amer. chem. Soc. 81, 2339 [1959].

Reaktionsmöglichkeit des Kobaltcarbonylquecksilbers ist, und daß ferner  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{R}')$  selbst weitere Reaktionen mit Acetylderivaten eingehen kann.



Reaktionsschema I

#### A. DIE BILDUNG VON ORGANO-KOBALTCARBONYLEN

Die verschiedenen Umsetzungen zwischen Kobaltcarbonylen bzw. Organo-Kobaltcarbonylen und Acetylderivaten in inerten Lösungsmitteln sind in Schema 1 zusammengefaßt. Welcher Reaktionsweg eingeschlagen wird, hängt wenig von den Reaktionsbedingungen ab, sondern wird im wesentlichen von der Art des eingesetzten Alkins bestimmt.

Offenbar unabhängig von der Art des Alkins sind nur die reinen Substitutionsreaktionen (1) und (2), da sie unter Ersatz von zwei Kohlenoxydgruppen durch einen Alkin-Liganden ohne wesentliche Veränderung der ursprünglichen Carbonylstruktur ablaufen. Die bekannte Umsetzung von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  mit Alkinen<sup>4)</sup> (1) besitzt eine Parallele in einer entsprechenden Reaktion des  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ , bei der tiefblaue Komplexverbindungen der Zusammensetzung  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{R}\cdot\text{C}_2\cdot\text{R}')$  gebildet werden. Sie ließen sich jedoch nur in wenigen Fällen in reiner Form isolieren, da sie mit Alkinen schon unter den Bedingungen der Darstellung weiter reagieren ((4) und (5)); bei ihrer Darstellung aus  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  darf daher nur eine äquimolare Menge an Alkin verwendet werden.

Die oberhalb von 70° durch einen Alkin-Überschuß herbeigeführte Abbaureaktion (4) ergibt neben  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}\cdot\text{C}_2\cdot\text{R}')$  Benzolderivate mit gleichen Substituenten in den Stellungen 1.2.4 und 3.5.6. In einigen Fällen (z. B. mit Diphenylacetylen, Phenylpropionsäureestern und Acetylendicarbonsäure-dimethylester) entsteht gleichzeitig ein neuer, tiefvioletter Verbindungstyp  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}\cdot\text{C}_2\cdot\text{R}')$ <sub>3</sub>. Bei gleichzeitigem Einleiten von Kohlenmonoxyd (5) stabilisieren sich die primären Abbauprodukte des  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{R}\cdot\text{C}_2\cdot\text{R}')$  ausschließlich als  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}\cdot\text{C}_2\cdot\text{R}')$ , wobei die Trimerisierung des überschüssigen Alkins unterdrückt wird.

Der stabilere Substitutionskomplex  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}\cdot\text{C}_2\cdot\text{R}')$  erfordert für weitere Umsetzungen mit Acetylderivaten Temperaturen von ca. 100° (6). Dabei zeigt sich, daß das verwendete Alkin den Reaktionsablauf bestimmt: Bei den meisten leicht trimerisierenden Acetylenen erhält man nur das Benzolderivat (z. B. Diäthylacetylen) bzw. daneben nur Spuren an  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}\cdot\text{C}_2\cdot\text{R}')$ <sub>3</sub> (z. B. Methyl-phenylacetylen, Diphenylacetylen, Acetylendicarbonsäure-dimethylester, Trimethylsilyl-acetylen); mit Phenylpropionsäureestern dagegen wird der Komplexstyp  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}\cdot\text{C}_2\cdot\text{R}')$ <sub>3</sub> in guter Ausbeute gebildet. 1-Alkine mit sperrigen Substituenten wie tert.-Butylacetylen<sup>8)</sup>, Trimethylsilyl-acetylen ergeben nach (6) außerdem orangefarbene Komplexverbindungen der Bruttoformel  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}\cdot\text{C}_2\text{H})_4$  mit Cyclopentadienonen als Liganden. tert.-Butylacetylen, das sich katalytisch nicht trimerisieren läßt, ergibt dabei die besten Ausbeuten an den beiden Verbindungen  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}\cdot\text{C}_2\text{H})_3$ <sup>8)</sup> und  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}\cdot\text{C}_2\text{H})_4$ , während bei dem trimerisierbaren Trimethylsilyl-acetylen der violette Komplex nur in Spuren nachzuweisen ist.

Bei Raumtemperatur beobachteten wir bisher nur zwischen  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H})$  und Phenylacetylen eine sehr langsam ablaufende Reaktion (7), in der schwarzviolett  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H})_3$  zusammen mit 1.2.4-Triphenyl-benzol gebildet wird. Dies ist das erste Beispiel einer Trimerisierung mit Hilfe von Metallcarbonylen bei Raumtemperatur.

Während bei den Umsetzungen von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  und  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  mit Alkinen zunächst immer die Substitutionskomplexe  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}\cdot\text{C}_2\cdot\text{R}')$  und  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{R}\cdot\text{C}_2\cdot\text{R}')$  auftreten ((1) und (2)), können aus  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$  schon in der Primärreaktion je nach dem eingesetzten Acetylderivat verschiedenartige Komplexverbindungen entstehen. Weitaus am häufigsten, nämlich mit fast allen untersuchten disubstituierten Acetylenen (z. B. Diäthylacetylen, Diphenylacetylen, Phenylpropionsäureester, Trimethylsilyl-phenylacetylen) wird der Weg (3) beschritten, der oberhalb von ca. 80°

<sup>8)</sup> U. KRÜERKE, C. HOOGZAND und W. HÜBEL, Chem. Ber. 94, 2817 [1961].

unter Abscheidung von elementarem Quecksilber zunächst zum Komplextyp  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{R}')$  führt.

Entgegen der in der Lit.<sup>5)</sup> geäußerten Anschauung, daß auch Reaktion (3) ein reiner Substitutionsprozeß sei, halten wir die Beteiligung von oxydationsempfindlichen Carbonyl-Bruchstücken für wahrscheinlicher. Läßt man beispielsweise ein Alkin mit reaktionsfähigen funktionellen Gruppen wie 4,4'-Dinitrodiphenylacetylen auf  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$  einwirken, so bilden sich nur amorphe Zersetzungsprodukte, obwohl das zu erwartende  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)$  als sehr stabiler Komplex existiert und bei der gleichen Temperatur (ca. 70°) aus  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  nach (1) glatt dargestellt werden kann. Auch die Bildung geringer Mengen  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{R} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{R}')$  läßt sich durch das Auftreten von Carbonyl-Bruchstücken erklären (3a).

In einer zweiten, parallel zu (3) ablaufenden Primärreaktion des  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$  werden mit Phenyl- und tert.-Butylacetylen nach Weg (9) ohne Abscheidung von Quecksilber durch Substitution von CO-Gruppen rote Komplexverbindungen der Zusammensetzung  $\text{Co}_4\text{Hg}_2(\text{CO})_{12}(\text{R} \cdot \text{C}_2\text{H})_2$  gebildet. Versuche, auch mit disubstituierten Acetylderivaten (z. B. Diäthylacetylen, Methyl-phenylacetylen, Diphenylacetylen) diesen Komplextyp bei möglichst tiefer Temperatur darzustellen, verliefen erfolglos.

Das Phenylacetylen-Derivat  $\text{Co}_4\text{Hg}_2(\text{CO})_{12}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H})_2$  kondensiert schon bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Kobaltcarbonylquecksilber (9a) zu schwerlöslichem  $\text{Co}_6\text{Hg}_3(\text{CO})_{16}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H})_4$ , das dementsprechend auch bei Reaktion (9) als Nebenprodukt auftritt.

Mit tert.-Butylacetylen und Trimethylsilyl-acetylen entstehen bei etwas höherer Temperatur und längerer Reaktionszeit nach (8) zusätzlich die orangefarbenen Komplexe  $\text{Co}_2\text{Hg}(\text{CO})_6(\text{R} \cdot \text{C}_2\text{H})_4$ , die als Cyclopentadienon-Derivate des Kobaltcarbonylquecksilbers zu formulieren sind. Bei der Umsetzung von  $\text{Co}_4\text{Hg}_2(\text{CO})_{12}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H})_2$  mit Kohlenmonoxyd wurde nach (9b) nur das Hg-freie Cyclopentadienon-Derivat  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H})_4$  in sehr geringer Menge gebildet.

#### B. EIGENSCHAFTEN UND STRUKTUR DER KOMPLEXVERBINDUNGEN

##### $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{R}')$

Neue Beispiele dieses Komplextyps<sup>4)</sup> sind in Tab. 1 zusammengestellt. Auch bei Umsetzungen mit  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$  wurden entsprechende Verbindungen beobachtet, jedoch nicht isoliert.

Tab. 1.  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{R}')$

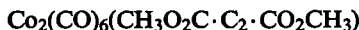
$\text{R} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{R}' =$	Darstellung			Schmp. °C	IR-aktive CO-Valenzschw. in KBr ( $\mu$ )	
	Reak- tion <sup>a)</sup>	Temp. in °C	Zeit in Min.			
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$	(3)	100	150	55	65	4.76 4.84 4.91
$\text{CH}_3\text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$	(1)	0	180	32	47—48	4.73 4.80 4.88
(4) $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2(4')$	(1)	60	180	72	125 <sup>c)</sup>	4.77 4.85 4.95
$(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	(3)	100	120	94	64	4.79 4.88 4.95
$(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_3$	(1)	20	300	65	110 <sup>c)</sup>	4.78 4.87 4.95
$(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{C}_2\text{H}$	(1)	20	300	92	29.5	4.77 4.87 4.94
$\text{ClC}_2[\text{CH}_2]_6\text{C}_2\text{Cl}^{\text{b)}$	(1)	20	60		68—69	4.76 4.85 4.91

a) Vgl. Reaktionsschema 1.

b) Der Komplex enthält zwei Dikobalt-hexacarbonyl-Gruppen:  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{ClC}_2[\text{CH}_2]_6\text{C}_2\text{Cl})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ .

c) Unter Zersetzung.

Diese hellroten bis violettroten Komplexe lösen sich sehr gut in allen gebräuchlichen organischen Solventien und können mit Ausnahme von

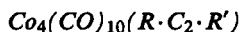


an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ohne Zersetzung chromatographiert werden. Zum Eluieren genügen in der Regel Petroläther oder Petroläther/Benzol,  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2)$  benötigt Benzol/Äther.

Die Valenzschwingung des ursprünglichen Acetylenwasserstoffs hat im IR-Spektrum von  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{C}_2\text{H}]$  mit  $3.21\ \mu$  die gleiche Lage wie beim entsprechenden Acetylenkomplex ( $3.23\ \mu$ )<sup>4)</sup>. Danach scheint eine Doppelbindung im Komplex vorzuliegen, wie es auch röntgenographische Untersuchungen nahelegen<sup>9)</sup>. Im IR-Spektrum von  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{C}_2\cdot\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$  tritt bei  $6.46\ \mu$  eine intensive Bande auf, die unter Umständen der abgeschwächten Kohlenstoff-Doppelbindung zuzuordnen ist.

Abbaureaktionen weisen ebenfalls darauf hin, daß das komplexgebundene Alkin den Charakter eines Olefins besitzt: Durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$  und  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3)$  in siedendem Methanol erhält man Stilben bzw. Zimtsäure-methylester; die Umsetzung der gleichen Komplexverbindungen mit Brom ergibt *trans*- $\alpha,\beta$ -Dibrom-stilben bzw.  $\alpha,\beta$ -Dibrom-zimtsäure-methylester. Dieser Abbau mit Brom in  $\text{CCl}_4$ -Lösung bei  $0-20^\circ$  erwies sich besonders bei Organo-Kobaltcarbonylen als geeignetes Hilfsmittel zur Struktur-aufklärung.

Triphenylphosphin kann bis zu 2 Kohlenoxyd-Gruppen substituieren. So entstehen aus  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$  je nach der eingesetzten Menge  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  die Komplexe  $\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$  oder  $\text{Co}_2(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$ .



Außer den in Tab. 2 zusammengefaßten Verbindungen war die Bildung des Komplextyps  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{R}\cdot\text{C}_2\cdot\text{R}')$  auch bei  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}:\text{C}:\text{CH}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{CH}$  nachzuweisen. Diese Alkine gaben beim Aufbewahren mit  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  in Benzollösung bei  $20^\circ$  nach mehreren Tagen tiefblaue

Tab. 2.  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{R}\cdot\text{C}_2\cdot\text{R}')$

$\text{R}\cdot\text{C}_2\cdot\text{R}'=$	Darstellung nach Reakt. (2) <sup>a)</sup>			Zers.-P. °C	IR-aktive CO-Valenzschwingungen in KBr ( $\mu$ )					
	Temp. in °C	Zeit in Min.	Ausb. in %		b)			c)		
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$	90	30	64	ca. 167	4.77	4.86	4.95	5.05	5.35	
$\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ <sup>10)</sup>	90	30	40	ca. 160	4.79	4.89	4.95	5.01	5.05	5.33 5.41
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$	55	180	52	ca. 145	4.77	4.90	4.94	4.99	5.02	5.35 5.43
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{C}_2\text{H}$	20	10 Tge.		d)	4.77	4.86	4.94			5.33 5.39 <sup>e)</sup>
$\text{HC}_2\text{H}$	40	180		d)	4.78	4.87	4.93	5.03		5.34 5.38 <sup>e)</sup>

a) Vgl. Reaktionsschema 1. b) Endständige CO-Gruppen. c) Brücken-CO-Gruppen. d) Nur unrein in geringen Mengen isoliert. e) Nicht korrt.  $\mu$ -Werte.

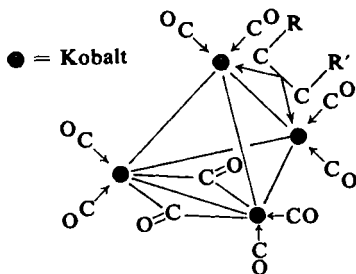
<sup>9)</sup> W. G. SLY, J. Amer. chem. Soc. **81**, 18 [1959].

<sup>10)</sup> Nach vorläufigen Untersuchungen ist der Komplex diamagnetisch.

Lösungen; beim Versuch, die Komplexverbindungen durch Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu isolieren, trat Zersetzung ein.

Von den in reiner Form als tiefblaue Prismen erhaltenen Verbindungen (Tab. 2) ist  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$  gegen Oxydation durch Luftsauerstoff am stabilsten.  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)$  wurde auch im festen Zustand im Laufe einiger Wochen zersetzt.

Auf Grund der Zusammensetzung, des Molekulargewichtes und der glatten Darstellung aus  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  sind die blauen Komplexe als Derivate des tetrameren Kobaltricarbonsyls aufzufassen. Man kann annehmen, daß entsprechend der Bildung von  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{R}')$  aus  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  auch hier zwei CO-Brücken des  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  durch einen Alkin-Liganden substituiert werden. Da  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{R} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{R}')$  nach dem IR-Spektrum noch zwei Brücken-CO-Gruppen enthält, sollten in  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  insgesamt vier Kohlenoxydbrücken vorliegen. Ferner setzt das bandenarme IR-Spektrum<sup>11)</sup> von  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  eine hohe Symmetrie voraus, wie sie durch eine tetraedrische Anordnung der Kobaltatome gegeben ist. Daher wird für den Komplex typ



I.  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{R} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{R}')$

$\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{R} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{R}')$  eine Struktur nach Formel I vorgeschlagen. Auch die leichte Aufspaltung von  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{R} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{R}')$  in Komplexverbindungen mit zwei Kobaltatomen (Schema 1, (4) und (5)) wäre bei dieser Struktur verständlich. Röntgenographische Untersuchungen an  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ <sup>12)</sup> bestätigen zwar die tetraedrische Lage der Co-Atome, führten aber zu einer Struktur mit nur drei CO-Brücken, aus der sich die Bildung von  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{R} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{R}')$  nur schwer erklären läßt.

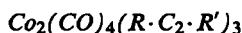
Der Bindungszustand des Alkins muß derselbe sein wie in  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{R}')$ , da der Abbau mit Säuren bzw. Brom zu gleichen Reaktionsprodukten führt.

Erhitzt man  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$  in Petroläther unter  $\text{N}_2$  längere Zeit auf ca.  $100^\circ$ , so wird der Komplex nicht verändert. Einige Minuten nach Zugabe von Diphenylacetylen schlägt dagegen die Farbe der Lösung von Blau nach Rot um, da neben Hexaphenylbenzol und Spuren  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3$  vor allem das rote  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$  entsteht. Aus  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)$  und Phenylpropionsäure-methylester erhält man unter ähnlichen Bedingungen violette Lösungen, die außer 1.2.4-Triphenyl-3.5.6-tricarboxymethoxy-benzol und rotem

<sup>11)</sup> F. A. COTTON und R. R. MONCHAMP, J. chem. Soc. [London] 1960, 1882.

<sup>12)</sup> P. CORRADINI, J. chem. Physics 31, 1676 [1959].

$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)$  das violette  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)_3$  in größerer Menge enthalten. Auch bei der Einwirkung von Triphenylphosphin wird  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$  zu  $\text{Co}_2(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$  abgebaut.



Isolierte Verbindungen dieses Komplextyps sind in Tab. 3 aufgeführt; in Spuren war seine Bildung auch bei  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$  festzustellen.

Die tiefvioioletten Substanzen sind auch in Lösung sehr stabil und können an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ohne Zersetzung chromatographiert werden, wobei sie mit Petroläther bzw. mit Benzol eluiert werden. Ihre Löslichkeit ist stark von den Substituenten R und R' abhängig.

Tab. 3.  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{R}')_3$

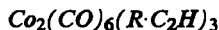
R · C <sub>2</sub> · R' =	Darstellung Reaktion <sup>a)</sup>	Temp. Zeit Ausb. in °C in Min. in %			Zers.-P. °C	IR-aktive CO-Valenz- schwingungen in KBr (μ)
		Temp.	Zeit	Ausb.		
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	(3)–(6)	100	150	1	ca. 185	4.88 4.94 5.01
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$	(3)–(6)	100	150	7	ca. 200	4.86 4.92 4.97
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	(3)–(6)	100	90	15	ca. 125	4.85 4.92 4.97
$\text{CH}_3\text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$	(4)	80	15	30	ca. 160	4.74 4.82 4.88
$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}^{\text{b)}$	(6)	100	150	30	81 b)	4.89 4.97 5.07

a) Vgl. Reaktionsschema 1. b) Schmp. ohne Zers.

Über die Struktur von Komplexen des Typs  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{R}')_3$  wurde bereits im Zusammenhang mit der Darstellung von 1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzol in einer früheren Mitteilung<sup>8)</sup> berichtet. Demnach bilden die drei Alkine zusammen mit dem Co-Atom einer  $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Gruppe einen 7-Ring, dessen sechs  $\pi$ -Elektronen eine weitere  $\text{Co}(\text{CO})$ -Gruppe binden.

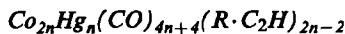
Die Anordnung der Substituenten R und R' in diesem Ringsystem ist nicht stereospezifisch: Während durch den Abbau mit Brom aus  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{R})_3$  und  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3$  die symmetrischen Verbindungen 1.3.5-Triphenyl-2.4.6-tricarboalkoxy-benzol bzw. 1.3.5-Trimethyl-2.4.6-triphenyl-benzol gebildet werden, gab  $\text{Co}_2(\text{CO})_4[(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}]_3$  überraschenderweise das unsymmetrisch substituierte 1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzol.

Durch Behandlung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (bis zu 10 n) in siedendem Methanol werden die Komplexverbindungen nicht zerstört. Triphenylphosphin substituiert erst bei längerem Erhitzen einen CO-Liganden. Als Beispiel wurde die blauviolette Verbindung  $\text{Co}_2(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3[(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}]_3$  isoliert.



Von diesem Verbindungstyp wurde bisher nur der Phenylacetylenkomplex erhalten.  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H})_3$ <sup>10)</sup> bildet schwarzviolette Kristalle, die sich bei 165° zersetzen. Farbe, thermische Stabilität und IR-Spektrum der Verbindung sind ähnlich wie bei dem Organo-Eisencarbonyl  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H})_3$ <sup>13, 1)</sup>, so daß für beide Komplexe ein ähnliches oder gleiches organisches System angenommen wird.

<sup>13)</sup> W. HÜBEL und E. H. BRAYE, J. inorg. nucl. Chem. 10, 250 [1959].



Komplexe der obigen allgemeinen Formel bilden sich nur mit 1-Alkinen (Tab. 4).

Tab. 4.  $\text{Co}_{2n}\text{Hg}_n(\text{CO})_{4n+4}(\text{R}\cdot\text{C}_2\text{H})_{2n-2}$

Verbindung	Darstellung			Zers.-P. °C	IR-aktive CO-Valenzschwingungen in KBr ( $\mu$ )					
	Reak- tion <sup>a)</sup>	Temp. in °C	Zeit in Min.		Ausb. in %					
$\text{Co}_4\text{Hg}_2(\text{CO})_{12}[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}]_2$	(9)	95	45	10	125	4.82	4.90	4.99	5.04	5.08
$\text{Co}_4\text{Hg}_2(\text{CO})_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H})_2^{10)}$ (II, A)	(9)	85	20	30	120	4.85	4.91	4.98	5.10	
$\text{Co}_6\text{Hg}_3(\text{CO})_{16}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H})_4$ (II, B) (9a)	15	8	8 Stdn.	56	182	4.82	4.89	4.97	5.08	
$[\text{Co}_2\text{Hg}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H})_2]_n^b)$ (C)	c)	65	15 Stdn.	—	—	4.82	4.89	4.96	5.04 <sup>d)</sup>	

a) Vgl. Reaktionsschema I. b) Grenzformel für sehr großes n. c) Erhitzen von II, B in siedendem Tetrahydrofuran unter  $\text{N}_2$ . d) Nicht korrigierte  $\mu$ -Werte.

Versuche zur Darstellung entsprechender Derivate von  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  durch vorsichtiges Erhitzen der Alkine mit Kobaltcarbonylquecksilber führten nur zu  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}\cdot\text{C}_2\text{R}')$ .

Der strukturelle Zusammenhang zwischen den in Tab. 4 aufgeführten Substanzen ergab sich aus der Ähnlichkeit der IR-Spektren und der Beobachtung, daß bei der Umwandlung von II, A in II, B (Schema 1, (9a)) Kobaltcarbonylquecksilber entsteht. Dieser Übergang ist demnach als eine Kondensation aufzufassen. Läßt man das aus  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$  und Phenylacetylen gebildete, aus der Reaktionslösung in großen, roten Kristallen ausfallende  $\text{Co}_4\text{Hg}_2(\text{CO})_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H})_2$  (II, A) in Benzol/Petroläther bei  $10^\circ$  stehen, so scheidet sich schon nach 30 Min.  $\text{Co}_6\text{Hg}_3(\text{CO})_{16}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H})_4$  (II, B) in feinen, violettroten Kristallen aus. Nach ca. 10 Stdn. beträgt die nach der Gleichung



berechnete Ausbeute an II, B 56%, und man isoliert ca. 65% Kobaltcarbonylquecksilber. Das tert.-Butylacetylen-Derivat kondensiert jedoch selbst beim Erhitzen auf  $80^\circ$  in Benzollösung nicht.

Der Komplex II, B ist nur in heißem Tetrahydrofuran einigermaßen löslich. Kocht man solche Lösungen längere Zeit unter  $\text{N}_2$ , so erhält man amorphe, violette Produkte, deren Zusammensetzung sich der Grenzformel C nähert. Bei dieser weiteren Kondensation bleibt die Lage der CO-Banden im IR-Spektrum fast gleich, die Intensität der beiden mittleren Banden steigt an.

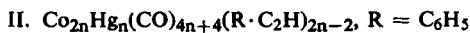
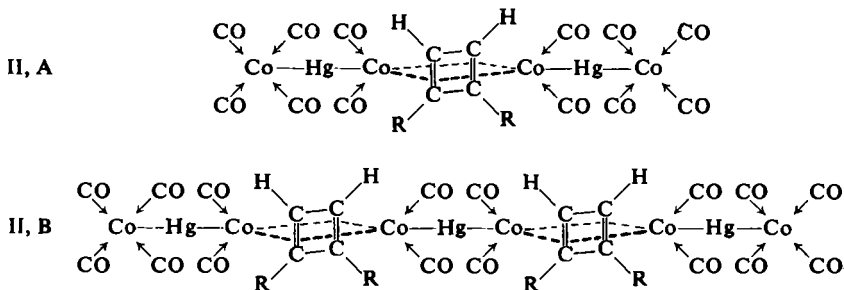
Die ungewöhnliche Zusammensetzung der Verbindung II, B und ihre Bildung durch Kondensation lassen sich durch die Annahme erklären, daß in diesen Komplexen linear aufgebaute Organo-kobaltcarbonylquecksilber-Derivate vorliegen, die noch die Co—Hg—Co-Gruppe als Struktureinheit enthalten. Abbauprobe zeigen, daß in diesen Verbindungen je zwei Alkinmoleküle bereits stereospezifisch verknüpft sind. In Anlehnung an die Struktur von  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ <sup>13, 14)</sup> werden die Liganden als Cyclobutadien-System formuliert (Formel II, A und B).

Die Umsetzung von  $\text{Co}_4\text{Hg}_2(\text{CO})_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H})_2$  mit  $\text{LiAlH}_4$  ergibt je nach den Reaktionsbedingungen 1,4-Diphenyl-butadien, 1,4-Diphenyl-buten-(1) oder 1,4-Di-

<sup>14)</sup> R. P. DODGE und V. SCHOMAKER, Nature [London] 186, 799 [1960].



phenyl-butan. Bei der Reaktion mit Diphenylacetylen erhält man durch Einbau eines Diphenylacetylenmoleküls in das Ligandensystem 1.2.3.4-Tetraphenyl-benzol.



$\text{Co}_4\text{Hg}_2(\text{CO})_{12}[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}]_2$  bildet in siedendem Benzol beim Einleiten von Kohlenmonoxyd das Di-tert.-butyl-cyclopentadienon-System aus, das als Ligand der Hg-freien Komplexverbindung  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}]_4$  isoliert werden konnte. Auch aus  $\text{Co}_4\text{Hg}_2(\text{CO})_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H})_2$  entsteht unter denselben Bedingungen das Diphenyl-cyclopentadienon-Derivat  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H})_4$ , das nur auf diesem Wege zugänglich war. Es ist bemerkenswert, daß bei der so kompliziert erscheinenden Reaktion



bei der eine Umlagerung über Carbonyl-Bruchstücke stattfinden muß, praktisch keine Zersetzungsprodukte auftreten.

Die Gleichartigkeit der Struktur in den Verbindungen II, A, II, B und C ist auch daran zu erkennen, daß der Abbau mit Brom in allen drei Fällen identische Abbauprodukte liefert; unter Eintritt von Kohlenmonoxyd aus den Kobaltcarbonyl-Gruppen in das Cyclobutadien-System entstehen fünfgliedrige Ringketone in einer Gesamtausbeute von ca. 40%: 2.3.4.5-Tetrabrom-2.5-diphenyl-cyclopentanon und 3.4-Dibrom-2.5-diphenyl-cyclopentadienon. Vermeidet man einen Brom-Überschuß, so kann man auch das farblose, dimere 2.5-Diphenyl-cyclopentadienon isolieren.

#### Cyclopentadienon-Kobaltcarbonyle

Der Komplexotyp  $\text{Co}_2\text{Hg}(\text{CO})_6(\text{R}\cdot\text{C}_2\text{H})_4$  bildet sich nur bei der Reaktion von Kobaltcarbonylquecksilber mit 1-Alkinen, die sperrige Substituenten besitzen (Tab. 5). Die orangefarbenen Verbindungen lösen sich gut in heißem Benzol und Aceton und werden von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unter partieller Zersetzung durch Methanol eluiert. Auf Grund des IR-Spektrums und der Abbaureaktionen ist dieser Komplexotyp entsprechend  $[\text{Co}(\text{Tetracyclon})(\text{CO})_2]_2\text{Hg}$ <sup>15)</sup> als cyclopentadienon-substituiertes Kobaltcarbonyl-quecksilber aufzufassen (Formel III)<sup>16)</sup>.

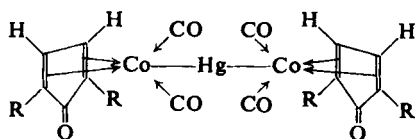
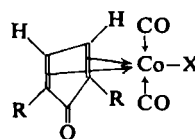
<sup>15)</sup> E. WEISS und W. HÜBEL, J. inorg. nucl. Chem. 11, 42 [1959].

<sup>16)</sup> Die Stellung der Substituenten am Cyclopentadienonring ist nicht gesichert.

Tab. 5. Cyclopentadienon-Kobaltcarbonyle

Verbindung	Reaktion <sup>a)</sup>	Darstellung			Zers.-Pkt. °C	IR-aktive CO-Valenzschwingungen in KBr		
		Temp. in °C	Zeit in Min.	Ausb. in %		c)	( $\mu$ ) <sup>d)</sup>	e)
$\text{Co}_2\text{Hg}(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]^{10)}$	(8)	95	80	10	170	4.93 5.04	6.17	
$\text{Co}_2\text{Hg}(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]$	(8)	95	60		150	4.93 5.03	6.22	
$\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]^{10)}$	(6)	95	100	36	160	4.86 4.92 5.45	6.09 6.18	
$\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]$	(3)–(6)	95	60	15	150	4.84 4.89 5.44	6.14 6.21	
$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H}_4)$	(9 b)	80	120		160	4.83 4.86 5.38	6.12 6.22	
$\text{Co}(\text{CO})_3\text{Br}[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]$	b)	0	30	32	95	4.76 4.86	6.08	
$\text{Co}(\text{CO})_3\text{Jl}[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]$	b)	40	30	47	105	4.79 4.89	6.10	

a) Vgl. Reaktionsschema 1. b) Bildung durch Halogenabbau. c) Endständiges CO. d) Brücken-CO. e) Keto-CO.

III.  $\text{Co}_2\text{Hg}(\text{CO})_6(\text{R}\cdot\text{C}_2\text{H})_4$ IV.  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{Hal}(\text{R}\cdot\text{C}_2\text{H})_2$ 

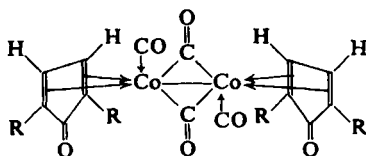
Bei vorsichtiger Zersetzung von  $\text{Co}_2\text{Hg}(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]$  mit Brom erhält man das in roten Prismen kristallisierende (Di-tert.-butyl-cyclopentadienon)-kobalt-dicarbonyl-bromid. Es entsteht durch Eliminierung des Quecksilbers als  $\text{HgBr}_2$  und Absättigung der freiwerdenden Co-Valenzen durch Brom. Das entsprechende Carbonyl-Jodid ist auf dem gleichen Wege zugänglich und bildet flache, dunkelrote Prismen; es ist etwas stabiler als die Bromverbindung (Tab. 5). Reine Kobaltcarbonyl-halogenide wurden bisher in der Lit. nicht beschrieben; sie sind offenbar nur bei gleichzeitiger  $\pi$ -Bindung an Ringsubstituenten ausreichend stabil (Formel IV)<sup>16)</sup>.

Zum Teil führt der Halogenabbau über die Carbonylhalogenide hinaus, so daß ein von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Benzol zu eluierendes Di-tert.-butyl-cyclopentadienon isoliert wird. Es kristallisiert in langen, gelben Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei  $50\text{--}60^\circ$ ; schon bei Raumtemperatur wird es im Laufe eines Tages unter Verflüssigung zersetzt und kann nur bei  $-75^\circ$  unverändert aufbewahrt werden.

Das gleiche Cyclopentadienon entsteht auch bei der thermischen Zersetzung von  $\text{Co}_2\text{Hg}(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]$  zusammen mit geringen Mengen eines roten, kristallinen Produktes, bei dem es sich nach dem IR-Spektrum wahrscheinlich um  $\text{Co}_3(\text{Di-tert.-butyl-cyclopentadienon})_4$ <sup>15)</sup> handelt.

Auch die Hg-freien Verbindungen  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}\cdot\text{C}_2\text{H})_4$  konnten nur aus 1-Alkinen mit sperrigen Substituenten dargestellt werden (Tab. 5). Sie entstehen nicht direkt aus Kobaltcarbonylquecksilber, sondern über  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}\cdot\text{C}_2\text{H})$ , das bei der präparativen Darstellung als Ausgangsprodukt verwendet wird (Schema 1, (6)). Die Verbindungen werden als Cyclopentadienon-Derivate des  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  formuliert (V)<sup>16)</sup> und besitzen dementsprechend im IR-Spektrum zusätzlich eine Absorptionsbande der Brücken-CO-Gruppen. Farbe, Zersetzungspunkte und Löslichkeit sind ähnlich

wie bei  $\text{Co}_2\text{Hg}(\text{CO})_6(\text{R} \cdot \text{C}_2\text{H})_4$ . Auch der Halogen-Abbau und die thermische Zersetzung ergeben die gleichen Produkte, jedoch reagiert beispielsweise



V.  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R} \cdot \text{C}_2\text{H})_4$

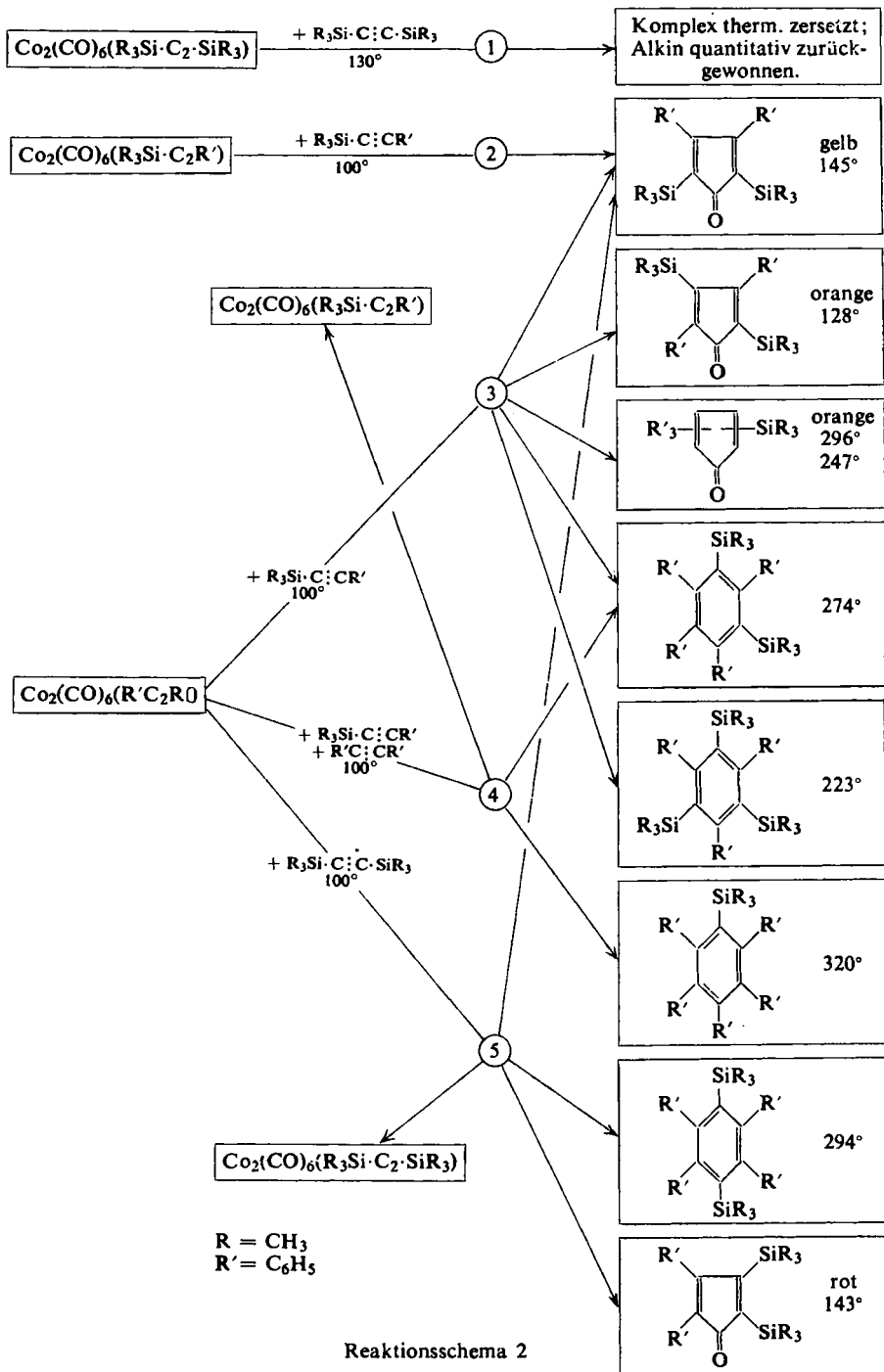
$\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}]_4$  mit Jod erst ab ca.  $40^\circ$  unter Bildung von (Di-tert.-butyl-cyclopentadienon)-kobalt-dicarbonyl-jodid.

### C. KOMPLEXBILDUNG UND CYCLISIERENDE TRIMERISIERUNG

Da die Trimerisierung der Alkine  $\text{RC}:\text{CR}'$  ausschließlich zu unsymmetrischen Benzolderivaten führt, wurde angenommen, daß als Zwischenprodukte Organokobaltcarbonyle mit einer stereospezifischen Anordnung mehrerer Alkin-Liganden eine Rolle spielen<sup>3</sup>. Von den neu aufgefundenen Komplextypen ist jedoch keiner als Vorstufe der Bildung von Benzolderivaten anzusehen. Das für die meisten Trimerisierungsreaktionen als Katalysator verwendete Kobaltcarbonylquecksilber geht nach (3) und (3 a) (Schema 1) leicht in  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{R}')$  und  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{R} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{R}')$  über. Alle Versuche, ausgehend von diesen Komplexverbindungen intermediäre Verbindungen mit einem System von zwei reaktionsfähigen Alkin-Liganden abzufangen, hatten keinen Erfolg. Die nach (4), (6) und (7) neben dem Trimerisat gebildeten Komplextypen sind stabile Endstufen von Parallelreaktionen und ergeben mit weiterem Alkin unter den Bedingungen der Trimerisierung keine Benzolderivate.

Von besonderem Interesse ist jedoch in diesem Zusammenhang die Existenz der Komplextypen  $\text{Co}_4\text{Hg}_2(\text{CO})_{12}(\text{R} \cdot \text{C}_2\text{H})_2$  und  $\text{Co}_2\text{Hg}(\text{CO})_6(\text{R} \cdot \text{C}_2\text{H})_4$ , aus der hervorgeht, daß eine Reaktion an den endständigen CO-Gruppen des Kobaltcarbonylquecksilbers ohne Eliminierung von Hg möglich ist. In den dabei entstehenden Komplexverbindungen liegen je zwei Alkine in einer Anordnung vor (vgl. Formel II), die zwangsläufig zur Bildung unsymmetrischer Benzole führt. Wir halten es für sehr wahrscheinlich, daß in gleicher Weise auch  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{R}')$  mit Acetylenen sowohl (a) am Alkin-Liganden als auch (b) an den endständigen CO-Gruppen reagieren kann. Reaktion (b) führt dann über eine stereospezifische Substitution von CO durch zwei Alkinmoleküle zu den Benzolderivaten; mit speziellen Acetylenen kann nach (b) unter Einbau von CO in das Ligandensystem und Umlagerung die Bildung der Cyclopentadienon-kobaltcarbonyle  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R} \cdot \text{C}_2\text{H})_4$  erklärt werden. Reaktion (a) am komplexgebundenen Alkin wäre dann für die Bildung der Komplextypen  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{R}')_3$  und  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R} \cdot \text{C}_2\text{H})_3$  verantwortlich.

Beispielsweise wird unter Trimerisierungsbedingungen der Katalysator  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{R}')$  nur sehr langsam zersetzt, was bei einer Reaktion am Alkin-Liganden nach (a) nur schwer zu verstehen wäre. Bei Umsetzungen mit dem nicht trimerisierbaren tert.-Butylacetylen tritt die Komplexbildung (von  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}]_4$  nach b und  $\text{Co}_2(\text{CO})_4[(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}]_3$  nach a) am stärksten in Erscheinung. Ferner



kann man schon durch Einleiten von Kohlenmonoxyd die Trimerisierung merkbar zurückdrängen, da sich das Zwischenprodukt in verstärktem Maße als Cyclopentadienon-Komplex  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R} \cdot \text{C}_2\text{H})_4$  stabilisiert (z. B. Trimethylsilylacetylen). Im Falle des Diphenylacetylens wird die Trimerisierung durch CO sogar vollständig unterdrückt. Schließlich ist die katalytische Wirksamkeit nicht an eine bestimmte Komplex-Konfiguration gebunden, da unter schärferen Bedingungen auch andere Metallcarbonyle als Katalysatoren wirksam sind<sup>3)</sup>. Während bei den Reaktionen der Eisencarbonyle mit Alkinen zunächst nur Komplexbildung stattfindet und eine Trimerisierung erst bei höheren Temperaturen möglich wird, laufen bei den Kobaltcarbonylen Komplexbildung und Trimerisierung unter gleichen Bedingungen ab und sind daher experimentell nicht voneinander zu trennen.

Versuche, durch Reaktion von  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$  mit anders substituierten Acetylenen den vorgeschlagenen Mechanismus der Trimerisierung zu stützen, hatten aus zweierlei Gründen keinen Erfolg: Es findet stets ein Austausch zwischen komplexgebundenem und freiem Alkin statt, und man erhält weiterhin mit den verwendeten disubstituierten Trimethylsilylacetylenen<sup>17)</sup> weder einen der neuen Komplex-typen noch eine normale Trimerisierung. Dabei scheint vor allem der sterische Einfluß der  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe eine Rolle zu spielen.

Die in diesem Zusammenhang durchgeführten Reaktionen sind in Schema 2 zusammengefaßt. Sie ergaben Benzolderivate mit nicht stereospezifischer Substituentenstellung und verschiedene isomere Cyclopentadienone, z. T. unter Einbau des ursprünglich komplexgebundenen Alkins.

So ist bei der Umsetzung von  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$  mit Trimethylsilyl-phenylacetylen (3) 1.2.3.5-Tetraphenyl-4.6-bis-trimethylsilyl-benzol das Hauptprodukt; gleichzeitig entsteht 1.3.5-Triphenyl-2.4.6-tris-trimethylsilyl-benzol, das sich durch die Substituentenstellung von den normalen Trimerisaten unterscheidet. Benzolderivate mit *o*-ständigen  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen können auf diesem Weg<sup>18)</sup> offenbar nur dann gebildet werden, wenn keine weiteren Substituenten an der Dreifachbindung vorliegen ( $(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{C} : \text{CH}^3$ ). Als Nebenprodukte isoliert man in geringer Ausbeute Diphenyl-bis-trimethylsilyl-cyclopentadienone und bei bestimmter Reaktionsführung auch Triphenyl-trimethylsilyl-cyclopentadienone. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von freiem Diphenylacetylen (4) entsteht hauptsächlich Pentaphenyl-trimethylsilyl-benzol.

Die Reaktion zwischen  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$  und Bis-trimethylsilyl-acetylen (5) ergab 2.3-Diphenyl-4.5-bis-trimethylsilyl-cyclopentadienon und wiederum keine Benzole mit *o*-ständigen Silyl-Gruppen. Überraschenderweise isoliert man jedoch 3.4-Diphenyl-2.5-bis-trimethylsilyl-cyclopentadienon und in geringer Menge 1.2.4.5-Tetraphenyl-3.6-bis-trimethylsilyl-benzol. Ihre Bildung kann durch einen intermediären Cyclobutadien-Komplex erklärt werden, dessen organisches System zwischen den beiden Trimethylsilyl-Substituenten aufspaltet.

<sup>17)</sup> Trimethylsilyl-Gruppen lassen sich vom Benzol-Kern leicht eliminieren, so daß die Aufklärung der Substituenten-Stellung einfach ist. Vgl. hierzu H. GILMAN und F. J. MARSHALL, J. Amer. chem. Soc. 71, 2066 [1949], sowie R. A. BENKESER und H. R. KRYSIAK, ebenda 75, 4528 [1953].

<sup>18)</sup> 1.2.3.4-Tetraphenyl-5.6-bis-trimethylsilyl-benzol wurde jedoch aus 2.3-Diphenyl-4.5-bis-trimethylsilyl-cyclopentadienon und Diphenylacetylen bei 200° erhalten.

Die Arbeit wurde im Rahmen eines Forschungsprogramms ausgeführt, das durch die UNION CARBIDE CORPORATION, New York, unterstützt wird. Den Direktoren der EUROPEAN RESEARCH ASSOCIATES, Brüssel, Herrn Dr. R. H. GILLETTE und Herrn Dr. C. E. SUNDERLIN, danken wir für die großzügige Förderung unserer Arbeit.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE\*)

(Unter Mitarbeit von GILBERT VANHEE)

### Reaktionen zwischen Kobaltcarbonylen und Alkinen

#### 1. Umsetzungen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

*Acetylendicarbonsäure-dimethylester*: 4 g  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  wurden in 50 ccm Petroläther gelöst, bei 0° unter  $\text{N}_2$  im Laufe einer Stunde mit einer Lösung von 2.8 g des Esters in 50 ccm Benzol versetzt und 2 Stdn. bei 0° stehengelassen. Aus der von einem ockerfarbenen Rückstand filtrierten Lösung wurden das Lösungsmittel und der Esterüberschuß i. Vak. entfernt. Der rote, ölige Rückstand schied bei Zugabe von Petroläther noch einmal amorphe Produkte aus. Aus der filtrierten Lösung kristallisierten beim Einengen und Kühlen 1.6 g (32%) des hellroten Komplexes  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}_2\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3)$  in flachen Prismen.

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Co}_2\text{O}_{10}$  (428.1) Ber. C 33.67 H 1.41 O 37.38

Gef. C 33.65 H 1.48 O 37.79

Die Verbindung ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Sie bildet an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine hellrote Adsorptionszone, die sich unter Gelbfärbung schnell zersetzt.

*4,4'-Dinitro-diphenylacetylen*: 3.42 g  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  und 2.25 g des Alkins (Molverh. 10 : 8) wurden in 150 ccm Benzol 3 Stdn. auf 60° erwärmt und die filtrierte, tiefrote Lösung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert. Mit Benzol/Äther (9 : 1) wurde die Verbindung  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2)$  eluiert (3.2 g, 72%). Reste von 4,4'-Dinitro-diphenylacetylen lassen sich weder durch Chromatographie noch durch Rekrystallisation vollständig vom Komplex abtrennen, so daß zur Darstellung am besten ein geringer Überschuß an  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  verwendet wird. Bei Raumtemperatur<sup>4)</sup> ist die Reaktion wegen der Schwerlöslichkeit des Alkins in Benzol nicht durchführbar.  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2)$  kristallisiert aus Methanol in tiefroten Oktaedern.

$\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_{10}$  (554.2) Ber. C 43.34 H 1.46 N 5.06 O 28.87

Gef. C 43.36 H 1.50 N 5.12 O 28.37

Der Komplex ist gut löslich in Äther, Aceton, Chloroform, heißem Benzol und Methanol, etwas löslich in kaltem Benzol und wenig löslich in Petroläther und Methanol.

*1.10-Dichlor-dekadi-in-(1.9)*<sup>19)</sup>: 3.42 g  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  und 1.0 g des Acetylens reagierten bei Raumtemperatur in 20 ccm Petroläther unter heftiger CO-Entwicklung. Nach 1 Stde. wurde filtriert und chromatographiert; aus dem Petroläther-Eluat kristallisierte nach Konzentrieren und Kühlen der Komplex  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{ClC}_2\cdot[\text{CH}_2]_6\cdot\text{C}_2\text{Cl})\text{Co}_2(\text{CO})_6$  in roten, sechseckigen Blättchen.

$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{Co}_4\text{O}_{12}$  (775.0) Ber. C 34.09 H 1.56 O 24.78 Gef. C 34.02 H 1.65 O 24.87

*Trimethylsilyl-acetylene*:  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  wurde mit  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$ <sup>20)</sup> und  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  nach dem üblichen Verfahren<sup>4)</sup> in Petrolätherlösung unter  $\text{N}_2$  ca. 5 Stdn. bei Raumtemperatur geführt. Bei der Chromatographie werden beide Komplexverbindungen mit Petroläther eluiert:

\*) Die Analysen wurden von H. GEYER †, D. GRAF, F. GOES und R. HOUQUET in unserem Laboratorium ausgeführt.

<sup>19)</sup> H. G. VIEHE, Chem. Ber. 92, 1270 [1959].

<sup>20)</sup> Dargestellt aus  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  und  $\text{HC}\equiv\text{CMgCl}$  in Tetrahydrofuran; Sdp. 53.5°.

$\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{C}_2\text{H}]$  bildet aus Methanol bei 0° hellrote, zum Teil strahlenförmige Kristalle (92% Ausb.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Co}_2\text{O}_6\text{Si}$  (384.1) Ber. C 34.39 H 2.62 Co 30.69 Si 7.31  
Gef. C 34.41 H 2.46 Co 30.75 Si 7.29

$\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{C}_2\cdot\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$  wird aus Methanol in tiefroten, farnartig verwachsenen Kristallen erhalten (65% Ausb.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Co}_2\text{O}_6\text{Si}_2$  (456.3) Ber. Si 12.30 Co 25.83  
Gef. Si 11.72 Co 25.71 Mol.-Gew. 465 (kryoskop. in Benzol)

## 2. Umsetzungen mit $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$

*Diäthylacetylen:* 4.02 g  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  und 0.58 g Diäthylacetylen wurden unter  $\text{N}_2$  in 40 ccm Petroläther (Sdp. 90–100°) 30 Min. zum sanften Sieden erhitzt. Schon nach ca. 5 Min. wurde die Lösung blaugrün. Nach Filtration und Konzentrieren i. Vak. kristallisierten beim Kühlen auf 0° 1.25 g (30%)  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)$ . Als Nebenprodukt entstand etwas Hexaäthylbenzol<sup>21)</sup>, das zusammen mit dem roten  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)$  in Lösung blieb.

$\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)$  kann auch bei Raumtemperatur dargestellt werden: 1.83 g  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  ergeben mit ca. 3.0 g Diäthylacetylen in 50 ccm Benzol unter  $\text{N}_2$  nach 3 Tagen bei Raumtemperatur 0.77 g (40%) des Komplexes. Dabei kann man mit großem Alkin-Überschuß arbeiten, da der Komplex  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{R}\cdot\text{C}_2\cdot\text{R}')$  erst oberhalb von ca. 60° mit merkbarer Geschwindigkeit durch Alkine abgebaut wird.

$\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)$  bildet aus Petroläther blaue, in der Durchsicht violett erscheinende Prismen.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$  (598.0) Ber. C 32.13 H 1.68 Co 39.43 O 26.76  
Gef. C 32.26 H 1.77 Co 39.37 O 26.70  
Mol.-Gew. 586 (kryoskop. in Benzol)

*Diphenylacetylen:* Man erhitzte eine Lösung von 4.8 g  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  und 1.35 g Diphenylacetylen in 100 ccm Petroläther (Sdp. 90–100°) 30 Min. zum Sieden, filtrierte heiß von wenig Zersetzungsprodukt und erhielt nach Konzentrieren 3.38 g (64%)  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$ . Als Nebenprodukte entstanden ca. 0.5 g *Hexaphenylbenzol*<sup>22)</sup> und 1.04 g (30%)  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$ .

$\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$  kristallisiert aus Petroläther in kleinen, blauen Prismen, die sich auch bei wochenlangem Aufbewahren an der Luft nicht merkbar zersetzen. Es sublimiert bei ca. 1 Torr ab 100°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$  (694.1) Ber. C 41.53 H 1.45 Co 33.97 O 23.05  
Gef. C 41.40 H 1.47 Co 33.72 O 23.13

Ein Alkin-Überschuß ist zu vermeiden: Bei einem Molverhältnis 1 : 2 schlug die Lösungsfarbe schon nach 30 Min. nach Rot um, da der primär gebildete blaue Komplex mit überschüssigem Diphenylacetylen zu  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$ , geringen Mengen  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_3$  und *Hexaphenylbenzol*<sup>22)</sup> weiterreagierte. Bei einem Molverhältnis 1 : 6 wurde nach 45 Min. bei 70° die blaue Lösung beobachtet, die nach 90 Min. völlig rot wurde; 66% des eingesetzten Diphenylacetylen traten als *Hexaphenylbenzol*<sup>22)</sup> auf.

*Phenylpropionsäure-methylester:* Die beste Ausbeute von 0.91 g (52%)  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3)$  ergab sich nach 3stdg. Reaktion von 1.5 g  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  mit 0.39 g Phenylpropionsäure-methylester in 50 ccm Petroläther bei 50–60° unter  $\text{N}_2$ . Erhitzte

<sup>21)</sup> O. JACOBSON, Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 2817 [1888].

<sup>22)</sup> W. DILTNEY und G. HURTTIG, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 495 [1934].

man 30 Min. auf 100°, so sanken die Ausbeuten infolge weiterer Umsetzung des Komplexes zu  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)$  und 1.2.4-Triphenyl-3.5.6-tricarbomethoxy-benzol<sup>3)</sup> auf weniger als 20%.

$\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)$  bildet aus Petroläther bei tiefer Kühlung tiefblaue, flache Prismen.

$\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Co}_4\text{O}_{12}$  (676.0) Ber. C 35.53 H 1.19 Co 34.88 O 28.40

Gef. C 34.77 H 1.51 Co 34.84 O 28.47

In Lösung wird der Komplex beim Aufbewahren an der Luft nach kurzer Zeit zersetzt.

*Acetylen:* Bei kräftigem Rühren von  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  in Benzollösung in einer Acetylen-Atmosphäre bei maximal 40° wurde die Lösung unter langsamer Acetylenaufnahme blauviolett. Nach vollständigem Abpumpen des Lösungsmittels blieben dunkle, zersetzliche Kristalle zurück, die das für  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{HC}_2\text{H})$  zu erwartende IR-Spektrum zeigten. Die Verbindung ist sehr oxydationsempfindlich.

*Trimethylsilyl-acetylen:* 0.68 g  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  und 3.0 g Trimethylsilyl-acetylen<sup>20)</sup> (Molverh. ca. 1 : 25) blieben in 20 ccm Benzol unter  $\text{N}_2$  10 Tage bei Raumtemperatur stehen. Die Chromatographie der Lösung ergab neben rotem  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{C}_2\text{H}]$  eine mit Petroläther/Benzol eluierbare, blauviolette Adsorptionszone, aus der einige, in allen organischen Solventien sehr gut lösliche Kristalle von  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}[(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{C}_2\text{H}]$  isoliert wurden. Der Komplex wird schon bei Raumtemperatur durch einen Alkin-Überschuß langsam abgebaut: Bei einer Reaktionszeit von 20 Tagen wurde nach anfänglicher Blaufärbung der Lösung nur  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{C}_2\text{H}]$  isoliert.

*Weitere Acetylenderivate:* Je 0.5 g  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  wurden mit der 20- bis 30fachen Menge *Trimethylsilyl-phenylacetylen*, *Phenylacetylen* und *tert.-Butylacetylen* in Benzollösung unter  $\text{N}_2$  ca. 10 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. In allen Fällen war durch Chromatographie der Reaktionslösung die für  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{R} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{R}')$  charakteristische blaue Adsorptionszone festzustellen. Die blauen Substanzen zersetzten sich beim Eluieren mit Benzol.

Beim Erhitzen von 0.59 g  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  und 0.08 g *tert.-Butylacetylen* in 20 ccm Petroläther auf 70° entstand eine blaue Lösung, in der  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}[(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}]$  nachzuweisen war, und ferner ein unlöslicher Rückstand, aus dem durch Auskochen mit viel Petroläther (Sdp. 50 — 60°) tiefrotviolette, lange Nadeln isoliert wurden. Die Darstellung dieses noch nicht identifizierten Komplexes war trotz mehrerer Versuche unter genau gleichen Bedingungen nicht zu reproduzieren. Die Verbindung hat eine ähnliche Zusammensetzung wie  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}[(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}]$ : C 31.41, H 1.07, O 26.52; Zers.-P. 113°. Das IR-Spektrum besitzt neben 3 Banden für endständige CO-Gruppen eine gleich intensive Bande bei 5.55  $\mu$ , die zu hoch liegt, um mit Sicherheit einem normalen Brücken-CO zugeordnet zu werden.

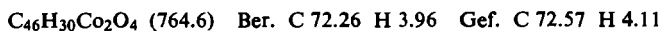
*Phenylpropionsäure* zersetzt  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  in Benzol schon bei 20° unter CO-Entwicklung; es wurden nur amorphe Zersetzungsprodukte erhalten. Auch mit *4.4'-Dinitro-diphenylacetylen* entstanden bei ca. 110° in Toluol lediglich amorphe, braune Niederschläge, die geringe Mengen  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)$  enthielten.

### 3. Umsetzungen mit $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$

*Diphenylacetylen:* Beim Erhitzen von Kobaltcarbonylquecksilber mit Diphenylacetylen (Molverh. 1 : 3) in Petroläther auf 90—100° kristallisieren nach 45 Min. 50—60% des eingesetzten Alkins als Hexaphenylbenzol<sup>22)</sup> aus. Durch Chromatographie der filtrierten Lösung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erhält man  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$  (40%), geringe Mengen  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$ , die mit Benzol unter partieller Zersetzung eluiert werden, sowie Spuren des violettroten, mit Benzol eluierbaren  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3$ . Zu seiner Darstellung erhitzt man 1.6 g  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$  und 5.15 g Diphenylacetylen in 50 ccm Petroläther



2 1/2 Stdn. auf 90–100°, saugt das abgeschiedene Hexaphenylbenzol<sup>22)</sup> und Quecksilber heiß ab und chromatographiert die Lösung. Man erhält aus der Benzolfraction nach Rekrystallisation nur 0.026 g (ca. 1%)  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3$ . Durch Änderung der Reaktionsbedingungen konnte die Ausbeute nicht gesteigert werden. Die Verbindung bildet aus Benzol/Petroläther violettrote Prismen oder Nadeln.

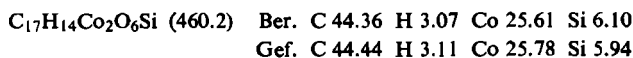


In Lösung ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) entfärbt sich die Komplexverbindung im Laufe einiger Tage unter Abscheidung von amorphen Produkten und Hexaphenylbenzol<sup>22)</sup>, das auch bei der therm. Zersetzung gebildet wird.

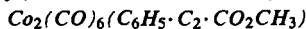
Läßt man die Komponenten bei einem Molverhältnis 1 : 3 in Petroläther 2 Stdn. im Druckrohr bei 130° reagieren, so findet man neben elementarem Quecksilber und nichtumgesetztem Diphenylacetylen ausschließlich den Komplex  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$ .

Bei entsprechenden 1- bis 2stdg. Reaktionen von  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$  mit den 3fachen Mengen *Diäthylacetylen* und *Methyl-phenylacetylen* in Petroläther bei ca. 100° war neben den unsymmetrischen Benzolderivaten und den Komplexen  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{R}')$  nur bei Methyl-phenylacetylen violettrot  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3$  im Gemisch mit 1.2.4-Tri-methyl-3.5.6-triphenyl-benzol<sup>3)</sup> durch die charakteristischen Banden des IR-Spektrums in Spuren nachzuweisen. Der blaue Komplex  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{R} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{R}')$  entstand in beiden Fällen nicht.

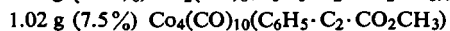
*Bis-trimethylsilyl-acetylen* ergab unter gleichen Bedingungen ausschließlich  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ . Mit *Trimethylsilyl-phenylacetylen* bildete sich neben geringen Mengen an isomeren Diphenyl-bis-trimethylsilyl-cyclopentadienonen in 94-proz. Ausbeute  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5]$ , das aus Methanol in roten Nadeln kristallisiert.



*Phenylpropionsäure-methylester*: 21.6 g  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$  und 19.2 g Ester wurden in 140 cm Petroläther (Sdp. 90–100°) 2 1/2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung färbte sich zunächst rot, dann violett. Das ausgeschiedene Quecksilber und zum Teil auskristallisierte 1.2.4-Triphenyl-3.5.6-tricarboxymethoxy-benzol<sup>3)</sup> wurden noch heiß abfiltriert. Die Schwierigkeit bei der Aufarbeitung besteht in der Abtrennung des violetten  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)_3$  vom Benzolderivat, da beide Substanzen in allen organischen Lösungsmitteln annähernd gleich löslich sind und auch bei der Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder Silicagel gemeinsam eluiert werden. Aus der abkühlenden Reaktionslösung lassen sich jedoch Kristallfraktionen erhalten, die an der Komplexverbindung angereichert sind. Daraus wurde der Komplex durch wiederholte Rekrystallisation aus Aceton/Methanol in reiner Form isoliert. Aus der ursprünglichen Mutterlauge kristallisiert nach Konzentrieren und Kühlen das blaue  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)$ , während noch in Lösung befindliches



durch Chromatographie abgetrennt werden konnte. Ein möglichst quantitativ aufgearbeiteter Ansatz ergab: 9.61 g (53.8%)  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)$ ,

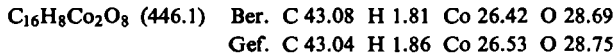


und 1.88 g (6.8%)  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)$ .

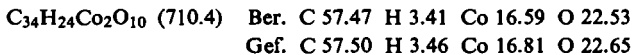
Läßt man die Komponenten bei gleichem Molverhältnis im Druckrohr 2 1/2 Stdn. bei 100° reagieren, so nehmen die Ausbeuten an  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)_3$  und Trimerisierungsprodukt deutlich ab;  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)$  tritt überhaupt nicht auf. Infolge des sich ausbildenden CO-Druckes wird  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)$  offenbar stabilisiert, so daß die Folgereaktionen zurücktreten.

$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)$  wird von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Petroläther eluiert und kristallisiert aus

der konz. Petrolätherlösung in dunkelroten, verwachsenen Blättchen nur dann, wenn kein freier Phenylpropionsäureester mehr anwesend ist.

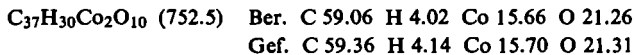


$\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)_3$  erhält man beim langsamen Abdunsten der Acetonlösung in gut ausgebildeten, monoklinen, tiefvioletten Prismen.

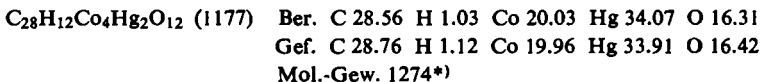


Löslichkeit: Mäßig in Benzol, Aceton und Tetrahydrofuran; schwer löslich in Äther und Methanol; praktisch unlöslich in Petroläther. Der Komplex ist auch in Lösung sehr stabil: Man kann Aceton- oder Benzollösungen an der Luft eindampfen, ohne daß merkbare Zersetzung eintritt.

*Phenylpropionsäure-äthylester:* Auch hier sind die Löslichkeiten des violetten Komplexes  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und des Trimerisierungsproduktes sehr ähnlich. Eine Trennung gelang durch fraktionierte Kristallisation aus Cyclohexan und Benzol/Petroläther. Bei einem wie oben durchgeführten Ansatz mit 21.6 g  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$  und 21 g Ester erhielten wir 4.5 g (15%)  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , das aus Benzol/Petroläther in tiefvioletten, verwachsenen Prismen kristallisiert.

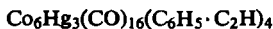


*Phenylacetylen:* 5.42 g  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$  und 2.05 g Phenylacetylen (Molverh. 1 : 2) wurden in 40 ccm Petroläther (Sdp. 80–90°) 20 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach ca. 5 Min. färbte sich die Lösung tiefrot, ohne daß elementares Quecksilber oder amorphe Produkte ausfielen. Aus der heiß eingeeengten Reaktionslösung bildeten sich bei längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur 1.52 g (26%) tiefrote, gut ausgebildete, pyramidale Kristalle von  $\text{Co}_4\text{Hg}_2(\text{CO})_{12}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H})_2$ . Bei der Chromatographie der Mutterlauge wurden mit Petroläther geringe Mengen  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H})$  eluiert, mit Petroläther/Benzol (3 : 1) Reste an Kobaltcarbonylquecksilber und mit Benzol ein weiterer Anteil (ca. 0.3 g; Gesamtausbe. ca. 30%) an  $\text{Co}_4\text{Hg}_2(\text{CO})_{12}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H})_2$ .



\* kryoskop. in Benzol; zu hoch wegen Kondensation zu  $\text{Co}_6\text{Hg}_3(\text{CO})_{16}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H})_4$

Die Verbindung löst sich gut in heißem Benzol und Aceton, weniger in Äther und ist unlöslich in Petroläther. Eine Rekristallisation ohne stärkere Umwandlung in

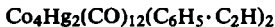


ist nur möglich, wenn man eine heiß gesättigte Lösung in Aceton sofort auf 0° kühlt und den feinkristallinen Komplex nach kurzer Zeit absaugt. Nach längerem Aufbewahren oder bei Zusatz von Petroläther bzw. Methanol zur Acetonlösung, fällt gleichzeitig



aus. Dementsprechend bildet sich dieser Komplex im Gemisch mit  $\text{Co}_4\text{Hg}_2(\text{CO})_{12}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H})_2$ , wenn  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$  und Phenylacetylen in Petroläther längere Zeit und bei etwas höherer Temperatur (40 Min. bei 90–100°) zur Reaktion gebracht werden.

Zur Darstellung von  $\text{Co}_6\text{Hg}_3(\text{CO})_{16}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H})_4$  ließen wir 2.35 g



in 30 ccm Benzol nach Zusatz von 15 ccm Petroläther (Sdp. 90–100°) und nach Abpumpen auf das halbe Volumen unter  $\text{N}_2$  bei 5° stehen. Nach 5 Stdn. waren 0.9 g (50%) des Kom-

plexes in kaum als kristallin zu erkennender hellroter Form ausgefallen. Durch Chromatographie wurden ferner isoliert: 0.35 g  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$ , 0.14 g des eingesetzten Komplexes und weitere 0.04 g  $\text{Co}_6\text{Hg}_3(\text{CO})_{16}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , das mit Methanol eluiert wird und wegen seiner Schwerlöslichkeit sofort (zum Teil schon auf der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kolonnen) auskristallisiert. Zur Rekristallisation löst man den Komplex in warmem Tetrahydrofuran (alkali- und peroxyd-frei) und konzentriert die Lösung i. Vak. bei maximal  $30^\circ$ : Nach tagelangem Stehenlassen bei  $0^\circ$  bilden sich violettrote, flache Prismen, die nur in heißem Tetrahydrofuran, Aceton und Benzol etwas löslich sind.

$\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{Co}_6\text{Hg}_3\text{O}_{16}$  (1812) Ber. C 31.81 H 1.33 Co 19.52 Hg 33.21 O 14.13  
Gef. C 31.84 H 1.39 Co 19.78 Hg 32.81 O 14.22

Bei Versuchen zur Darstellung höher kondensierter Komplexverbindungen des gleichen Typs wurde ca. 1 g  $\text{Co}_6\text{Hg}_3(\text{CO})_{16}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_4$  in Tetrahydrofuran unter  $\text{N}_2$  1 Stde. zum Sieden erhitzt, wobei eine schwache Farbänderung nach Violett ohne Abscheidung unlöslicher Produkte zu beobachten war. Aus der nach Zusatz von Methanol konzentrierten und gekühlten Lösung wurden 2 Fraktionen *amorpher, schwarzvioletter Niederschläge* (a) und (b) abgefangen, die, wie erwartet, höhere C- und H-Werte, aber tiefere O-Werte ergaben:

(a) Gef. C 32.81 H 1.48 O 13.31 (b) Gef. C 33.75 H 1.63 O 13.19

Wurde 17 Stdn. unter gleichen Bedingungen erhitzt, so bildeten sich geringe Mengen dunkler Zersetzungsprodukte und elementares Quecksilber (aus der Zersetzung des durch Kondensation gebildeten  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$ ), und man erhielt nach vollständigem Abpumpen des Tetrahydrofurans und gründlichem Trocknen einen violettroten, spröden Festkörper, der in seiner Zusammensetzung der Grenzformel  $[\text{Co}_2\text{Hg}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2]_n$  nahe kam:

$(\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{HgCo}_2\text{O}_4)_n$  Ber. C 37.84 H 1.91 O 10.08 Gef. C 37.35 H 2.06 O 12.14

*tert.-Butylacetylen*: 5.4 g  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$  und 2.4 g *tert.-Butylacetylen* (Molverh. 1:3) ergaben beim Erhitzen in 40 ccm Petroläther auf  $90-100^\circ$  nach 80 Min. geringe Mengen amorpher Zersetzungsprodukte und elementares Quecksilbers, die heiß abgesaugt wurden. Aus der langsam abkühlenden Lösung kristallisierte zunächst reines, orangefarbenes  $\text{Co}_2\text{Hg}(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]_4$ , später ein Gemisch dieser Verbindung mit orangefarbenem  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]_4$ . Bei der Chromatographie der Mutterlauge an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurden eluiert:

Mit Petroläther wenig  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]$  und das violette  $\text{Co}_2(\text{CO})_4[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]_3^{\text{H}}$ , mit Benzol Reste an  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$  und  $\text{Co}_4\text{Hg}_2(\text{CO})_{12}[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]_2$ , mit Benzol/Äther (bis 20%) ein Di-*tert.-butyl-cyclopentadienon* und mit reinem Äther ein weiterer Anteil an  $\text{Co}_2\text{Hg}(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]_4$ .

$\text{Co}_2\text{Hg}(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]_4$  (Ausb. 10–15%) bildet aus heißem Benzol lange, gelbe Nadeln und aus langsam abkühlender Acetonlösung orangefarbene Prismen.

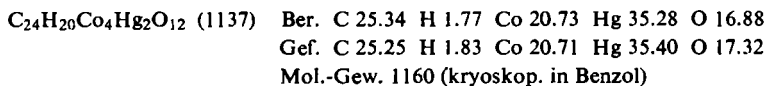
$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{Co}_2\text{HgO}_6$  (815.1) Ber. C 44.20 H 4.95 Co 14.46 Hg 24.61 O 11.78  
Gef. C 44.18 H 4.96 Co 14.40 Hg 24.80 O 12.05

Löslichkeit: gut in heißem Benzol und Aceton, wenig in kaltem Benzol und Methanol, praktisch unlöslich in kaltem Petroläther. Die Verbindung ließ sich aus den Gemischen mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]_4$  durch fraktionierte Kristallisation aus heißem Aceton nur zum Teil abtrennen. Der Hg-freie Komplex konnte auf diesem Wege nicht rein dargestellt werden.

Beim Erhitzen von  $\text{Co}_2\text{Hg}(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]_4$  auf ca.  $170^\circ$  sublimierten Hg und Di-*tert.-butyl-cyclopentadienon* (Schmp.  $50-60^\circ$ ), das sich in langen, gelben Kristallen an den kalten Wänden niederschlug. Der Rückstand enthielt neben amorphen Zers.-Produkten einige unlösliche rote Prismen, die sich bei ca.  $230^\circ$  zersetzten.

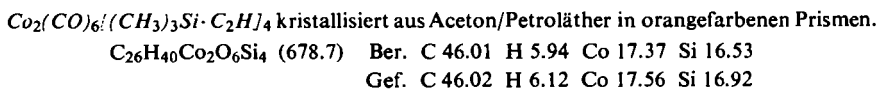
$\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]$  wurde als rotes Öl isoliert und nicht näher untersucht.

Die Ausbeute an  $\text{Co}_4\text{Hg}_2(\text{CO})_{12}[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}]_2$  stieg bis zu 10% an, wenn die gleichen Mengen der Komponenten in Petroläther nur 45 Min. auf 95° erhitzt wurden. Die Verbindung kristallisiert aus Benzol/Petroläther oder Aceton/Methanol in violettroten, langen Prismen.

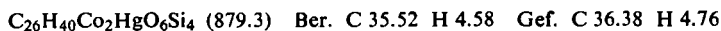


Der Komplex wird von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Petroläther/Benzol (3 : 1) eluiert und läßt sich so von restlichem  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$  abtrennen, das schon mit einem benzol-ärmeren Gemisch eluiert wird. — Eine Kondensation wie bei dem Phenylacetylderivat wurde weder bei 2tägigem Aufbewahren in Benzol/Petroläther-Lösung noch bei 2stdg. Erhitzen in Benzol auf 80° unter  $\text{N}_2$  beobachtet. Etwa 80% des eingesetzten Komplexes wurden in reiner Form zurückgewonnen.

*Trimethylsilyl-acetylen*: Nach 1stdg. Erhitzen von 5.4 g  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$  und 6.0 g  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}^{20}$  in 50 ccm Petroläther auf 90° kristallisierte aus der filtrierten Lösung beim Kühlen 1 g (15%)  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{C}_2\text{H}]_4$ . Bei der Chromatographie der Mutterlauge wurde aus der 1. Petrolätherfraktion 1.2.4-Tris-trimethylsilyl-benzol<sup>3)</sup> isoliert.  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{C}_2\text{H}]$  und  $\text{Co}_2(\text{CO})_4[(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{C}_2\text{H}]_3$  waren nur in geringer Menge durch eine rote bzw. violette Adsorptionszone nachzuweisen, die ebenfalls mit Petroläther eluiert wurden. Die Ätherfraktion enthielt Reste an  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{C}_2\text{H}]_4$ . Nur bei einem Versuch war es möglich, aus der Ätherfraktion auch einige Milligramm des Hg-haltigen Derivates  $\text{Co}_2\text{Hg}(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{C}_2\text{H}]_4$  abzutrennen. Bei 1½stdg. Erhitzen der Komponenten auf 100° sanken die Komplex-Ausbeuten stark ab, und es wurden größere Mengen an amorphen Zersetzungsprodukten gebildet.



$\text{Co}_2\text{Hg}(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{C}_2\text{H}]_4$  wurde aus Äther/Petroläther in orangefarbenen Kristallen isoliert, war aber noch mit der Hg-freien Verbindung verunreinigt:



$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$  ergab mit 4,4'-Dinitro-diphenylacetylen (Molverh. 1 : 1) in Benzol bei 80° in 30 Min. neben Zersetzungsprodukten 87% des eingesetzten Alkins unverändert zurück. Bei 3stdg. Erhitzen auf 80° färbte sich das Gemisch unter Abscheidung graubrauner Niederschläge dunkel. Aus der Benzollösung wurden neben Resten an Alkin nur amorphe Niederschläge isoliert.

Bei 1½stdg. Erhitzen von  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$  mit *Acetylcendicarbonsäure-dimethylester* in Petroläther auf 100° bildeten sich Mellithsäure-hexamethylester<sup>23)</sup> und hellbraune, amorphe Niederschläge (Gef. C 35.64 H 4.03 O 43.04 Co 17.92) als Hauptprodukte, während das rote  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}_2\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3)$  als einziger Komplex nur in geringer Menge nachzuweisen war.

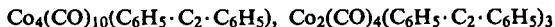
*Phenylpropionsäure* in Dioxan zersetzte  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$  bei 90° in 1½ Stdn. zu hellbraunen, amorphen Produkten. Definierte Komplexverbindungen waren auch bei der Chromatographie nicht zu beobachten.

#### 4. Reaktionen von $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}\cdot\text{C}_2\cdot\text{R}')$ mit dem gleichen Alkin

$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$ : 2.32 g Komplexverbindung und 1.78 g Diphenylacetylen in 30 ccm Petroläther ergaben bei 100° nach 35 Min. 1.5 g Hexaphenylbenzol<sup>22)</sup> (84% des

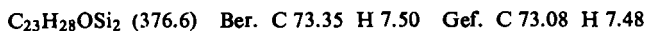
<sup>23)</sup> O. DIELS, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 1452 [1942].

eingesetzten Alkins). Durch Chromatographie wurden ca. 2.0 g (85%) des Komplexes zurückgewonnen sowie geringe Mengen



und Tetraphenyl-cyclopentadienon<sup>24)</sup> an ihren charakteristischen Adsorptionszonen erkannt. — Bei einfachem Durchleiten von Kohlenmonoxyd unter sonst gleichen Bedingungen fanden wir selbst nach 1 1/2stdg. Erhitzen nur Spuren Hexaphenylbenzol. Unter einem CO-Druck von 170 at kann der Komplex selbst mit der 4fachen Menge Diphenylacetylen mehrere Stunden auf 200° erhitzt werden, ohne daß irgendeine Reaktion stattfindet.

$\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5]$ : Aus der Umsetzung von 2.3 g Komplexverbindung und 8.7 g Trimethylsilyl-phenylacetylen in Petroläther bei 100° wurden nach 2 1/2 Stdn. 5.9 g (68%) des Alkins durch Destillation i. Vak. (Sdp. 95° bei 12 Torr) zurückgewonnen. Der Petroläther-Vorlauf der Chromatographie enthielt nur den unveränderten Komplex; mit Petroläther/Benzol wurden einige Milligramm *3.4-Diphenyl-2.5-bis-trimethylsilyl-cyclopentadienon* eluiert. Es kristallisiert aus Äther/Methanol in gelben Nadeln, Schmp. 145°, Keto-Bande im IR-Spektrum bei 5.93  $\mu$ .

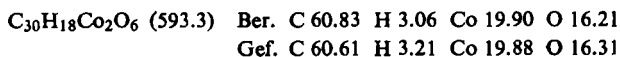


0.22 g des Cyclopentadienons ergaben nach 2 1/2stdg. Erhitzen mit 0.41 g Diphenylacetylen auf 220° 0.13 g *1.2.4.5-Tetraphenyl-3.6-bis-trimethylsilyl-benzol*, Schmp. 294°. 0.06 g dieser Verbindung wurden in sied. Eisessig mit Chlorwasserstoff<sup>17)</sup> zu *1.2.4.5-Tetraphenyl-benzol*<sup>25)</sup> (Schmp. 270°) und Trimethylchlorsilan abgebaut.

$\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ : Bei 3stdg. Erhitzen von 4.56 g Komplexverbindung und 8.3 g Bis-trimethylsilyl-acetylen in 80 ccm Petroläther auf 100° bildeten sich geringfügige Mengen an Zersetzungsprodukten; ca. 4 g (50%) des Silylacetylen wurden i. Vak. abdestilliert und 3.65 g (80%) Komplexverbindung durch Chromatographie zurückgewonnen. — Auch beim Erhitzen des Komplexes in dem siedenden Bis-trimethylsilyl-acetylen selbst (Sdp. 134°) traten außer der therm. Zersetzung des Komplexes keine weiteren Reaktionen ein.

$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H})$ : 10 g Komplexverbindung und 10 g Phenylacetylen (Molverh. 1:10) blieben in Petrolätherlösung unter N<sub>2</sub> bei Raumtemperatur stehen. Im Laufe von 7 Tagen fielen zusammen mit braunen, amorphen Niederschlägen 0.31 g (5%)  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H})_3$  aus. Direkt von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  ausgehend, erhielten wir nach 10 Tagen eine Ausbeute von 7.3%. Aus den roten Mutterlaugen kristallisierten bei weiterem Aufbewahren große Mengen *1.2.4-Triphenyl-benzol* (Schmp. 120°)<sup>3)</sup>.

$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H})_3$  kristallisiert aus Benzol/Petroläther in feinen, schwarzvioletten Prismen, die in Petroläther unlöslich sind.



Die grauviolette Adsorptionszone des Komplexes wird von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Benzol eluiert; bei stärkerer Lichteinwirkung tritt Zersetzung ein. Das IR-Spektrum besitzt drei intensive Banden für endständige CO-Liganden bei 4.70, 4.97 und 5.03  $\mu$  sowie eine schwache Bande bei 5.97  $\mu$ , die vermutlich einer Ketogruppe des organischen Liganden zuzuordnen ist.

$\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}]$ : 5.1 g  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  wurden mit ca. 2 g tert.-Butylacetylen in Petroläther (Sdp. 90–100°) bei 20° in 5 Stdn. zu  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}]$  umgesetzt und nach Zugabe von weiteren 4 g tert.-Butylacetylen 1 1/2 Stdn. auf 90–100° erhitzt. Aus der heiß

<sup>24)</sup> K. ZIEGLER und B. SCHNELL, Liebigs Ann. Chem. **445**, 276 [1925].

<sup>25)</sup> W. DILTNEY und G. HURTIG, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 2004 [1934].

filtrierten, langsam abkühlenden Lösung kristallisierten 3.3 g (36%)  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]$ . Weiterhin entstanden  $\text{Co}_2(\text{CO})_4[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_3]$  und das Diketon  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2^8)$ .

$\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]$  bildet aus Aceton orangefarbene, flache Prismen.

$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{Co}_2\text{O}_6$  (614.5) Ber. C 58.63 H 6.56 Co 19.18 O 15.63  
Gef. C 58.69 H 6.54 Co 19.00 O 15.72

Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie bei der Hg-haltigen Verbindung  $\text{Co}_2\text{Hg}(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]$ .

$\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{C}_2\text{H}_3]$ : 0.7 g Komplex wurden mit 3.9 g Trimethylsilyl-acetylen<sup>20)</sup> (Molverh. 1:20) in 40 ccm Petroläther 1 1/2 Std. auf 90–100° erhitzt. Nach Abtrennung geringer Mengen brauner Zersetzungsprodukte ergab die Chromatographie 2.16 g (55.5%) 1.2.4-Tris-trimethylsilyl-benzol<sup>3)</sup> sowie ein tiefviolett, nicht kristallisierbares Öl, das wahrscheinlich den Komplex  $\text{Co}_2(\text{CO})_4[(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{C}_2\text{H}_3]$  enthielt. — Bei gleichzeitigem Einleiten von CO in eine Petrolätherlösung von 2.6 g Komplexverbindung und 6.8 g Silylacetylen erhielten wir nach 3stdg. Erhitzen nur 2.25 g (34.5%) Tris-trimethylsilyl-benzol und 0.75 g (16.5%) des vorher nicht gebildeten Komplexes  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{C}_2\text{H}_4]$ .

##### 5. Reaktionen von $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$ mit verschiedenen Alkinen

*tert.-Butylacetylen*: Beim Erhitzen von 0.93 g Komplex mit 1.64 g *tert.-Butylacetylen* in 50 ccm Petroläther auf 90° wurde die Lösung nach 45 Min. tiefviolett, da als Hauptprodukt  $\text{Co}_2(\text{CO})_4[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_3]$  entstand. Durch Chromatographie konnten aus der Petrolätherfraktion nur 0.25 g (36.5%) eines *Di-tert.-butyl-diphenyl-benzols*, Schmp. 129–130°, isoliert werden.

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}$  (342.5) Ber. C 91.17 H 8.83 Gef. C 91.20 H 8.57

*Trimethylsilyl-acetylen*: 3.7 g  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$  und 15.7 g des Acetylen in 60 ccm Petroläther ergaben nach 2stdg. Erhitzen auf 90–100° 7.47 g (47.5%) 1.2.4-Tris-trimethylsilyl-benzol<sup>3)</sup>, geringe Mengen violett  $\text{Co}_2(\text{CO})_4[(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{C}_2\text{H}_3]$  (nachgewiesen durch Chromatographie) und 0.21 g (7%) eines *Bis-trimethylsilyl-diphenyl-benzols* vom Schmp. 104°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Si}_2$  (374.6) Ber. C 76.95 H 8.07 Gef. C 76.49 H 7.97

*Trimethylsilyl-phenyl-acetylen*: Nach 2stdg. Erhitzen von 4.64 g  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$  mit 17.4 g des Alkins (Molverh. 1:10) in Petroläther auf 100° wurden nach Abtrennung amorpher Produkte und mehrmaliger Chromatographie des schwer trennbaren Substanzgemisches folgende Verbindungen isoliert: 0.47 g *1.3.5-Triphenyl-2.4.6-tris-trimethylsilyl-benzol* (mit Petroläther), 2.73 g *1.2.3.5-Tetraphenyl-4.6-bis-trimethylsilyl-benzol* (mit Petroläther/Benzol) und 0.05 g *3.5-Diphenyl-2.4-bis-trimethylsilyl-cyclopentadienon* (mit Benzol/Äther); 4.5 g (26%) des Alkins wurden zurückgewonnen. — Wurde bei einem Molverhältnis 1:2:3 Std. auf 100° erhitzt, so traten  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5]$ , *1.2.3.5-Tetraphenyl-4.6-bis-trimethylsilyl-benzol* und *3.4-Diphenyl-2.5-bis-trimethylsilyl-cyclopentadienon* (eluiert mit Äther) auf. — Bei 4stdg. Zutropfen von 2.33 g  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$  in 40 ccm Petroläther zu der siedenden Lösung von 23 g  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  in 80 ccm Petroläther (Sdp. 90–100°) bildeten sich: 1.28 g *1.3.5-Triphenyl-2.4.6-tris-trimethylsilyl-benzol*, 1.62 g *1.2.3.5-Tetraphenyl-4.6-bis-trimethylsilyl-benzol* und ca. 0.15 g zweier isomeren *Triphenyl-trimethylsilyl-cyclopentadienone*; 11.6 g (57%) des Silylacetylen wurden vor der Chromatographie durch Destillation zurückgewonnen. — War gleichzeitig freies Diphenylacetylen zugegen, so entstand als Hauptprodukt *Pentaphenyl-trimethylsilyl-benzol*: Ein Gemisch von 4.5 g  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  und 2.3 g  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  (Molverh. 2:1) ergab nach 2stdg. Erhitzen mit 0.13 g  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$  in Petroläther auf 100° 0.93 g (26%) *Penta-*

*phenyl-trimethylsilyl-benzol*, ca. 0.15 g *Hexaphenylbenzol*<sup>22)</sup> und nur Spuren an *1.2.3.5-Tetraphenyl-4.6-bis-trimethylsilyl-benzol*. Cyclopentadienone traten nicht auf.

*Pentaphenyl-trimethylsilyl-benzol* ist wenig löslich und kristallisiert aus heißem Benzol in farblosen Prismen oder linsenförmigen Kristallen vom Schmp. 320–324°.

$C_{39}H_{34}Si$  (530.7) Ber. C 88.26 H 6.46 Gef. C 88.79 H 6.15  
(etwas verunreinigt mit Hexaphenylbenzol)

*1.2.3.5-Tetraphenyl-4.6-bis-trimethylsilyl-benzol* bildet aus Petroläther glasklare Prismen vom Schmp. 274°; gut löslich in Benzol und Cyclohexan, fast unlöslich in Äther, Aceton und Methanol.

$C_{36}H_{38}Si_2$  (526.8) Ber. C 82.08 H 7.27 Si 10.65 Gef. C 82.00 H 7.12 Si 11.54

1.05 g der Verbindung wurden in 20 ccm Eisessig unter Durchleiten von Chlorwasserstoff<sup>17)</sup> bei 110° in 0.75 g (98%) *1.2.3.5-Tetraphenylbenzol*<sup>3)</sup> (Schmp. 223°) übergeführt.

*1.3.5-Triphenyl-2.4.6-tris-trimethylsilyl-benzol* kristallisiert aus Aceton oder Äther/Methanol in farblosen, sechseckigen Blättchen, Schmp. 223°; sehr gut löslich in Petroläther, Benzol und Äther.

$C_{33}H_{42}Si_3$  (522.8) Ber. C 75.80 H 8.10 Gef. C 75.74 H 8.08

Die Abspaltung der Silylgruppen mit Chlorwasserstoff<sup>17)</sup> ergab farblose Nadeln von *1.3.5-Triphenylbenzol*<sup>26)</sup>, Schmp. 174°.

*3.5-Diphenyl-2.4-bis-trimethylsilyl-cyclopentadienon* bildet aus Petroläther orangefarbene Kristalle; Schmp. 128° (partiell ab 118°); die Keto-Bande im IR-Spektrum liegt bei 5.87  $\mu$ .

$C_{23}H_{28}OSi_2$  (376.6) Ber. C 73.35 H 7.50 Gef. C 73.46 H 7.22

Durch Reaktion von 0.11 g der Verbindung mit 2.00 g Diphenylacetylen bei 220° erhielten wir *1.2.3.5-Tetraphenyl-4.6-bis-trimethylsilyl-benzol* (Schmp. 273°). 0.07 g (68%) des eingesetzten Cyclopentadienons wurden nicht umgesetzt.

*Triphenyl-trimethylsilyl-cyclopentadienone*: Das gelbe Isomere a) vom Schmp. 247° wurde von  $Al_2O_3$  mit Petroläther/Benzol (3 : 2), das orangefarbene Isomere b), Schmp. 296°, dagegen mit reinem Benzol eluiert. Beide Verbindungen werden aus Petroläther/Benzol umkristallisiert.

$C_{26}H_{24}OSi$  (380.5) Ber. C 82.06 H 6.36 a) Gef. C 81.10 H 6.43  
b) Gef. C 81.07 H 6.42

Auf Grund gewisser Analogien zu den IR-Spektren der Diphenyl-bis-trimethylsilyl-cyclopentadienone ist es wahrscheinlich, daß die Trimethylsilyl-Gruppe in a) die 2-Stellung und in b) die 3-Stellung besetzt.

*Bis-trimethylsilyl-acetylen*: Bei 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> stdg. Erhitzen von 0.93 g  $Co_2(CO)_6(C_6H_5 \cdot C_2 \cdot C_6H_5)$  und 3.4 g  $(CH_3)_3Si \cdot C \cdot C \cdot Si(CH_3)_3$  (Molverh. 1 : 10) in 40 ccm Petroläther auf 100° entstand als Hauptprodukt  $Co_2(CO)_6[(CH_3)_3Si \cdot C_2 \cdot Si(CH_3)_3]$ ; bei der Chromatographie wurden ferner isoliert: aus der Benzol/Äther-Fraktion 0.3 g *2.3-Diphenyl-4.5-bis-trimethylsilyl-cyclopentadienon* und aus der Petroläther/Benzol-Fraktion wenig *3.4-Diphenyl-2.5-bis-trimethylsilyl-cyclopentadienon* und *1.2.4.5-Tetraphenyl-3.6-bis-trimethylsilyl-benzol*. Ein Benzol-derivat mit *ortho*-ständigen Silylgruppen trat nicht auf.

*2.3-Diphenyl-4.5-bis-trimethylsilyl-cyclopentadienon* kristallisiert beim Abdunsten der Methanollösung in roten, quadratischen Blättchen, Schmp. 143°.

$C_{23}H_{28}OSi_2$  (376.6) Ber. C 73.35 H 7.50 Gef. C 73.34 H 7.62

26) K. BERNHAUER, P. MÜLLER und F. NEISER, J. prakt. Chem. 145, 30 [1936].

2stdg. Erhitzen mit Diphenylacetylen auf 230° ergab *1.2.3.4-Tetraphenyl-5.6-bis-trimethylsilyl-benzol*; aus Petroläther farblose Blättchen vom Schmp. 238°. Durch HCl-Abbau<sup>17)</sup> wurde *1.2.3.4-Tetraphenyl-benzol*<sup>25)</sup>, Schmp. 193°, gebildet.

#### 6. Umsetzungen mit $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{R} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{R}')$

$\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$ : Beim Erhitzen des Komplexes in Petroläther auf 100° unter  $\text{N}_2$  wurde nach 80 Min. noch keine Veränderung festgestellt. 10 Min. nach Zugabe der 40fachen Molmenge *Diphenylacetylen* wurde die blaue Lösung rot unter Abscheidung von Hexaphenylbenzol<sup>22)</sup>. Die Chromatographie ergab als Hauptprodukt  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$  und nur in Spuren rotviolett  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3$ .

Bei der Umsetzung von 0.35 g Komplex mit 1.75 g *Phenylpropionsäure-äthylester* in Petroläther bei 70° begann nach ca. 15 Min. unter Abscheidung von *1.2.4-Triphenyl-3.5.6-tricarboäthoxy-benzol* (Schmp. 157–158°) die Lösung violett zu werden. Durch Chromatographie ließen sich isolieren: 0.13 g  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$ , ein Gemisch von  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$  mit überschüss. Phenylpropionsäure-äthylester und ein Gemisch von Trimerisierungsprodukt mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . — Läßt man 45 Min. bei nur 50–60° reagieren, so entsteht wenig Trimerisierungsprodukt, so daß leicht 0.6 g (80%) reines  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$  abgetrennt werden können.

Bei der Reaktion von 1.39 g  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$  mit 4.5 g *Acetylenlicarbonsäure-dimethylester* in 40 ccm siedendem Benzol wurden die amorphen Produkte nach 15 Min. abgesaugt und aus der Lösung beim Kühlen verschiedene Kristallfraktionen isoliert. Sie bestanden aus 0.40 g (30%) reinem  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)_3$  und Gemischen mit Mellithsäure-hexamethylester<sup>23)</sup>.

$\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)_3$  kristallisiert aus Aceton/Petroläther bei 0° in langen, violetten Prismen. Die Verbindung zersetzt sich an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besonders bei Lichteinwirkung. Bei 2tägigem Aufbewahren in Benzollösung trat unter Abscheidung von Mellithsäure-hexamethylester<sup>23)</sup> und amorphen Produkten Entfärbung ein.

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Co}_2\text{O}_{16}$  (656.3) Ber. C 40.26 H 2.77 O 39.01 Gef. C 40.51 H 2.56 O 38.65

$\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$  und *Methyl-phenylacetylen* ergaben bei 80° nach 15 Min. *1.2.4-Trimethyl-3.5.6-triphenyl-benzol*<sup>3)</sup>. Bei der Chromatographie wurde es zusammen mit Spuren  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3$  (Benzolfraktion), das im Gemisch durch die charakteristische Gruppierung der CO-Banden bei 5  $\mu$  identifiziert wurde, eluiert.

Aus der Umsetzung mit *Trimethylsilyl-phenylacetylen* bei 70° ließ sich neben den Hauptprodukten  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5]$  und  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$  nur wenig *1.2.3.5-Tetraphenyl-4.6-bis-trimethylsilyl-benzol* (Schmp. 270°) aus der Benzolfraktion der Chromatographie abtrennen; die Ätherfraktionen enthielten in Spuren Cyclopentadienonderivate.

In einer 1stdg. Reaktion zwischen 0.23 g  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$  und 0.32 g *4.4'-Dinitrodiphenylacetylen* in siedendem Benzol entstanden große Mengen graubrauner Zersetzungsprodukte. Bei der Chromatographie wurden nur die Komplexe  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$  und  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)$  (0.16 g = 44%) beobachtet.

$\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$  zeigte beim Erwärmen mit Diäthylacetylen in Petroläther auf 60° eine langsame Farbänderung von Blau nach Rot, wobei *Hexaäthylbenzol*<sup>21)</sup> und  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$  gebildet wurden. Der violette Komplextyp war nicht nachzuweisen.

$\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)$  ergab beim Erwärmen mit Phenylpropionsäure-methylester in Petroläther auf 60° einen Farbumschlag von Blau nach Violett, da in diesem Falle neben *1.2.4-Triphenyl-3.5.6-tricarboäthoxy-benzol*<sup>3)</sup> und  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)$  viel des Komplexes  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)_3$  entsteht.



## Abbau- und Substitutionsreaktionen an Organo-Kobaltcarbonylen

### 1. Reaktionen mit Säuren

Läßt man 2.32 g  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$  in 30 ccm Methanol mit 3.5 ccm halbkonz. Schwefelsäure 3 Stdn. unter sanftem Sieden reagieren, so entfärbt sich die Lösung vollständig. Durch Extraktion mit Petroläther wurden nach Umkristallisieren 0.14 g (15%) *Stilben*<sup>27)</sup> vom Schmp. 120° isoliert.

2.23 g  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)$  zersetzten sich bei der gleichen Säurebehandlung in knapp 2 Stdn. Das ölige Reaktionsprodukt, das *Zimtsäure-methylester* enthielt, wurde in  $\text{CCl}_4$  bei 20° bromiert und ergab 0.33 g (20.5%)  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ - $\beta$ -dibrom-propionsäure-methylester<sup>28)</sup> vom Schmp. 115—118°.

0.15 g  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$  entfärbten sich bei der gleichen Säurebehandlung in 30 Min. und ergaben durch Extraktion mit Petroläther 0.03 g (78%) *Stilben*<sup>27)</sup>, Schmp. 121 bis 123°.

0.75 g  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$  konnten mit 2.5 ccm 30-proz. Schwefelsäure in 20 ccm Methanol 4 $\frac{1}{2}$  Stdn. gekocht werden, ohne daß in der mit Wasser verdünnten Lösung  $\text{Co}^{26}$  nachzuweisen war. Der Komplex wurde quantitativ zurückgewonnen.

### 2. Reaktionen mit Halogen

Wird  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$  in  $\text{CCl}_4$  bei 20° tropfenweise mit einer Lösung von Brom in  $\text{CCl}_4$  versetzt, so scheidet sich unter CO-Entwicklung ein grüner Niederschlag von  $\text{CoBr}_2$  ab. Aus der filtrierten Lösung erhält man *trans- $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom-stilben*<sup>29)</sup> in weißen Blättchen, Schmp. 203°.

$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)$  ergab auf gleichem Wege ein gelbliches Öl, das nach dem IR-Spektrum identisch war mit dem aus Phenylpropionsäure-methylester und Brom dargestellten  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom-zimtsäure-methylester<sup>30)</sup> (Sdp. 130° bei ca. 1 Torr).

Aus 0.15 g  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$  und Brom wurden 0.05 g (60%) *trans- $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom-stilben*<sup>29)</sup>, Schmp. 205°, erhalten.

Aus 0.36 g  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)_3$  entstanden bei der Brom-Zersetzung 0.12 g (50%) *1.3.5-Triphenyl-2.4.6-tricarbonmethoxy-benzol*, das aus Aceton/Methanol in Blättchen oder langen, flachen Prismen kristallisiert; Schmp. 215—219°.

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_6$  (480.5) Ber. C 74.99 H 5.03 O 19.98 Gef. C 75.12 H 4.95 O 20.06

0.60 g  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$  ergaben 0.23 g (55%) *1.3.5-Triphenyl-2.4.6-tricarbäthoxy-benzol* vom Schmp. 220—222°:

$\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{O}_6$  (522.6) Ber. C 75.84 H 5.79 O 18.37

Gef. C 76.02 H 5.90 O 18.37 Mol.-Gew. 503 (kryoskop. in Benzol)

Bei der Behandlung einer geringen Menge von verunreinigtem  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3$  mit Brom isolierten wir einige farblose Kristalle vom Schmp. ca. 300°, deren IR-Spektrum identisch war mit dem von *1.3.5-Trimethyl-2.4.6-triphenyl-benzol*<sup>31)</sup>, Schmp. 320°.

Zu 2.35 g  $\text{Co}_4\text{Hg}_2(\text{CO})_{12}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H})_2$  in 60 ccm  $\text{CCl}_4$  ließ man in 45 Min. 4.3 g Brom in 30 ccm  $\text{CCl}_4$  eintropfen und rührte weitere 90 Min. bei Raumtemperatur. Die vom  $\text{CoBr}_2$ - und  $\text{HgBr}_2$ -Niederschlag filtrierte Lösung hinterließ beim Abdampfen eine ölig-kristalline Masse, die in Benzol/Petroläther-Lösung an Silicagel chromatographiert wurde. Es wurden eluiert:

27) Beilstein, Handb. d. Organ. Chemie, Bd. V, S. 631.

28) A. MICHAEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 3640 [1901].

29) P. LIPP, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 567 [1923].

30) R. STÖRMER und H. KIRCHNER, Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 1289 [1920].

Mit Petroläther/Benzol (4 : 1) 0.62 g (28%) *2.3.4.5-Tetrabrom-2.5-diphenyl-cyclopentanon*<sup>31)</sup>. Aus Äther/Petroläther erhielt man farblose Oktaeder, die sich ab 103° unter Dunkelfärbung zersetzen; im IR-Spektrum Bande der Ketogruppe bei 5.66  $\mu$ .

$C_{17}H_{12}Br_4O$  (551.9) Ber. C 36.99 H 2.19 Br 57.92 O 2.90  
Gef. C 37.23 H 2.01 Br 57.35 O 3.03  
Mol.-Gew. 524 (kryoskop. in Benzol)

Mit Petroläther/Benzol (1 : 1) 0.23 g *3.4-Dibrom-2.5-diphenyl-cyclopentadienon*, klare Prismen (aus Äther/Petroläther), die sich ab 125° langsam zersetzen und bei 143° schmelzen; die Keto-Bande liegt bei 5.82  $\mu$ .

$C_{17}H_{10}Br_2O$  (390.1) Ber. C 52.34 H 2.59 Br 40.97 O 4.10  
Gef. C 52.40 H 3.04 Br 40.59 O 4.24  
Mol.-Gew. 381 (kryoskop. in Benzol)

Beide Verbindungen zersetzen sich bei der Chromatographie an  $Al_2O_3$  unter Bildung violetter Produkte. *2.3.4.5-Tetrabrom-2.5-diphenyl-cyclopentanon* geht im festen Zustand, beim Schmelzen und in Lösung langsam in *3.4-Dibrom-2.5-diphenyl-cyclopentadienon* über.

Wird der Abbau des Komplexes mit einer äquivalenten Menge Brom (1 : 6) durchgeführt, so erhält man aus den Salzlückständen durch Auskochen mit Benzol und Chromatographie an Silicagel aus der Benzolfraction auch ein *dimeres 2.5-Diphenyl-cyclopentadienon*; farblose Prismen (aus Aceton/Petroläther), die bei ca. 150° unter Zersetzung schmelzen; im IR-Spektrum 2 Keto-Banden bei 5.63  $\mu$  und 5.89  $\mu$ .

$C_{34}H_{24}O_2$  (929.1) Ber. C 87.90 H 5.21 O 6.89 Gef. C 87.59 H 5.27 O 6.89

Die Lösungen dieser Verbindung sind in der Kälte schwach, in der Hitze (sied. Aceton oder Benzol) stark violett gefärbt. Wahrscheinlich besteht ein reversibles, temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen dem farblosen (kristallinen) dimeren und violetten monomeren Diphenyl-cyclopentadienon.

3.0 g feingepulvertes  $Co_6Hg_3(CO)_{16}(C_6H_5 \cdot C_2H)_4$  und 3.6 g Brom ergaben 0.43 g (34%) *3.4-Dibrom-2.5-diphenyl-cyclopentadienon* und 0.05 g (3%) *2.3.4.5-Tetrabrom-2.5-diphenyl-cyclopentanon*.

Auch 0.55 g der amorphen, violetten *Kondensationsprodukte* führten mit Brom zu 0.25 g (45%) *2.3.4.5-Tetrabrom-2.5-diphenyl-cyclopentanon*.

1.63 g  $Co_2Hg(CO)_6[(CH_3)_3C \cdot C_2H]_4$  ergaben bei der Umsetzung mit 0.64 g Brom in  $CCl_4$  bei 0° nach Abpumpen des Lösungsmittels einen Rückstand, der beim Aufnehmen mit Petroläther 0.5 g (32%) (*Di-tert.-butyl-cyclopentadienon*)  $Co(CO)_2Br$  hinterließ: flache, rote Prismen bei langsamer Kristallisation aus Benzol/Petroläther vom Zers.-P. ca. 95°.

$C_{15}H_{20}BrCoO_3$  (387.2) Ber. C 46.53 H 5.21 Co 15.22 O 12.40  
Gef. C 46.44 H 5.09 Co 14.77 O 12.53

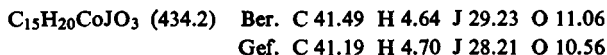
Die Verbindung zersetzt sich selbst im festen Zustand schnell. — Bei der Chromatographie der Petrolätherlösung an  $Al_2O_3$  wurde aus der Benzolfraction in langen, gelben Nadeln kristallisierendes *Di-tert.-butyl-cyclopentadienon* isoliert. Es schmilzt unscharf unter Zersetzung bei 50–60°:

$C_{13}H_{20}O$  (192.3) Ber. C 81.19 H 10.49 O 8.32 Gef. C 80.82 H 10.45 O 8.41

Bei tagelangem Aufbewahren bei –75° hielten sich die Kristalle unverändert; bei Raumtemperatur wird das Produkt unter Entfärbung langsam flüssig.

<sup>31)</sup> Die 2.5-Stellung der Phenylgruppen ergibt sich aus dem hydrierenden Abbau der Komplexverbindung mit  $LiAlH_4$  und der Reaktion mit Diphenylacetylen. Außerdem ist das Produkt nicht identisch mit *2.3.4.5-Tetrabrom-3.4-diphenyl-cyclopentanon*, vgl. F. R. JAPP und W. MAITLAND, J. chem. Soc. [London] **85**, 1473 [1904].

Eine entsprechende Reaktion zwischen  $\text{Co}_2\text{Hg}(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}]_4$  und Jod bei  $0^\circ$  ergab in geringer Ausbeute flache, dunkelrote Prismen von (*Di-tert.-butyl-cyclopentadienon*)- $\text{Co}(\text{CO})_2\text{J}$ , die sich bei ca.  $105^\circ$  ohne Schmelzen zersetzen:



$\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}]_4$  wurde bei  $0^\circ$  in  $\text{CCl}_4$  von Jod nicht angegriffen. Erst ab  $40^\circ$  in Benzollösung reagierten 1.20 g der Komplexverbindung mit 0.51 g Jod unter Bildung von 0.79 g (47%) (*Di-tert.-butyl-cyclopentadienon*)- $\text{Co}(\text{CO})_2\text{J}$ , das aus dem Rückstand der Benzollösung durch Kristallisation aus Benzol/Petroläther isoliert wurde. Ferner entstanden 0.1 g *Di-tert.-butyl-cyclopentadienon*.

### 3. Reaktionen mit Lithium-aluminiumhydrid

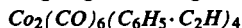
Durch langsame Zugabe von 5.0 g  $\text{Co}_4\text{Hg}_2(\text{CO})_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H})_2$  in 100 ccm Tetrahydrofuran zu 5.0 g  $\text{LiAlH}_4$  in 100 ccm Tetrahydrofuran bei  $20^\circ$  unter  $\text{N}_2$ , Aufbewahren über Nacht und Solvolyse mit Methanol und verdünnter Salzsäure, erhielten wir aus dem Benzolextrakt durch Chromatographie 0.20 g (28%) *1.4-Diphenyl-butan*<sup>32)</sup>, das mit Petroläther/Benzol (1:1) eluiert wurde; Schmp.  $51-52^\circ$  (nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser).

Aus 4.7 g  $\text{Co}_4\text{Hg}_2(\text{CO})_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H})_2$  und 2 g  $\text{LiAlH}_4$  in 250 ccm Äther bei  $20^\circ$  wurden isoliert: 0.09 g *1.4-Diphenyl-buten-(1)*<sup>33)</sup>, das aus Methanol in langen Nadeln vom Schmp.  $38^\circ$  kristallisiert, und 0.10 g *1.4-Diphenyl-butadien*<sup>34)</sup> in farblosen, langen Blättchen vom Schmp.  $148-151^\circ$ , Gesamtausbeute 22%.

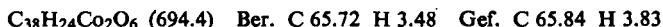
### 4. Reaktionen mit Kohlenmonoxyd

0.37 g  $\text{Co}_4\text{Hg}_2(\text{CO})_{12}[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}]_2$  wurden in 30 ccm Benzol unter Durchleiten von CO 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei keine Zers.-Produkte ausfielen. Aus der klaren, orangefarbenen Lösung kristallisierten nach Zusatz von Petroläther bei Kühlung 0.06 g (60%)  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}]_4$  (Zers. bei ca.  $160^\circ$ ). Bei der Chromatographie der Mutterlauge wurde ausschließlich  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$  nachgewiesen und isoliert.

$\text{Co}_4\text{Hg}_2(\text{CO})_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H})_2$  ergab unter gleichen Bedingungen etwas elementares Hg sowie amorphe Produkte. Aus der eingeeengten Lösung kristallisierte wenig



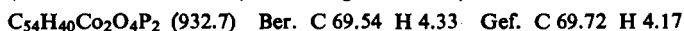
in violettroten Nadeln, die sich bei ca.  $160^\circ$  zersetzen:



Weitere Kristallfraktionen bestanden aus dem eingesetzten Komplex und seinem Kondensationsprodukt  $\text{Co}_6\text{Hg}_3(\text{CO})_{16}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H})_4$ ; durch Chromatographie wurden  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$  und einige Milligramm *2.5-Diphenyl-cyclopentadienon* isoliert.

### 5. Substitutionsreaktionen mit Triphenyl-phosphin

0.46 g  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$  wurden in 30 ccm Benzol mit 0.52 g  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (Molverh. 1:2)  $2\frac{1}{2}$  Stdn. auf  $70^\circ$  erhitzt. Aus der filtrierten Lösung schieden sich beim Kühlen 0.69 g (74%) tiefrote Kristalle von  $\text{Co}_2(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$  aus. Aus Benzol umkristallisiert, erhält man violettrote, sechseckige Blättchen, die sich bei  $143-145^\circ$  zersetzen:



IR-Spektrum: 2 Banden für endständige CO-Gruppen bei 4.94 und 5.09  $\mu$ . Der Komplex ist in Äther und Petroläther praktisch unlöslich.

<sup>32)</sup> M. FREUND und P. IMMERWAHR, Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 2845 [1890].

<sup>33)</sup> K. ZIEGLER, F. CRÖSSMANN, H. KLEINER und O. SCHÄFER, Liebigs Ann. Chem. 473, 1 [1929].

<sup>34)</sup> F. STRAUS, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 2866 [1909].

Durch Umsetzung der Komponenten im Molverhältnis 1:1 unter gleichen Bedingungen erhielten wir  $\text{Co}_2(\text{CO})_5[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$  in violettroten Prismen (aus Äther/Petroläther), Zers.-P. 150–155°.

$\text{C}_{37}\text{H}_{25}\text{Co}_2\text{O}_5\text{P}$  (698.4) Ber. C 63.62 H 3.61 Co 16.88 Gef. C 62.91 H 3.80 Co 17.24

IR-Spektrum: 4 Banden für endständige CO-Liganden bei 4.84, 4.93, 4.99 und 5.08  $\mu$ .

0.95 g  $\text{Co}_2(\text{CO})_4[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}]_3$  und 1.95 g  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (Molverh. 1:2) wurden in 50 ccm Petroläther 5 $\frac{1}{2}$  Stdn. unter  $\text{N}_2$  auf 110° erhitzt. Bei der Chromatographie der Reaktionslösung wurden mit Petroläther 0.62 g (65%) des eingesetzten Komplexes und mit Benzol 0.49 g (35%)  $\text{Co}_2(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}]_3$  eluiert; schwarzviolette Prismen (aus Benzol/Petroläther), Schmp. 191° (Zers.).

$\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{Co}_2\text{O}_3\text{P}$  (710.6) Ber. C 65.89 H 6.39 P 4.37 Gef. C 66.01 H 6.37 P 4.45

IR-Spektrum: 2 Banden für endständige CO-Liganden bei 4.97 und 5.11  $\mu$ .

$\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$  lieferte mit der 4fachen Molmenge  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  bei 80° in Benzol 45%  $\text{Co}_2(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$  neben hellbraunen, amorphen Produkten.

## JOACHIM GOERDELER und HERBERT PORRMANN

### Über *N*-Thioacyl-amidine, I<sup>1)</sup>

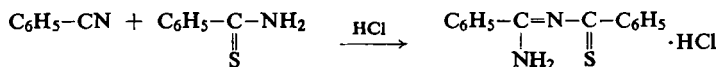
Zur Darstellung aus Nitrilen und Thioamiden in Gegenwart von Chlorwasserstoff

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 8. April 1961)

Durch Einwirkung von aliphatischen Thioamiden auf die entsprechenden Nitrile in Gegenwart dosierter Mengen Chlorwasserstoff wurden *N*-Thioacyl-amidinhydrochloride in guten Ausbeuten erhalten. Einige Thioamide konnten auch mit nichtentsprechenden Nitrilen im gleichen Sinne umgesetzt werden; in anderen Fällen traten hierbei jedoch Anomalien auf.

Vor 50 Jahren erhielt MOTOOKI MATSUI<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Benzonnitril auf Thiobenzamid in Gegenwart von Chlorwasserstoff eine kristalline, farbige Verbindung, die er als Hydrochlorid des Dibenzimino-thioäthers auffaßte. Etwas später klärte SEIICHI ISHIKAWA<sup>3)</sup>, der dieses Gebiet in der Folgezeit eingehend bearbeitete, den wahren Sachverhalt auf. Es handelte sich um das isomere *N*-Thiobenzoyl-benzamidin, das wie folgt entstanden war:



<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertat. H. PORRMANN, Univ. Bonn 1960.

<sup>2)</sup> Mem. Coll. Engng., Kyoto Imp. Univ. 2, 401 [1910]; C. 1911 I, 982.

<sup>3)</sup> J. chem. Soc. Japan 42, 579 [1921]; C. A. 16, 1588 [1922]; vgl. auch H. RIVIER und C. SCHNEIDER, Helv. chim. Acta 3, 119 [1920], und D. A. PEAK, J. chem. Soc. [London] 1952, 215. Letzterer Autor stellte auch einige Thioacyl-amidine aus Imidoyl-imidchloriden +  $\text{H}_2\text{S}$  dar.