

GYÖRGY BOR, LÁSZLÓ MARKÓ und BERNADETT MARKÓ

Kobaltcarbonylderivate des Tetrachlorkohlenstoffs und organischer
1.1.1-Trihalogenverbindungen:

Trikobalt-eneacarbonyl-kohlenstoff-Verbindungen

Aus dem Ungarischen Erdöl- und Erdgas-Forschungsinstitut „MÁFKI“, Veszprém, Ungarn
(Eingegangen am 15. Juli 1961)

Durch Umsetzung von Tetracarbonylkobaltat(−1)-Lösungen mit Tetrachlorkohlenstoff wurde $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CCl}$, mit Bromoform $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CH}$ und mit Benzotrichlorid $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ hergestellt. Die Verbindungen sind in kristalliner Form schwarzviolett, luftbeständig, sublimierbar, in organischen Lösungsmitteln gut löslich. Als Nebenprodukte der Herstellungsreaktionen werden noch $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$ und das dimere $[\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}]_2$ erhalten, deren Zusammensetzung auch durch direkte Darstellung bewiesen wurde.

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde über die infrarotspektroskopische Analyse einiger neuer Kobaltcarbonylderivate berichtet. Dabei wurden mehrere Verbindungen vom Typ $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CX}$ durch ihre C—O-Valenzschwingungsfrequenzen charakterisiert. Die unlängst veröffentlichte kurze Mitteilung von W. T. DENT und Mitarbb.²⁾ über die Synthese des gleichen Verbindungstyps veranlaßt uns, die Herstellung und Eigenschaften der bisher unbekanntes Grundverbindung des Typs, $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CH}$, der ebenfalls neuen dimeren Verbindung $[\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}]_2$ und der Derivate mit $\text{X} = \text{Cl}$, C_6H_5 und CO_2CH_3 eingehend zu beschreiben.

$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CCl}$ (I)

Als erster Vertreter der Verbindungsgruppe $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CX}$ wurde das Chlorid bei der Reaktion von Tetrachlorkohlenstoff mit Lösungen des Anions $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ erhalten. Die Lösungen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in verschiedenen O- und N-Basen (Methanol, Äthanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Pyridin usw.), die das Anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ enthalten³⁾, entwickeln bei Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff lebhaft Kohlenoxyd, wobei die rotbraune Lösung nach Rotviolett umschlägt. Nach Auswaschen des kationischen Kobalts und der Base mit Wasser und Eindampfen der getrockneten CCl_4 -Lösung erhält man eine schwarzviolette Substanz, die, aus Petroläther bei -70° umkristallisiert, glänzend schwarzviolette Kristalle bildet.

Die Reindarstellung des Hauptproduktes (I) gelang durch chromatographische Abtrennung an einer Silikagelsäule¹⁾. Bei der Eluierung mit n-Hexan enthielten die

¹⁾ G. BOR, B. MARKÓ und L. MARKÓ, Acta chim. Acad. Sci. hung. 27, 395 [1961].

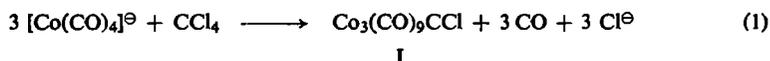
²⁾ W. T. DENT, L. A. DUNCANSON, R. G. GUY, H. W. B. REED und B. L. SHAW, Proc. chem. Soc. [London] 1961, 169.

³⁾ W. HIEBER, W. ABECK und J. SEDLMEIER, Angew. Chem. 64, 480 [1952]; W. HIEBER, J. SEDLMEIER und W. ABECK, Chem. Ber. 86, 700 [1953]; W. HIEBER und J. SEDLMEIER, ebenda 87, 25 [1954]; I. WENDER, H. W. STERNBERG und M. ORCHIN, J. Amer. chem. Soc. 74, 1216 [1952].

ersten violetten Fraktionen noch eine Substanz, deren IR-Spektrum sehr ähnlich dem des Hauptproduktes war, die Absorptionsmaxima waren jedoch etwas nach niedrigeren Frequenzen verschoben. Dieser Begleitstoff (II) — etwa 2–3% von I — war in stets abnehmender Konzentration in den ersten Fraktionen von I enthalten. Nach Eluieren von I wurde bei den meisten Versuchen noch eine dritte, braunorangefarbene Zone beobachtet, die durch Eluieren mit n-Hexan abtrennbar war.

Arbeitete man in Methanol-Lösung, so verblieb nach dem Eluieren mit n-Hexan am Anfang der Säule eine dunkle Zone, die mit Benzol eluierbar war. Diese Substanz (III) war ebenfalls dunkelviolet und wies ein ähnliches IR-Spektrum im 5μ -Bereich auf wie I und II.

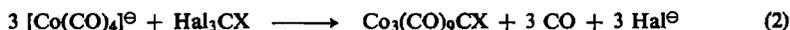
Aus den chromatographisch reinen Fraktionen des Komplexes I konnte dieser nach Eindampfen und Vakuumsublimation in 30–35-proz. Ausbeute analysenrein erhalten werden. I mußte sich nach folgender Gleichung gebildet haben:



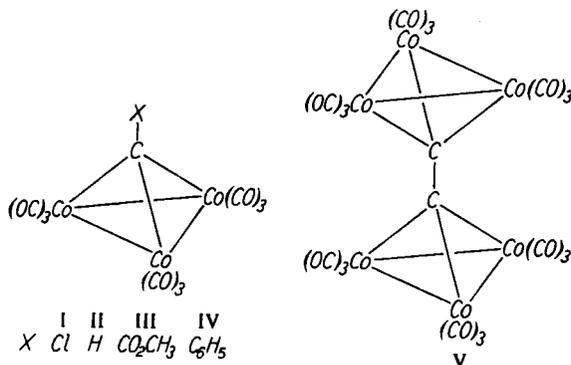
Die entsprechende Menge des Chloridions konnte in der wäßrigen Phase analytisch gefaßt werden.

$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CH}$ (II)

Nach Gl. (1) werden bei der Bildung von $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CCl}$ drei Halogenatome des Tetrachlorkohlenstoffs durch das Anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ reduziert und $\text{Co}^{-\text{I}}$ zu Co^0 oxydiert. Es lag nahe, diese Reaktion gemäß (2) auf andere 1.1.1-Trihalogenverbindungen zu übertragen:



Zwecks Darstellung der Grundverbindung dieses Typs, $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CH}$, wurden Chloroform, Bromoform und Jodoform mit Aceton- oder Tetrahydrofuran-Lösungen des Anions $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ umgesetzt. Die beste Ausbeute (etwa 18% d. Th.) ergab die Reaktion mit Bromoform, während mit Jodoform nur 1–2% der Verbindung zu

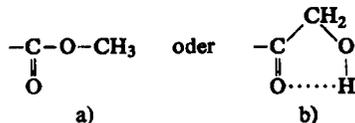


erhalten waren. Mit Chloroform bildete sich als Hauptprodukt überraschenderweise das Chlorid (I) (etwa 20% d. Th.) nur mit Spuren von II. Alle Reaktionsprodukte wurden chromatographisch aufgearbeitet.

Durch die Infrarotspektren wurde bewiesen, daß die so hergestellte Wasserstoffverbindung mit dem entsprechenden Nebenprodukt bei der Herstellung von I identisch war, obwohl der Tetrachlorkohlenstoff völlig frei von Chloroform war. Das Wasserstoffatom muß daher in einer unbekanntenen Nebenreaktion dem als Base fungierenden Lösungsmittel entrissen werden. Auch bei der analogen Reaktion mit Kohlenstofftetrabromid wurde nie das erwünschte Bromderivat, sondern stets die Wasserstoffverbindung erhalten.

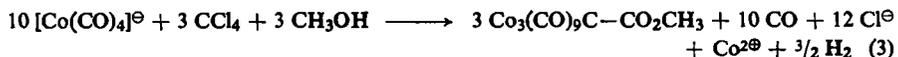


Zur Identifizierung der Verbindung III, eines der Nebenprodukte bei der Tetrachlorkohlenstoffreaktion, wurde die mit Benzol eluierbare Substanz III in zur Analyse ausreichender Menge aus dem Rohprodukt eines größeren Ansatzes von methanolischer $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ -Lösung gewonnen. Ihre Zusammensetzung ergab sich zu $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}_3\text{O}_2\text{H}_3$; der Substituent X hat also die Bruttoformel $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_3$. Da das IR-Spektrum bei 1685/cm eine starke Absorptionsbande aufweist, kamen für das Radikal X zwei Strukturen in Betracht:

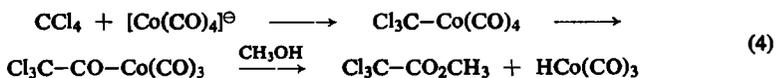


Im Hydrolysenprodukt des Komplexes konnte Methanol gaschromatographisch nachgewiesen werden, und die Reaktion zwischen einer acetonischen $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ -Lösung und Trichloressigsäure-methylester lieferte ein Produkt, dessen IR-Spektrum mit dem der Substanz III völlig identisch war; somit konnte dem organischen Radikal die Struktur a) eindeutig zugeordnet werden.

Bei der Bildung dieser Verbindung ist also gemäß der Gleichung (3) auch das Methanol Reaktionspartner:



Der Einbau des Kohlenoxyds in den Rest X erfolgt wahrscheinlich analog der Kohlenoxydübertragungsreaktion über Alkyl- bzw. Acyl-Metalcarbonyl⁴⁾ in einer Zwischenphase der Reaktion, noch vor der Ausbildung des Kobalt-Dreiering:

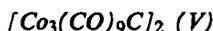


und das Trikobalteneinecarbonylkohlenstoff-Gerüst bildet sich dann durch Austausch der noch übriggebliebenen Chloratome.

Die drei σ -Bindungen zwischen Kohlenstoff und Kobalt sind in den Trikobalteneinecarbonylkohlenstoff-Verbindungen solcher Kohlenoxyd-Einlagerung nicht mehr fähig. Behandlung von $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CCl}$ mit Kohlenoxyd führt bei 160° und 100 at unter Zerstörung des Komplexes zu Dikobaltoctacarbonyl.

⁴⁾ H. W. STERNBERG und I. WENDER, Chem. Soc. [London], Special Publ. No. 13, 35 [1959].

Der Anteil der Reaktionen (1) und (3) am Bruttovorgang hängt stark vom Verhältnis der Ausgangsstoffe ab. Bei dem im allgemeinen großen CCl_4 -Überschuß beträgt der Anteil des Carbonsäure-methylesters III etwa 15–25% der gesamten gebildeten $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CX}$ -Menge, daneben entstehen 1–2% der Wasserstoffverbindung (II), der Rest ist Chlorid (I). Vermindert man den CCl_4 -Überschuß, so steigt die relative Menge an III, und bei einem CCl_4 -Unterschluß tritt seine Bildung in den Vordergrund.



Die bei der Darstellung von I erhaltene bräunlich-orangefarbene Substanz (III) besitzt praktisch dieselbe analytische Zusammensetzung wie die Wasserstoffverbindung (II). In ihrem IR-Spektrum fehlt eine Absorptionsbande zwischen 2100 bis 2110/cm, die einer totalsymmetrischen C—O-Valenzschwingung zuzuordnen wäre; dies legt eine Molekülsymmetrie nahe, die zu einer diedrischen Punktgruppe gehört. Das IR-Spektrum und die nur halb so große Wanderungsgeschwindigkeit auf der chromatographischen Säule sprechen für dimere Struktur entspr. $[\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}]_2$ (V). (Eine Molekulargewichtsbestimmung war infolge der Schwerlöslichkeit nicht möglich). Um diese Annahme zu bestätigen, wurde versucht, V aus dem $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ -Ion und Hexachloräthan darzustellen. Die chromatographische Trennung der Komponenten des Reaktionsproduktes lieferte tatsächlich denselben Komplex, wenn auch in geringer Ausbeute. Daneben entstand noch I und ein anderer Vertreter des gleichen Typs, der sich mit der nach R. MARKBY und Mitarbb.⁵⁾ hergestellten Verbindung, $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{H}_3$, identisch erwies. Dieser Befund spricht wiederum dafür, daß bei der Bildung der $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CX}$ -Komplexe Wasserstoff-Übertragungen stattfinden, an welchen das als Base reagierende Lösungsmittel beteiligt ist.



Bei der Reaktion zwischen dem $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ -Anion und Benzotrchlorid entstand IV ohne Beimischung anderer Komplexe dieses Typs. Infolge des aromatischen Charakters sowohl des Komplexes als auch der organischen Begleitstoffe war deren Abtrennung an der Silikagelsäule nicht möglich. Der durch Vakuumsublimation und Umkristallisieren rein erhaltene Komplex ist in Lösung im Gegensatz zu den anderen Verbindungen dieses Typs rötlichbraun, die Kristalle sind schwarzviolett.

Eigenschaften und Molekülstruktur der $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CX}$ -Komplexe

Alle Vertreter dieses Typs mit Ausnahme des Dimeren bilden dunkelviolette Kristalle. III ist besonders kristallisationsfreudig und kann in mehrere cm langen Kristallen erhalten werden. Auffallend ist die hohe Luftbeständigkeit der Verbindungen. Kristalle von I lösten sich nach dreijährigem Aufbewahren an der Luft ohne Rückstand in organischen Lösungsmitteln, und das IR-Spektrum deutete keine Veränderungen an. IV wurde z. B. von einem Chromatographier-Papier mehrere Wochen später ohne Rückstand abgelöst.

⁵⁾ R. MARKBY, I. WENDER, R. A. FRIEDEL, F. A. COTTON und H. W. STERNBERG, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6529 [1958].

Alle Verbindungen lösen sich vorzüglich in allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des dimeren V, welches nur begrenzt löslich ist. Die Lösungen sind etwas weniger luftbeständig als die kristallinen Substanzen. III ist auch in Lösung sehr stabil.

Das dimere V scheint in kristalliner Form luftbeständig zu sein, in Lösung zersetzt es sich aber wesentlich schneller als die monomeren Komplexe.

Die Bildungsreaktionen dieser Verbindungen legen es nahe, $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CH}$ als Derivat eines Halogenoform-Moleküls aufzufassen, in dem die drei Halogenatome durch $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Radikale ersetzt sind. Zur Ausbildung der Edelgasschale der Metallatome sind direkte Co—Co-Bindungen Voraussetzung. Die Struktur II eines Tris-[kobalt-tricarbonyl]-methans wird gestützt durch die auffallende Ähnlichkeit der IR-Spektren unserer $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CX}$ -Verbindungen mit den $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CH}_2\text{R}$ -Komplexen, die von MARKBY und Mitarbb.⁵⁾ aus Kobaltcarbonylkomplexen vom Typ $\text{Co}_2(\text{CO})_6 \cdot \text{HC}:\text{CR}$ erhalten wurden, und für welche U. KRÜERKE und W. HÜBEL⁶⁾ an Hand von Abbaureaktionen dieselbe Struktur bewiesen haben.

Bei diesem Verbindungstyp ist ein Kohlenstoffatom durch drei σ -Bindungen mit drei Übergangsmetallatomen verknüpft. Nimmt man den Abstand Co—Co zu 2.50 \AA ⁷⁾, den Abstand Co—C zu $1.9\text{--}2.0 \text{ \AA}$ ⁸⁾ an, so bilden Co—C—Co einen Winkel von etwa 80° , was eine ziemlich starke Verzerrung des Tetraeders bedeutet.

Bei der dimeren Verbindung V stehen die beiden Molekülhälften aus sterischen Gründen wahrscheinlich kreuzweise zueinander.

Es ist bemerkenswert, daß nach dem hier beschriebenen Reaktionstyp und nach der völlig verschiedenen Methode von MARKBY und Mitarbb.⁵⁾ die gleichen Komplexverbindungen entstehen. Die Anwendbarkeit der MARKBYschen Methode ist jedoch begrenzter, weil nach ihr nur Derivate mit $\text{X} = \text{CH}_2\text{R}$ darstellbar sind. Die Entstehung der Verbindungen $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CX}$ auf zwei so verschiedenen Wegen spricht für die große Bildungstendenz und hohe Stabilität dieser Struktur.

Folgende Vertreter dieser Verbindungsklasse wurden bisher erhalten:

$\text{X} = \text{H}^*)$, $\text{CH}_3^{5,6)}$, $\text{C}_2\text{H}_5^{6)}$, $\text{C}_4\text{H}_9^{5,6)}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5^{6)}$, $\text{F}^{2)}$, $\text{Cl}^{*1, 2)}$, $\text{CF}_3^{2)}$, $\text{C}_6\text{H}_5^{*1, 2)}$, $\text{CO}_2\text{H}^{2)}$, $\text{CO}_2\text{CH}_3^{*1)}$, $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5^{2)}$, $\text{CH}(\text{OAc})_2^{2)}$

*¹⁾ diese Arbeit.

IR-Spektroskopische Untersuchung der $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CX}$ -Komplexe

Im C—O-Valenzschwingungsbereich sind die IR-Spektren aller untersuchten $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CX}$ -Verbindungen ähnlich, sie haben vier Absorptionsbanden im Bereich der terminalen C—O-Gruppen: zwischen $2111\text{--}2101$ (0.2—1), $2066\text{--}2054$ (10), $2047\text{--}2038$ (4—5) und $2034\text{--}2018$ (0.3—0.5)/cm (in den Klammern sind die relativen Intensitäten, bezogen auf die der stärksten Bande (=10) angegeben). Eine wesentlich schwächere Bande tritt im Bereich $1987\text{--}1977$ /cm auf, welche sehr wahrscheinlich einer ^{13}C —O-Schwingung zuzuordnen ist.

Die Wellenzahlenwerte der vier charakteristischen Absorptionsbanden der beschriebenen monomeren Komplexe und des nach der Methode von MARKBY und Mitarbb.

⁶⁾ Chem. and Ind. 1960, 1264.

⁷⁾ P. CORRADINI, J. chem. Physics 31, 1676 [1959].

⁸⁾ W. G. SLY, J. Amer. chem. Soc. 81, 18 [1959].

hergestellten Methylderivates zeigt folgende Tabelle in der Reihenfolge der abnehmenden Frequenzwerte der totalsymmetrischen Schwingung.

C—O-Valenzschwingungsfrequenzen in cm^{-1} der $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CX}$ -Komplexe in Hexan-Lösung

Relative Intensität	Substituent, X =				
	-CO ₂ CH ₃	-Cl	-H	-CH ₃	-C ₆ H ₅
0.2—1	2110.6	2108.9	2106.3	2102.4	2101.4
10	2065.4	2062.3	2057.0	2052.0	2054.2
4—5	2047.1	2046.1	2041.5	2038.2	2039.9
0.3—0.5	2034.0	2030.3	2023.2	2018.0	2020.9

Es konnte gezeigt werden⁹⁾, daß die Frequenz der „neutralen“ Kobaltcarbonyle, bei denen die Auswahlregel eine infrarotaktive totalsymmetrische C—O-Valenzschwingung zuläßt, in n-Hexan-Lösung bei 2104/cm liegt. Die Verschiebung dieser Frequenz bei den verschiedenen $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CX}$ -Komplexen steht in gutem Einklang mit dem Charakter des Substituenten X. Die höchste Frequenz tritt bei dem Carbonsäure-methylester auf. Die C=O-Valenzschwingungsfrequenz der organischen Carbonylgruppe bei 1685/cm liegt um etwa 50—60/cm niedriger als bei den gesättigten Estern. Dies deutet darauf hin, daß deren Struktur infolge einer partiellen negativen Ladung des Sauerstoffatoms in Richtung der Einfachbindung verschoben ist:



Die Abnahme des Bindungsgrades kann etwa 9% betragen. Infolgedessen erhalten die Kobaltatome eine kleine positive Partialladung (etwa 0.03 e), die zu einer Erhöhung des C≡O-Bindungsgrades und demzufolge der C—O-Valenzschwingungsfrequenzen führt. Der elektronegative Charakter des Chloratoms übt bei $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CCl}$ eine ähnliche Wirkung aus. Die niedrigeren C—O-Frequenzen des $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ zeigen, daß bei dieser Verbindung ein Elektronensog vom Benzolring zu den Kobaltatomen hin herrscht; zur Kompensierung der so ausgebildeten negativen Ladungen der Metallatome verschiebt sich die Elektronenverteilung der Carbonylgruppen in Richtung der Doppelbindungsstrukturen.

Die Intensitäten der totalsymmetrischen Schwingungen zugehörigen Absorptionsbanden zeigen auch eine systematische Abstufung. Am schwächsten ist diese Bande bei der Wasserstoffverbindung, deren Molekülform sich am stärksten der eines Kegels der Kegelkreise nähert; die stärkste Intensität ist dagegen bei der Phenylverbindung zu beobachten, wo auch die totalsymmetrische C—O-Valenzschwingung mit einer relativ starken Dipolschwingung verknüpft ist.

Das Spektrum des $[\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}]_2$ zeigt im 5μ -Bereich drei starke Absorptionsbanden, bei 2080.7, 2064.3 und 2028.7/cm, mit den relativen Intensitäten 5, 10 bzw. 2.9, und vier schwächere Banden bei ~ 2039 , 2013.5, 2010 und ~ 1980 /cm (rel. Intensitäten 0.05, 0.25, 0.3 bzw. 0.1), in n-Hexan-Lösung.

Die Absorptionsbanden der fünf Komplexe zwischen 3200 und 400/cm — mit Ausnahme des C—O-Valenzschwingungsbereiches — sind die folgenden:

⁹⁾ G. BOR und L. MARKÓ, erscheint demnächst.

$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CH}$: 2972 (w), 863 (s, br), 714 (m) (CS_2 -Lösung); 541 (s), 507 (s), 474 (m), 421 (w) (CCl_4 -Lösung).

$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CCl}$: 905 (s) (CS_2 -Lösung); 603 (s), 526 (s), 502 (s), 468 (m) (CCl_4 -Lösung).

$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$: 2956 (m), 2838 (w), 1685 (s, br), 1433 (m), 1328 (w), 1244 (s), 1191 (m), 1058 (s, br), 860 (vw), 778 (m), 764 (m), 695 (s), 548 (s), 527 (s), 505 (s, br), 472 (m, br), 447 (w), 403 (m) (KBr-Preßling).

$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$: 3072 (m), 3055 (m), 3020 (w), 2997 (w) (CCl_4 -Lösung); 1667 (w), 1563 (w), 1480 (w), 1437 (m), 1378 (vw), 1326 (w), 1292 (w), 1270 (sh), 1256 (s), 1222 (w), 1180 (m), 1158 (w), 1098 (w), 1073 (w), 1032 (w), 998 (m), 982 (vw), 924 (vw), 907 (m), 831 (w), 761 (m), 727 (w) (KBr-Preßling); 686 (s), 659 (s), 627 (s), 608 (s), 529 (vs), 507 (vs), 465 (m), 438 (m) (CCl_4 -Lösung).

$[\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}]_2$: 674 (s), 531 (s), 511 (s), 500 (s), 467 (m), \sim 425 (m, br) (CCl_4 -Lösung).

(s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, br = breit, sh = Schulter)

Bei $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CH}$ und $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CCl}$ wurden die Absorptionsspektren auch zwischen 220 und 1000 $\text{m}\mu$ aufgenommen. Im sichtbaren Bereich zeigt sich nur ein ausgeprägtes Maximum, und zwar $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CH}$ bei 507 $\text{m}\mu$ und $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CCl}$ bei 522 $\text{m}\mu$ (in n-Hexan-Lösung). Im UV-Bereich sind nur Inflexionen zu beobachten.

Wir danken dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. M. FREUND für sein stets förderndes Interesse, Frau G. ALMÁSY für ihre Mitwirkung bei den Versuchen, Frau K. BÁLAFI für ihre Mitarbeit bei den IR-spektroskopischen Untersuchungen und T. BÁLINT für die Aufnahme der UV-Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CCl}$ (I): 8.0 g (0.0234 Mol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ werden unter Stickstoff in 80 ccm Aceton bzw. Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wird bei 50° etwa 1–1½ Stdn. magnetisch gerührt. Alsdann gibt man 1.8 g (0.0117 Mol) Tetrachlorkohlenstoff zu und rührt bis zur Beendigung der Gasentwicklung (etwa 2–3 Stdn.). Nach Zugabe von 100 ccm Hexan wird die Lösung so oft mit Wasser ausgeschüttelt, bis dessen Rosafärbung ausbleibt. Die Hexanlösung wird getrocknet und auf eine frisch aktivierte (180°, 3 Stdn.) Silikagelsäule von etwa 200 cm Länge und 2.5 cm Durchmesser (Siebfraktion zwischen 0.09–0.18 mm) gegossen. Man eluiert mit Hexan, wobei man die farbigen Fraktionen von jeweils 5–20 ccm IR-spektroskopisch kontrolliert. Die ersten violetten Fraktionen enthalten als Verunreinigung die Wasserstoffverbindung II. Die Fraktionen, die den Komplex I rein enthalten, werden vereinigt, i. Vak. eingengt und bei –70° umkristallisiert. Vakuumsublimation bei 60–70°/3 Torr liefert 2.44 g (49.3% d. Th.) schwarzvioletter Kristalle.

$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CCl}$ (476.4) Ber. Co 37.12 CO 52.92 C 25.21 Cl 7.44

Gef. Co 37.09 CO 52.3 C 25.37 Cl 7.10 Mol.-Gew. 460^{*)}

^{*)} kryoskop. in Benzol.

$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CH}$ (II): Eine $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ -Lösung (0.0118 Mol $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$), dargestellt wie bei I, wird mit 42.0 g (0.166 Mol) Bromoform versetzt und wie bei I weiterbehandelt. Die letzten violettfarbenen chromatographischen Fraktionen sind, wie die IR-spektroskopische Prüfung ergibt, durch ein nicht näher untersuchtes Nebenprodukt des gleichen Typs verunreinigt und werden deshalb hier nicht weiter bearbeitet. Aus der Hexanlösung wird die Wasserstoffverbindung nach Aufarbeitung wie bei I in schwarzvioletten Kristallen erhalten. Ausb. 0.323 g (0.00073 Mol) (18.6% d. Th.).

$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CH}$ (441.9) Ber. Co 40.01 C 27.18 H 0.23 Gef. Co 40.02 C 27.41 H 0.28

$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$ (III): Eine aus 17.32 g (0.051 Mol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 100 ccm *Methanol* dargestellte $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ -Lösung wird mit 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt und wie bei I aufgearbeitet. Nach der Eluierung mit n-Hexan wird die an der Chromatographiersäule adsorbierte dunkle Zone mit Benzol eluiert. Die Benzollösung wird eingedampft und der Rückstand aus n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 0.65 g (0.0013 Mol) dunkelvioletter Kristalle (5.7%, bezogen auf $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$) neben 4.08 g (0.0086 Mol) $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}\text{Cl}$ (37.9% d. Th.).

$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$ (500.0) Ber. Co 35.37 C 28.83 H 0.60
Gef. Co 35.25 C 28.87 H 0.60

$[\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}]_2$ (V)

a) Die bei der Darstellung von I nach Eluierung von I und II mit n-Hexan eluierte dritte braun-orange Zone besitzt eine 2–3 mal größere Retentionszeit als I und II. Durch Eindampfen der braun-orangen Fraktionen erhält man braune Kristalle; Ausb. 0.060 g (0.068 mMol), entspr. 1.3% d. Th.

$[\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}]_2$ (881.8) Ber. Co 40.10 C 27.24 Gef. Co 39.63 C 27.53

b) Eine aus 9.0 g (26.4 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 90 ccm *Tetrahydrofuran* hergestellte Lösung von 35.1 mMol $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ wird mit 2.0 g (8.6 mMol) *Hexachloräthan*, gelöst in wenig Tetrahydrofuran, versetzt und etwa 2 Stdn. bei 40° gerührt. Danach werden 50–60 ccm Hexan zugefügt und das Gemisch 3–4 mal mit schwach salzsaurem Wasser ausgewaschen. Die Hexanlösung wird nach Trocknen auf etwa 10–20 ccm eingeengt und auf eine Chromatographiersäule, wie bei I, aufgegossen und mit Hexan eluiert. Die violettfarbenen Fraktionen enthalten die Komplexe $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}\cdot\text{CH}_3$ und $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}\text{Cl}$. Die braun-orangefarbene Zone wird getrennt aufgefangen und auf wenige ccm eingeengt. Das durch Kühlen in Trockeneis/Aceton auskristallisierende Produkt hat ein identisches IR-Spektrum mit dem unter a) hergestellten Komplex. Ausb. 0.05 g (1% d. Th.) neben etwa 0.01 g $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}\cdot\text{CH}_3$ + $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}\text{Cl}$.

$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (IV): Einer aus 20.5 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 20 g *Tetrahydrofuran* bereiteten $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ -Lösung (0.08 Mol) werden 15.5 g (0.080 Mol) *Benzotrichlorid* zugefügt. Die Aufarbeitung wie bei I, jedoch ohne Säulenchromatographie, ergibt 5.0 g (0.00965 Mol) schwarzbraune Kristalle (36.1%). Das noch mit organischen Verbindungen verunreinigte Produkt muß noch mehrmals i. Vak. sublimiert und aus n-Hexan umkristallisiert werden.

$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (518.0) Ber. Co 34.13 C 37.10 H 0.97 Gef. Co 34.08 C 37.10 H 1.00

Spektroskopische Untersuchungen: Die IR-Spektren wurden mit einem UR-10-Spektrometer, VEB Carl Zeiss, Jena, mit LiF, NaCl- und KBr-Prismen aufgenommen. Bei der exakten Bestimmung der C–O-Valenzschwingungsfrequenzen wurde die schon früher beschriebene¹⁰⁾ Aufnahmetechnik angewendet. Diese Werte sind auf $\pm 0.1/\text{cm}$ genau, die übrigen auf $\pm 2/\text{cm}$.

Die UV-Spektren wurden mit einem Hilger-Uvispek-Spektrometer aufgenommen.

¹⁰⁾ G. BOR und L. MARKÓ, *Spectrochim. Acta* [London] **16**, 1105 [1960].