

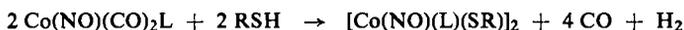
WALTER HIEBER und JOCHEN ELLERMANN

Das Verhalten monosubstituierter Kobaltnitrosylcarbonyle gegenüber Mercaptoverbindungen¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 15. Januar 1963)

Mercaptane im weiteren Sinne und monosubstituierte Kobaltnitrosylcarbonyle bilden bei ca. 100° gemäß der Gleichung



(L = P(C₆H₅)₃, P(OC₆H₅)₃, P(c-C₆H₁₁)₃ und As(C₆H₅)₃;

R = C₆H₅, C₂H₅, (CH₃)₃C und C₂H₅O₂CCH₂)

Zweikernige Komplexe, die mit —SR—Brücken und einer Co—Co-Bindung als Di-μ-organylmercapto-bis[triorganylphosphin (bzw. -arsin)-nitrosyl-kobalt] zu formulieren sind, entspr. (ON)(L)Co(SR)₂Co(L)(NO). Ihre Struktur wird durch Molekulargewichtsbestimmungen, Dipolmessungen, magnetochemische und IR- sowie NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt. Besondere Beachtung verdient das Auftreten *cis-trans*-isomerer Verbindungen dieses Typs.

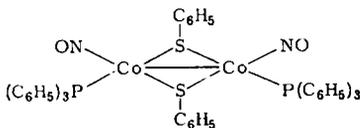
Im Anschluß an die Ergebnisse der voranstehenden Abhandlung¹⁾ wurde das Verhalten speziell der *Monosubstitutionsprodukte gegenüber Mercaptoverbindungen* näher untersucht.

1. REAKTIONSVORLAUF UND VERBINDUNGSTYPEN

Die *Reaktion von Triphenylphosphin-nitrosyl-dicarbonyl-kobalt mit Thiophenol* kann als *Prototyp für sämtliche Umsetzungen dieser Art* angesehen werden. In siedendem Toluol werden hierbei unter stetiger Gasentwicklung nach mehreren Stunden insgesamt etwa 2 Mol CO und 1/2 Mol H₂ pro g-Atom Co frei. Aus der tiefroten Lösung läßt sich eine Verbindung der Zusammensetzung Co(NO)P(C₆H₅)₃(SC₆H₅) isolieren, die nach der *Molekulargewichtsbestimmung* in Benzol *dimer* ist. Demnach verläuft die Reaktion gemäß

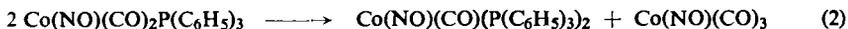


Die Verbindung [Co(NO)P(C₆H₅)₃(SC₆H₅)₂]₂ ist *diamagnetisch* und somit als zweikerniger Komplex mit —SC₆H₅—Brücken und einer Co—Co-Bindung zu formulieren, entspr.



nebenstehender Formel. Die Struktur wird auch durch das IR-Spektrum bestätigt (s. u. Abs. 2).

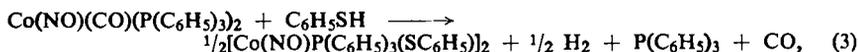
Reaktion (1) wird bei Temperaturerhöhung von einer mit der Zeit zunehmenden, schon früher¹⁾ beobachteten *Disproportionierung* gemäß



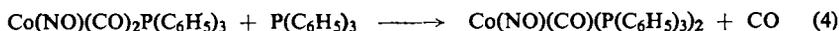
¹⁾ XVIII. Mitteil. über Metall-Stickoxid-Komplexe. — XVII. Mitteil.: W. BECK und K. LOTTES, Chem. Ber. 96, 1046 [1963]; vgl. auch W. HIEBER und J. ELLERMANN, 129. Mitteil. über Metallcarbonyle, Chem. Ber. 96 1643 [1963], vorstehend.

begleitet. Die hierbei entstehenden Reaktionsprodukte verursachen nun ihrerseits eine Reihe von *Folgereaktionen*.

So reagiert das nach (2) gebildete Disubstitutionsprodukt ebenfalls, wenn auch viel langsamer, mit Thiophenol unter Bildung von $[\text{Co}(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{SC}_6\text{H}_5)]_2$, entspr.

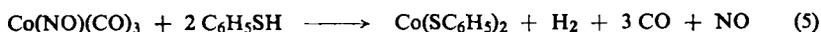


doch verzögert das freigesetzte Triphenylphosphin den Reaktionsablauf, da es gemäß

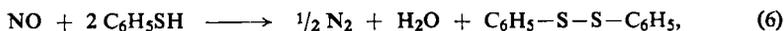


noch nicht umgesetztes Monosubstitutionsprodukt in das reaktionsträgere Disubstitutionsprodukt überführt und nach (3) wieder zurückgebildet wird.

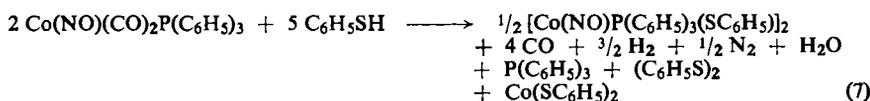
Das nach (2) entstehende, flüchtige Kobaltnitrosylcarbonyl setzt sich selbst in der Gasphase mit Thiophenol unter Bildung von dunkelrotem, unlöslichem Kobaltmercaptid um:



Da NO mit überschüssigem Thiophenol Diphenyldisulfid und N_2 bildet, entspr.



entsteht Di- μ -phenylmercapto-bis(triphenylphosphin-nitrosyl-kobalt) in gewissem Umfang auch nach



Wie ein Vergleich mit (1) zeigt, werden nach (7) zwar auch 2 Mol CO, aber nicht 0.5, sondern 0.75 Mol H_2 und außerdem 0.25 Mol N_2 pro g-Atom Co gebildet. Tatsächlich werden ca. 2 Mol CO, 0.6 Mol H_2 und 0.1 Mol N_2 pro g-Atom Co festgestellt, d. h. der zweikernige Komplex entsteht etwa zu 60% nach (1) und zu 40% nach (7).

Analog wurden triphenylphosphit-, tricyclohexylphosphin- und triphenylarsin-substituiertes Kobaltnitrosylcarbonyl mit Thiophenol umgesetzt. Die so entstehenden Verbindungen dieses Typs sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Verbindungen des Typs $[\text{Co}(\text{NO})(\text{L})(\text{SC}_6\text{H}_5)]_2$

Verbindung $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}' = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$	Schmp. (Zers.)	Farbe
$[\text{Co}(\text{NO})\text{PR}_3(\text{SR})]_2$	oberhalb 168°	schwarz
$[\text{Co}(\text{NO})\text{PR}'_3(\text{SR})]_2$	oberhalb 160°	schwarz
$[\text{Co}(\text{NO})\text{P}(\text{OR})_3(\text{SR})]_2$	oberhalb 131°	schwarz
$[\text{Co}(\text{NO})\text{AsR}_3(\text{SR})]_2$	137–140°	schwarzbraun

Bemerkenswert in dieser Verbindungsreihe ist die leichte Zersetzlichkeit der Arsenverbindung in CCl_4 . Wie IR-Aufnahmen in diesem Lösungsmittel zeigen (K. LOTTES), bildet sich hierbei in noch ungeklärter Weise $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{SC}_6\text{H}_5]_2$. Ein Sonderverhalten

triphenylarsin-substituierter Metallcarbonyl- und -nitrosyl-Verbindungen konnte von uns²⁾ schon öfter beobachtet werden.

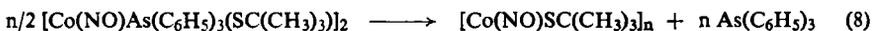
Ähnlich wie mit Thiophenol reagieren monosubstituierte Kobaltnitrosylcarbonyle bei ca. 100° auch mit *Äthylmercaptan*. Da beim Siedepunkt desselben (35°) noch keine merkliche Umsetzung eintritt, muß ein höher siedendes Mittel (z. B. *p*-Xylol) verwendet werden. Die Reaktionen verlaufen sehr langsam und die genannten Zersetzungs- und Nebenreaktionen spielen deshalb eine beträchtliche Rolle; infolgedessen sind die Ausbeuten allgemein gering. Tab. 2 enthält die auf diese Weise dargestellten Verbindungen.

Tab. 2. Verbindungen des Typs $[\text{Co}(\text{NO})(\text{L})(\text{SC}_2\text{H}_5)]_2$

Verbindung R = C ₆ H ₅ , R' = C ₂ H ₅ , R'' = <i>c</i> -C ₆ H ₁₁	Schmp. (Zers.)	Farbe
$[\text{Co}(\text{NO})\text{PR}_3(\text{SR}')_2]$	oberhalb 142°	tiefschwarz
$[\text{Co}(\text{NO})\text{PR}_3''(\text{SR}')_2]$	oberhalb 137°	schwarz
$[\text{Co}(\text{NO})\text{AsR}_3(\text{SR}')_2]$	oberhalb 110°	dunkelbraun

Auch hier zersetzt sich die Arsenverbindung in CCl₄, wie IR-spektroskopisch nachgewiesen, unter Bildung von $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{SC}_2\text{H}_5]_2$.

Mit Triphenylphosphin-nitrosyl-dicarbonyl-kobalt und *tert*-Butylmercaptan bei ca. 100° in Toluol erhält man neben Zersetzungsprodukten in geringer Ausbeute die Verbindung $[\text{Co}(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{SC}(\text{CH}_3)_3)]_2$. — Triphenylarsin-nitrosyl-dicarbonyl-kobalt liefert unter gleichen Bedingungen mit *tert*-Butylmercaptan neben Zersetzungsprodukten zwar auch $[\text{Co}(\text{NO})\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{SC}(\text{CH}_3)_3)]_2$, doch ließ sich seine Existenz im Reaktionsrückstand bis jetzt nur IR-spektroskopisch nachweisen, da es in Lösung unter Entbindung von Triphenylarsin gemäß



zerfällt. Die Struktur des entstehenden Kobalt-nitrosyl-*tert*-butyl-mercaptids konnte bis jetzt noch nicht aufgeklärt werden.

Thioglykolsäure-äthylester reagiert bei ca. 140° in *p*-Xylol mit Triphenylphosphin-nitrosyl-dicarbonyl-kobalt unter Bildung von $[\text{Co}(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)]_2$. Da aber das entspr. (2) entstehende Disubstitutionsprodukt kaum gemäß (3) weiterreagiert, reichert sich letzteres mit dem Reaktionsprodukt an, kann aber von diesem durch Ätherextraktion abgetrennt werden.

Führt man letztere Umsetzung analog mit *Thioglykolsäure* durch, so erhält man alsbald eine braune Verbindung, die mit einem aus Co²⁺ und Thioglykolsäure hergestelltem Kobalt(II)-thioglykolat identisch ist. Die gegenüber dem genannten entspr. Ester stärker saure Thioglykolsäure reagiert dementsprechend mit monosubstituiertem Kobaltnitrosylcarbonyl unter Bildung von H₂ und $\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{SH})_2$ bei gleichzeitiger Entbindung von Triphenylphosphin, CO und NO; letzteres kann dabei mit Sulfhydrylgruppen entspr. (6) weiterreagieren.

²⁾ W. HIEBER und E. LINDNER, Chem. Ber. **94**, 1417 [1961]; W. HIEBER und R. KRAMLÓWSKY, Z. anorg. allg. Chem. **321**, 94 [1963].

2. KONFIGURATION UND STRUKTUR

Infrarotabsorptionsmessungen³⁾ gestatten einen näheren Einblick in die Struktur und räumlichen Verhältnisse. Die Lage der NO-Absorptionen der dimeren Verbindungen des Typs $[\text{Co}(\text{NO})(\text{L})(\text{SR})]_2$ ordnet diese in die Gruppe der NO^+ -koordinierten Nitrosylverbindungen ein. Damit ist ein indirekter Nachweis für das Vorliegen von Schwefelbrücken gegeben. Die Substanzen unterscheiden sich im IR-Spektrum in der Anzahl der $\nu_{\text{N}-\text{O}}$ -Banden: es sind eine (Tab. 3a) bzw. zwei (Tab. 3b) IR-aktive Absorptionen der N—O-Valenzschwingung zu beobachten.

Tab. 3. N—O-Valenzschwingungen der Verbindungsklasse $[\text{Co}(\text{NO})(\text{L})(\text{SR})]_2$ ^{*)}a) Verbindungen mit *trans*-ständigen N—O-Gruppen

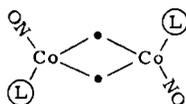
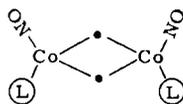
Verbindung	$\nu_{\text{N}-\text{O}}$ [cm^{-1}]	
	fest in KBr	Lösung in Cyclohexan
$[\text{Co}(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{SC}_2\text{H}_5)]_2$	1670	1684
$[\text{Co}(\text{NO})\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{SC}_2\text{H}_5)]_2$	1691	
$[\text{Co}(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)]_2$	1679	
** $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ der Estergruppierung.	1738 **)	

b) Verbindungen mit *cis*-ständigen N—O-Gruppen

Verbindung	$\nu_{\text{N}-\text{O}}$ [cm^{-1}]			
	fest in KBr		Lösung in CCl_4	
$[\text{Co}(\text{NO})\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3(\text{SC}_6\text{H}_5)]_2$	1734	1709	1742	1718
$[\text{Co}(\text{NO})\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{SC}_6\text{H}_5)]_2$	1718	1692	1732	1704
$[\text{Co}(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{SC}_6\text{H}_5)]_2$	1714	1685	1729	1698
$[\text{Co}(\text{NO})\text{P}(\text{c}-\text{C}_6\text{H}_{11})_3(\text{SC}_6\text{H}_5)]_2$	1707	1678	1721	1683
$[\text{Co}(\text{NO})\text{P}(\text{c}-\text{C}_6\text{H}_{11})_3(\text{SC}_2\text{H}_5)]_2$	1697	1663	1704	1664
$[\text{Co}(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{SC}(\text{CH}_3)_3)]_2$	1689	1667		

*) Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Spektrographen Modell 21 mit LiF-Optik registriert.

Für die *diamagnetischen* Verbindungen ist mit großer Wahrscheinlichkeit wie bei den isoelektronischen Estern der roten ROUSSINSchen Salze $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SR}]_2$ ⁴⁾ annähernd tetraedrische Konfiguration der Co-Atome (sp^3 -Hybridisierung) anzunehmen. Somit ergeben sich (Abbild.) für die Strukturmodelle I, Punktgruppe C_{2h} , *trans*-Konfiguration, und für II, Punktgruppe C_{2v} , *cis*-Konfiguration, für die nach der Schwingungsanalyse eine (B_u) bzw. zwei (A_1 , B_1) infrarotaktive NO-Valenzabsorptionen zu erwarten sind.

I. C_{2h} -*trans*II. C_{2v} -*cis*

3) Nach Arbeiten von K. LOTTES, Dissertat. Techn. Hochschule München 1963.

4) J. T. THOMAS, J. H. ROBERTSON und E. G. COX, Acta Cryst. 11, 599 [1958].

Betrachtungen von Anzahl und Intensität von N—O- und C—O-Valenzschwingungen bei μ -Mercaptoverbindungen ($[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SC}_2\text{H}_5]_2$, $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SeC}_2\text{H}_5]_2$, $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{SC}_6\text{H}_5]_2$) lassen es gerechtfertigt erscheinen, die brückenbildenden Gruppen SR als Punktmassen so zu behandeln. Eine Aussage über *cis*- oder *trans*-Stellung der am Schwefel gebundenen aliphatischen oder aromatischen Reste, die durch die für den Schwefel anzunehmende pyramidale Bindungsordnung (p^3 -Hybridisierung) verursacht wird, kann daher aus den IR-Spektren nicht erhalten werden. Betrachtungen am *Stuartmodell* lassen indessen für die *cis*-Struktur auch eine *cis*-Stellung der Phenyl- bzw. *tert.*-Butylreste erwarten.

J. CHATT und F. A. HART⁵⁾ führen bei den dimeren μ -Mercaptoverbindungen des Platins die strukturbestimmende Wirkung (*cis*-, *trans*-Konfiguration) des am Schwefel gebundenen Restes auf dessen elektronischen Einfluß zurück. Die Verhältnisse bei den hier diskutierten Verbindungen $[\text{Co}(\text{NO})(\text{L})(\text{SR})]_2$ lassen dagegen überwiegend eine sterische Wechselwirkung von Phosphintyp-Ligand und „Schwefelrest“ vermuten. So führt der sperrige $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ - ebenso wie der C_6H_5 -Rest zur *cis*-Stellung der NO-Gruppen und Liganden, während der C_2H_5 - und $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CCH}_2$ -Rest *trans*-Konfiguration zur Folge haben. Für die *cis*-Stellung der NO-Gruppen im Falle des $[\text{Co}(\text{NO})\text{P}(\text{c}-\text{C}_6\text{H}_{11})_3(\text{SC}_2\text{H}_5)]_2$ muß dann in erster Linie die räumliche Ausdehnung des $\text{P}(\text{c}-\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ verantwortlich sein.

Das *magnetische Kernresonanz-Spektrum* von $[\text{Co}(\text{NO})\text{P}(\text{c}-\text{C}_6\text{H}_{11})_3(\text{SC}_6\text{H}_5)]_2$ in CS_2 zeigt mit Tetramethylsilan als inneren Standard Bandengruppen im Bereich von ca. 1.5 und 7.3 ppm. Erstere sind den Cyclohexylresten des Phosphinliganden, letztere den Phenylresten der S-Brücken zuzuordnen.

Schließlich bestätigen die *Dipolmomente* die angenommene Konfiguration. Für die Verbindung $[\text{Co}(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{SC}_6\text{H}_5)]_2$ wurde ein elektrisches Moment von $\mu_{\text{D}} = 4.87 \text{ D}$ gefunden. Damit kann eindeutig gefolgert werden, daß sich die beiden *Phosphinliganden in cis-Stellung* befinden, was auch die IR-spektroskopischen Befunde ergeben. Die Größe des gefundenen Moments stimmt gut mit den theoretischen Erwartungen überein, wenn man, wie in ähnlichen Komplexen⁶⁾, für die Partialmomente $\text{Co}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{Co}-\text{NO}$ Werte von $\mu = 5-6 \text{ D}$ bzw. $0.5-1 \text{ D}$ annimmt. Dagegen kann aus den dielektrischen Messungen nicht eindeutig entschieden werden, ob die Phenylreste an den Brücken-Schwefelatomen sich in *cis*- oder *trans*-Konfiguration befinden.

Der unsubstituierten Dinitrosylverbindung $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{SC}_6\text{H}_5]_2$ ⁷⁾ kommt erwartungsgemäß ein Dipolmoment von $\mu = 0 \text{ D}$ zu, wenn man eine Atompolarisation $P'_A = 40 \text{ cm}^3$ ($= 34\%$ von ${}_D P_E$) zuläßt. In gleicher Weise sollte sich für $[\text{Co}(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{SC}_2\text{H}_5)]_2$, dessen *Phosphinliganden* nach IR-spektroskopischen Arbeiten (in Festsubstanz) in *trans-Stellung* stehen, kein Dipolmoment ergeben. Tatsächlich findet man (in Benzol) ein Dipolmoment von $\mu_{\text{D}} = 3.63 \text{ D}$, das jedoch auf

⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 1960, 2807.

⁶⁾ W. HIEBER und E. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. 287, 223 [1956]; W. HIEBER und K. HEINICKE, Z. anorg. allg. Chem. 316, 305 [1962].

⁷⁾ H. HAMMERSCHMIDT, Dissertat. Techn. Hochschule München 1929, vgl. auch I. BAUER, Dissertat. Techn. Hochschule München 1962.

Zersetzung der Lösung (wofür insbesondere NMR-Messungen sprechen) oder teilweise Isomerisierung zurückgeführt werden kann.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten, Herrn Dr. W. BECK für die Mitwirkung bei den IR-spektroskopischen Untersuchungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Die angewandten Lösungsmittel und Reagentien waren sorgfältig getrocknet und N₂-gesättigt.

Zur *Darstellung der Verbindungen* setzt man in einem Schlenk-Rohr mit Rückflußkühler und Quecksilberventil ca. 1 g *Triorganylphosphin (-phosphit, -arsin)-nitrosyl-dicarbonyl-kobalt* und die entsprechende *Mercaptoverbindung* (im 5–10fachen Überschuß) um. Die Reaktionen mit Thiophenol und tert.-Butylmercaptan finden in siedendem Toluol, die mit Äthylmercaptan und Thioglykolsäure-äthylester in siedendem *p*-Xylol statt. Sie sind bei Thioglykolsäure-äthylester und Thiophenol im allgemeinen nach 6–8, bei tert.-Butyl- und Äthylmercaptan meist nach 10–15 Stdn. beendet. Lösungsmittel und überschüss. Mercaptan werden bei ca. 50° i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird in wenig warmem Benzol aufgenommen und die Lösung von Zersetzungsprodukten abfiltriert (G4-Fritte). Wenn nicht besonders vermerkt, wird die Benzollösung mit dem 5–10fachen Vol. Petroläther versetzt und einige Tage bei –15° aufbewahrt. Die Substanzen kristallisieren meist in schwarzen, glänzenden Blättchen und werden aus Benzol/Petroläther (1 : 10) umkristallisiert. Spezielle Abweichungen von dieser Darstellungs- und Reinigungsmethode werden bei den jeweiligen Substanzen beschrieben.

1. *Di-μ-phenylmercapto-bis(triphenylphosphin-nitrosyl-kobalt)*, schwarze, glänzende Kristalle, gut löslich in Toluol, Benzol und Tetrahydrofuran, mäßig in Tetrachlorkohlenstoff und Aceton und wenig löslich in Petroläther, Cyclohexan und Alkoholen. Schmp. oberhalb 168° (Zers.).

[Co(NO)P(C₆H₅)₃(SC₆H₅)₂ (920.8) Ber. Co 12.82 N 3.04 P 6.73 S 6.96 C 62.60 H 4.38
Gef. Co 12.63 N 2.93 P 6.50 S 7.15 C 62.93 H 4.57
Mol.-Gew. 907 kryoskop. in Benzol

Die *magnetischen Messungen*⁸⁾ wurden nach der früher⁹⁾ beschriebenen Methode durchgeführt.

T[°K]	$\chi_g \cdot 10^6 [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6 [\text{cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}]$
294	0.42 ± 20 %	–383
195	0.34 ± 20 %	–314
77	0.30 ± 20 %	–274

Untersuchungen zum Reaktionsverlauf: 319 mg (0.783 mMol) *Co(NO)(CO)₂P(C₆H₅)₃*, 2.07 g (18.3 mMol) *Thiophenol* und 5 ccm Toluol werden in einem Einschlußrohr i. Hochvak. 6 Tage auf ca. 60° erhitzt. Die gebildeten *Gase* werden nach dem Töppler-Prinzip abgepumpt und mittels eines Gaschromatographen Modell 116 (PERKIN-ELMER) untersucht; als Trägergas diente Argon, als Trennkolonnen eine 2-m-Säule mit dem Füllmaterial J (Firma PERKIN-

⁸⁾ R. KRAMOLOWSKY, Dissertat. Techn. Hochschule München 1962.
⁹⁾ W. HIEBER und J. G. FLOSS, Z. anorg. allg. Chem. 291, 314 [1957].

ELMER), die Temperatur betrug 102°, der Druckabfall 0.5 kg/cm². Die Gasvolumina sind auf Normalbedingungen reduziert; die Umrechnungsfaktoren wurden durch Testanalyse ermittelt.

Gef. Gasvol. 47.22 ccm, hiervon 10.41 ccm H₂, 34.54 ccm CO, 2.27 ccm N₂, entspr. 0.594, 1.969, 0.127 mMol Gas/mg-Atom Co.

Die Bildung des *Disubstitutionsproduktes* gemäß (2) kann *IR-spektroskopisch* nachgewiesen werden. Zu diesem Zweck unterbricht man die Reaktion nach ca. 2 Stdn. und untersucht den von Lösungsmittel und Mercaptan befreiten Reaktionsrückstand; in festem KBr können dabei folgende NO⁺- und CO-Absorptionen beobachtet werden: ν_{N-O} [cm⁻¹]: 1752; 1709; 1714 und 1685. — ν_{C-O} [cm⁻¹]: 2035, 1977 und 1943. Sie lassen sich auf Grund unserer früheren^{1,3)} Untersuchungen folgendermaßen zuordnen: Co(NO)(CO)₂P(C₆H₅)₃ (Ausgangsmaterial): 1752; 2035, 1977. — Co(NO)(CO)(P(C₆H₅)₃)₂: 1709; 1943. — [Co(NO)P(C₆H₅)₃(SC₆H₅)₂]: 1714, 1685.

Das nach (2) gebildete *Kobaltnitrosylcarbonyl* entweicht bei der oben angegebenen Reaktionstemperatur meist in den Gasraum des Reaktionsgefäßes, wo es sich sofort mit dem bei dieser Temperatur ebenfalls dampfförmigen Thiophenol umsetzt. Das gebildete *Kobaltmercaptid* überzieht dabei als roter Film die Wandungen des Reaktionsgefäßes. Seine Bildung aus Kobaltnitrosylcarbonyl konnte auch im Blindversuch nachgewiesen werden.

Es ist mit einem aus Co²⁺ und Thiophenol hergestelltem Kobaltmercaptid identisch. Bei der Umsetzung von Kobaltnitrosylcarbonyl mit Thiophenol konnte weiterhin die Bildung von *Diphenyldisulfid* beobachtet werden, das mittels Benzols von unlöslichem Kobaltmercaptid abgetrennt und gereinigt wurde (Schmp. 61°, gef. 59°).

Reaktionsverlauf (3) konnte ebenfalls durch Blindversuch sichergestellt werden. Die Darstellung aus dem Disubstitutionsprodukt erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie beim Monosubstitutionsprodukt beschrieben. Die Reaktion ist aber erst nach ca. 15 Stdn. beendet. Der Anteil an Zersetzungsprodukten ist wegen des Ausbleibens von (2) gering.

2. *Di-μ-phenylmercapto-bis(triphenylphosphit-nitrosyl-kobalt)*, schwarze Kristalle, die sich in Alkoholen langsam zersetzen, aber sonst in organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Schmp. oberhalb 131° (Zers.).

[Co(NO)P(OC₆H₅)₃(SC₆H₅)₂] (1016.8) Ber. Co 11.58 N 2.75 C 56.70 H 3.96
Gef. Co 11.43 N 2.63 C 56.81 H 3.92

3. *Di-μ-phenylmercapto-bis(tricyclohexylphosphin-nitrosyl-kobalt)*, schwarze Kristalle, gut löslich in Benzol und Toluol, weniger in Methanol und Petroläther. Schmp. oberhalb 160° (Zers.).

[Co(NO)P(c-C₆H₁₁)₃(SC₆H₅)₂] (957.1) Ber. Co 12.33 N 2.92 C 60.25 H 8.00
Gef. Co 12.07 N 2.99 C 60.20 H 8.31

4. *Di-μ-phenylmercapto-bis(triphenylarsin-nitrosyl-kobalt)* wird aus der filtrierten Reaktionslösung mit Methanol als flockiger, rotbrauner Niederschlag gefällt und aus Tetrahydrofuran/Petroläther umkristallisiert. Die schwarzbraune Substanz löst sich gut in Petroläther und Cyclohexan. In CCl₄ tritt Zers. unter Bildung von [Co(NO)₂SC₆H₅]₂ ein. Schmp. 137 bis 140° (Zers.).

[Co(NO)As(C₆H₅)₃(SC₆H₅)₂] (1008.7) Ber. Co 11.69 N 2.77 C 57.18 H 3.99
Gef. Co 11.40 N 2.62 C 57.70 H 4.00

5. *Di-μ-äthylmercapto-bis(triphenylphosphin-nitrosyl-kobalt)* kristallisiert in tiefschwarzen, hexagonalen Prismen, die bei 142° (Zers.) sintern und oberhalb 180° teilweise schmelzen. Die

Substanz ist gut löslich in Benzol, Toluol, Tetrahydrofuran und halogenierten Kohlenwasserstoffen, weniger in Äther, Aceton, Cyclohexan und Alkoholen und ist kaum löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. In Schwefelkohlenstoff tritt allmählich Zers. ein.

$[\text{Co}(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{SC}_2\text{H}_5)_2]$ (824.8) Ber. Co 14.32 N 3.40 C 58.20 H 4.88
Gef. Co 14.01 N 3.33 C 58.10 H 5.22

6. *Di- μ -äthylmercapto-bis(tricyclohexylphosphin-nitrosyl-kobalt)* wird aus der filtrierten Benzollösung mit Methanol gefällt. Das flockige Rohprodukt wird, wie oben beschrieben, aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Schwarze, hexagonal-prismatische Säulen, die in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Methanol, gut löslich sind. Schmp. oberhalb 137° (Zers.).

$[\text{Co}(\text{NO})\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3(\text{SC}_2\text{H}_5)_2]$ (861.0) Ber. Co 13.72 N 3.25 C 55.70 H 8.90
Gef. Co 13.48 N 2.85 C 55.09 H 8.82

7. *Di- μ -äthylmercapto-bis(triphenylarsin-nitrosyl-kobalt)* wird aus Benzol-Lösung in der Kälte mit Äther gefällt und aus Benzol/Äther umkristallisiert. Dunkelbraune Kristalle, in Toluol und Benzol gut, in Äther und Alkoholen kaum löslich. In CCl_4 zersetzt sich die Substanz unter Bildung von $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{SC}_2\text{H}_5]_2$. Oberhalb 110° Sintern unter Zers.

$[\text{Co}(\text{NO})\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{SC}_2\text{H}_5)_2]$ (912.6) Ber. Co 12.93 N 3.08 C 53.05 H 4.42
Gef. Co 12.60 N 2.76 C 53.18 H 4.30

8. *Di- μ -tert.-butylmercapto-bis(triphenylphosphin-nitrosyl-kobalt)*, glänzende, schwarze Kristalle, die oberhalb 145° (Zers.) langsam schmelzen und in Benzol und Toluol gut, in Petroläther weniger löslich sind.

$[\text{Co}(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{SC}(\text{CH}_3)_3)_2]$ (880.8) Ber. Co 13.38 Gef. Co 13.20

9. *Di- μ -tert.-butylmercapto-bis(triphenylarsin-nitrosyl-kobalt)* entsteht primär neben viel Zersetzungsprodukten und läßt sich im Reaktionsrückstand, aus dem es auch mit Benzol extrahiert werden kann, IR-spektroskopisch nachweisen. Es zerfällt unter ständiger Entbindung von Triphenylarsin.

10. *Di- μ -carbäthoxymethylmercapto-bis(triphenylphosphin-nitrosyl-kobalt)*: Nach dem Abdestillieren überschüss. Esters und *p*-Xylols i. Vak. wird der Rückstand durch Extraktion mit Äther von Disulfid und Disubstitutionsprodukt befreit. Anschließend wird die Substanz aus dem Rückstand mit kaltem Benzol herausgelöst und mit Petroläther in der Kälte gefällt. Schwarze, verfilzte Nadelchen, die oberhalb 130° (Zers.) schmelzen und in Benzol gut, in Alkoholen und Aceton mäßig und in CCl_4 , Petroläther, Cyclohexan und Tetrahydrofuran kaum löslich sind.

$[\text{Co}(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ (940.8) Ber. Co 12.53 N 2.98 C 56.20 H 4.72
Gef. Co 12.37 N 2.83 C 56.88 H 5.25

Bestimmung des Dipolmoments

(nach Messungen von R. KRAMOLOWSKY)

Das Dipolmoment wurde aus Messungen von Dielektrizitätskonstante ϵ , Dichte ρ und Brechungsindex n_D verd. Benzollösungen bei 25° bestimmt. Bezüglich der Versuchsanordnung und der Auswertung der Meßergebnisse wird auf frühere Arbeiten verwiesen¹⁰⁾.

¹⁰⁾ W. BECK, W. HIEBER und H. TENGLER, Chem. Ber. 94, 862 [1961].

Tab. 4. Meßergebnisse

w_2	$\Delta\epsilon_{12}$	$\Delta\rho_{12}$	$\Delta D n_{12}^2$
1. $[\text{Co}(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{SC}_6\text{H}_5)]_2$			
0.00412	0.0135 ₈	0.0014 ₆	—
0.00921	0.0311	0.0033 ₆	0.0060
0.00567	0.0197 ₆	0.0019 ₈	0.0030
0.00744	0.0257 ₄	0.0025 ₈	0.0048
0.00921	0.0312	0.0032 ₆	0.0060

$$\alpha_{\epsilon} = 3.41 \pm 0.05; \alpha_{nD} = 0.62 \pm 0.04; \beta = 0.352 \pm 0.015;$$

$$P_{2\infty} = 778.4 \pm 15 \text{ cm}^3; \text{DPE} = 293.7 \pm 11.3 \text{ cm}^3;$$

$$\mu_D = 4.87 \pm 0.10 \text{ D}; \mu_{15\%} = 4.64 \pm 0.10 \text{ D}.$$

2. $[\text{Co}(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{SC}_2\text{H}_5)]_2$

0.00466	0.0094 ₄	—	0.0021
0.00364	0.0084 ₆	—	0.0021
0.00308	0.0078 ₁	0.0013 ₂	0.0021
0.00492	0.0113 ₂	0.0017 ₈	0.0030

$$\alpha_{\epsilon} = 2.33 \pm 0.05; \alpha_{nD} = 0.60 \pm 0.05; \beta = 0.388 \pm 0.02;$$

$$P_{2\infty} = 517.9 \pm 13.5 \text{ cm}^3; \text{DPE} = 248.5 \pm 13.5 \text{ cm}^3;$$

$$\mu_D = 3.63 \pm 0.17 \text{ D}; \mu_{15\%} = 3.37 \pm 0.17 \text{ D}.$$

3. $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{SC}_6\text{H}_5]_2$

0.00272	0.0027 ₉	0.0012 ₆	0.0010 ₅
0.00437	0.0047 ₅	0.0022	0.0021
0.00697	0.0075 ₅	0.0025 ₄	0.0034 ₅
0.00765	0.0075 ₅	0.0036 ₄	0.0043 ₅
0.00958	0.0091 ₁	0.0042 ₄	0.0051

$$\alpha_{\epsilon} = 0.985 \pm 0.04; \alpha_{nD} = 0.52 \pm 0.02; \beta = 0.462 \pm 0.01;$$

$$P_{2\infty} = 158.1 \pm 5.0 \text{ cm}^3; \text{DPE} = 117.6 \pm 3.6 \text{ cm}^3;$$

$$\mu_D = 1.40 \pm 0.1 \text{ D}; \mu_{34\%} = 0 \text{ D}.$$