

EGON KLUMPP¹⁾, LÁSZLÓ MARKÓ und GYÖRGY BORSchwefelhaltige Metallcarbonyle, V²⁾Reaktionen von Kobaltcarbonyl mit Schwefelwasserstoff,
Mercaptanen und Disulfiden

Aus dem Ungarischen Erdöl- und Erdgas-Forschungsinstitut

„M. Á. F. K. I.“ Veszprém, Ungarn

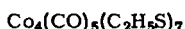
(Eingegangen am 23. September 1963)

Mercaptane und Disulfide reagieren in Hexan bei Raumtemperatur mit Dikobaltoctacarbonyl unter Bildung mehrerer schwefelhaltiger Kobaltcarbonyl-derivate, von denen sich $\text{Co}_4(\text{CO})_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_7$, $\text{Co}_4(\text{CO})_7(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_3$ und $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\text{S})(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ kristallin isolieren lassen. Als Nebenprodukte entstehen durch Entschwefelung der organischen Komponenten die schon bekannten Komplexe $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ und $[\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{S}]_n$. Schwefelwasserstoff reagiert mit Dikobaltoctacarbonyl zu $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ und $[\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{S}]_n$. Die Versuchsergebnisse machen den hemmenden Einfluß der Mercaptane bei der Oxosynthese verständlich.

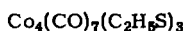
In Fortsetzung unserer Arbeiten über die Einwirkung von Schwefel und Schwefelverbindungen auf Kobaltcarbonyle^{2,3)} untersuchten wir die Reaktionen einiger Mercaptane und Disulfide mit Dikobaltoctacarbonyl. Ziel dieser Versuche war ein Beitrag zur Klärung des Einflusses von Mercaptanen und Disulfiden auf die Oxosynthese, nachdem V. MACHO⁴⁾ die Hemmwirkung des Äthylmercaptans auf die Hydroformylierung nachgewiesen hatte. Entsprechend dieser Zielsetzung wurden die Reaktionen in einem gesättigten Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel durchgeführt.

Darstellung und Eigenschaften der Komplexe $\text{Co}_4(\text{CO})_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_7$ (I) und $\text{Co}_4(\text{CO})_7(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_3$ (II)

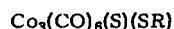
Läßt man überschüssiges Äthylmercaptan auf in Hexan gelöstes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei Raumtemperatur einige Stunden einwirken, so entsteht unter Gasentwicklung überwiegend $\text{Co}_4(\text{CO})_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_7$ (I). Außerdem enthält das Reaktionsprodukt $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{S}]_n$, $\text{Co}_4(\text{CO})_7(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_3$ (II) und $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\text{S})(\text{SC}_2\text{H}_5)$ (IIIa). Von diesen Beimengungen läßt sich das Hauptprodukt I durch Chromatographie



I



II

IIIa: R = C_2H_5 IIIb: R = $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

1) Teil der Dissertat. E. KLUMPP, Univ. für Chemische Industrie, Veszprém [1963].

2) IV. Mitteil.: L. MARKÓ, G. BOR und E. KLUMPP, *Angew. Chem.* **75**, 248 [1963].

3) a) L. MARKÓ, G. BOR und G. ALMÁSY, *Chem. Ber.* **94**, 847 [1961];

b) L. MARKÓ, G. BOR und E. KLUMPP, *Chem. and Ind.* **1961**, 1491;

c) L. MARKÓ, G. BOR, E. KLUMPP, B. MARKÓ und G. ALMÁSY, *Chem. Ber.* **96**, 955 [1963].

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

abtrennen, wobei aber die Unterscheidung der einzelnen, sehr ähnlich dunkelbraunen und zum Teil sich überschneidenden Zonen nur durch laufende IR-spektroskopische Kontrolle der einzelnen Fraktionen möglich ist. Auf diese Weise erhält man chromatographisch und IR-spektroskopisch reines I in schwarzen, glänzenden Kristallen. Ähnlich gestaltet sich das Verfahren zur Darstellung von II, nur verwendet man in diesem Falle keinen Überschuß an Äthylmercaptan, sondern insgesamt ein Mol C_2H_5SH pro Mol $Co_2(CO)_8$. Am vorteilhaftesten hat sich die anteilweise Zugabe von je 0.2 Mol C_2H_5SH pro Mol $Co_2(CO)_8$ erwiesen, da auf diese Weise jeder lokale Überschuß an Mercaptan und die damit verbundene vorwiegende Bildung von I vermieden wird.

Die Verbindungen I und II entstehen auch aus $Co_2(CO)_8$ und Diäthyldisulfid sowie aus $Co_4(CO)_{12}$ und Äthylmercaptan bei Raumtemperatur in Hexan. Auch in diesen Fällen ist die Bildung von I durch überschüssiges Disulfid bzw. Mercaptan begünstigt, während $Co_4(CO)_{12}$ — wie erwartet — im Vergleich zu $Co_2(CO)_8$ viel träger reagiert, so daß seine vollständige Umsetzung mehrere Tage in Anspruch nimmt. Zwischen Mercaptan und Disulfid stellten wir keinen nennenswerten Unterschied in der Reaktionsfähigkeit fest.

Weiterhin bildet sich I, wenn — analog den Versuchen von H. REIHLEN, A. VON FRIEDOLSHEIM und W. OSWALD mit Eisensalzen⁵⁾ — Kohlenoxid bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck auf ein Gemisch aus Äthylmercaptan und Co^{II} -Salz in wäßrig-alkalischem System einwirkt.

Die wichtigsten Eigenschaften der Komplexe I und II sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1. Eigenschaften der Mercapto-kobaltcarbonyle

Verbindung	I	II	III a	III b
Aussehen	dunkelbraune bis schwarze Kristalle	schwarze, feine Kristalle	dunkelbraunes Öl	schwarze, glänz. Kristalle
Löslichkeit	alle Komplexe sind in Kohlenwasserstoffen mit dunkelbrauner Farbe löslich, in Wasser unlöslich			
Oxydationsempfindlichkeit	mäßig empfindlich	mäßig empfindlich	sehr empfindlich	sehr empfindlich
Schmp. °C	88	schmilzt nicht	nicht bestimmt	87
Zers.-Temperatur °C	140—150	145—148	nicht bestimmt	nicht bestimmt

II ist als Zwischenverbindung bei der Bildung von I aus $Co_2(CO)_8$ oder $Co_4(CO)_{12}$ aufzufassen. Dies wird nicht nur durch die Zusammensetzung der zwei Komplexe und ihre Darstellungsweise, sondern auch dadurch bewiesen, daß II in Hexan mit Äthylmercaptan vollständig in I übergeht.

Aufschlußreiche Ergebnisse wurden durch die Untersuchung der thermischen Zersetzung der zwei Komplexe erzielt. Wie differentialthermoanalytische und differentialthermogravimetrische Messungen ergaben, ist die Zersetzung beider Verbindungen schon unter 200° beendet. Der feste Rückstand besteht überwiegend aus CoS , während unter den gasförmigen Produkten neben Kohlenoxid, Äthylen und Äthan im Falle

⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 465, 95 [1928].

von I hauptsächlich Diäthylsulfid gaschromatographisch nachweisbar ist. Vorversuche deuten darauf hin, daß diese Zersetzung auch durch Anwendung eines hohen Kohlenoxiddruckes nicht verhindert werden kann. Somit läßt sich also auch unter den Bedingungen der Oxosynthese in Gegenwart von Mercaptanen die Bildung von CoS nicht vermeiden. Da sich andererseits Kobaltsulfid unter den Bedingungen der Oxosynthese nicht in Kobaltcarbonyl umwandelt^{3b,c)} und daher als Katalysator für die Oxosynthese unwirksam ist⁶⁾, wird die hemmende Wirkung des Äthylmercaptans bei der Oxosynthese⁴⁾ verständlich.

Auf die Reaktionen organischer Schwefelverbindungen unter den Bedingungen der Oxosynthese soll in einer späteren Mitteilung ausführlicher eingegangen werden.

Darstellung und Eigenschaften der Komplexe vom Typ $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\text{S})(\text{SR})$ (III)

Vorhergehend wurde schon erwähnt, daß bei der Herstellung von I und II stets Komplex IIIa als Nebenprodukt gebildet wird und bei der Chromatographie des Reaktionsproduktes abtrennbar ist. Bei Versuchen, den Komplex kristallin zu isolieren, wurde festgestellt, daß es sich um eine bei Raumtemperatur flüssige, zersetzliche und sehr luftempfindliche Verbindung handelt. Der Komplex ließ sich nicht in einer für die Analyse geeigneten Form erhalten.

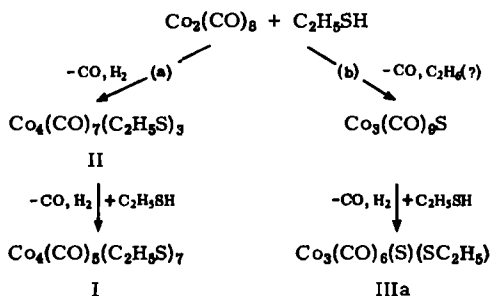
Es wurden daher Versuche mit Mercaptanen höheren Mol.-Gewichtes durchgeführt, um auf diese Weise zu kristallinen, stabilen Derivaten vom Typ III zu gelangen. Überraschenderweise bildet sich aus Benzylmercaptan und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Hexan ausschließlich ein Komplex vom Typ III, der beim Abkühlen der Reaktionslösung auskristallisiert. Die glänzend schwarzen, luftempfindlichen Kristalle wiesen die Zusammensetzung $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{Co}_3\text{O}_6\text{S}_2$ auf und sind daher als $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\text{S})(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ (IIIb) aufzufassen. Die große Ähnlichkeit der Infrarotspektren der Komplexe IIIb und IIIa im C—O-Valenzschwingungsbereich berechtigt zu der Annahme, daß es sich beim Komplex IIIa um die analoge Äthylverbindung $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\text{S})(\text{SC}_2\text{H}_5)$ handelt.

Die Zusammensetzung der Komplexe IIIa und IIIb deutet auf nahe Verwandtschaft mit dem früher beschriebenen $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ ^{3b,c)} hin. Der ähnliche Bau der drei Komplexe kommt auch in ihren Infrarotspektren zum Ausdruck. Einen experimentellen Beweis für die angenommene Strukturverwandtschaft liefert die vollständige Umsetzung von $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ in Hexan mit Äthylmercaptan bzw. Diäthylsulfid zu IIIa, mit Benzylmercaptan zu IIIb.

Weiterhin zeigten Versuche, bei denen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Hexan teilweise mit Benzylmercaptan versetzt wurde, daß primär $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ entsteht, das dann mit weiterem Benzylmercaptan in IIIb übergeht.

Nach den obigen Ausführungen sind also im System $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Mercaptane}$ zwei Typen von Reaktionen möglich. Einerseits kann Mercaptan koordinativ gebundenes Kohlenoxid teilweise verdrängen; dieser Reaktionsweg führt über Komplex II zu Komplex I. Andererseits kann $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ entschwefelnd auf die organische Komponente einwirken, wobei die Schwefel-Kohlenstoff-Bindung gespalten und $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ gebildet wird. Letzteres reagiert dann mit weiterem Mercaptan zu Komplexen des Typs III. Im Falle des Äthylmercaptans ergibt sich folgendes Schema:

⁶⁾ G. NATTA, Chim. Ind. (Milano) 33, 272 [1951].



Das Verhältnis des Reaktionsweges (a) zu (b) hängt in hohem Maße von der Art des verwendeten Mercaptans ab. Einfache aliphatische Mercaptane wie Äthylmercaptan und n-Propylmercaptan reagieren hauptsächlich unter CO-Substitution (a), während Benzylmercaptan und Allylmercaptan ausschließlich entschwefelnd (b) wirken. Offenbar ist bei letzteren die Spaltung der C—S-Bindung durch die Bildung resonanzstabilisierter Benzyl- bzw. Allylradikale erleichtert. Die weitere Umsetzung dieser Radikale wurde nur im Falle des Benzylmercaptans untersucht. Es bildet sich dabei Toluol nach folgendem Schema:



Die von W. HIEBER und P. SPACU⁷⁾ beschriebene Bildung von Verbindungen des Typs $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{RS}]_2$ wurde unter den angewandten Bedingungen nicht beobachtet. Die Umsetzung von Äthylmercaptan mit Dikobaltoctacarbonyl ohne Lösungsmittel bei 0° lieferte zwar ein kristallines Produkt, doch erwies sich dieses nach dem IR-Spektrum seiner Hexanlösung als Gemisch aus I, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und bisher nicht identifizierten Komplexen.

Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Schwefelwasserstoff

Leitet man in eine Hexanlösung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei Raumtemperatur Schwefelwasserstoff, so bilden sich rasch die auch aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Schwefel erhältlichen Komplexe $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ und $[\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{S}]_n$. Letzterer fällt infolge seiner Schwerlöslichkeit größtenteils als feinpulveriger Niederschlag, vermischt mit gleichzeitig gebildetem CoS , an.

In den Abgasen ist Kobaltcarbonylwasserstoff nachweisbar. Die Schwefel-Wasserstoff-Bindung wird also unter Bildung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ gespalten. $\text{HCo}(\text{CO})_4$ zersetzt sich dann unter den Versuchsbedingungen spontan in Wasserstoff und Dikobaltoctacarbonyl, das erneut mit Schwefelwasserstoff reagieren kann.

Analog verläuft die Spaltung der S—H-Bindung im Reaktionssystem $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$. In einem Versuch, bei dem durch das Reaktionsgemisch aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ Stickstoff geleitet und das Abgas durch eine Kühlfalle geführt wurde, ließ sich in dem erhaltenen Kondensat $\text{HCo}(\text{CO})_4$ IR-spektroskopisch nachweisen.

⁷⁾ Z. anorg. allg. Chem. 233, 353 [1937].

Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Die Wellenzahlen der C—O-Valenzschwingungsbanden sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die große Zahl der CO-Banden in den Spektren der Verbindungen I und II deutet auf eine sehr niedrige Symmetrie hin. Im Molekül von I muß eine CO-Gruppe, in II müssen drei CO-Gruppen Brückenstellung besitzen. Der letztere Fall ist besonders

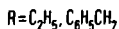
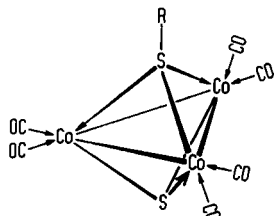
Tab. 2. C—O-Valenzschwingungsfrequenzen (cm^{-1}) und relative Bandenintensitäten der Mercapto-kobaltcarbonyl-Verbindungen, gemessen in Hexan ($\pm 1/\text{cm}$)

I		II		IIIa		IIIb	
ν_{CO}	relative Intensität	ν_{CO}	relative Intensität	ν_{CO}	relative Intensität	ν_{CO}	relative Intensität
2029	1.2	2063	0.2	2087	1.4	2087	1.6
2016	10.0	2052	0.7	2045	10.0	2046	10.0
2004	8.4	2032	3.1	2026	4.0	2026	4.0
1979	0.1	2025	10.0	2000	0.2	2000	0.2
1964	0.2	2016	3.1	—	—	—	—
—	—	2009 sh	0.8	—	—	—	—
1820	2.0	—	—	—	—	—	—
—	—	1882	1.6	—	—	—	—
—	—	1835	2.2	—	—	—	—
—	—	1815	0.8	—	—	—	—

interessant, da unseres Wissens bisher bei keinem Metallcarbonylderivat drei Banden in dem für Brücken-CO-Gruppen charakteristischen Gebiet von 1800–1900/ cm beobachtet wurden. Die Struktur der Verbindung II sollte wahrscheinlich jener von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ verwandt sein. Die Substitution von fünf CO-Liganden durch drei Mercaptogruppen weist darauf hin, daß diese durch eine kovalente und eine dative Bindung mit je drei Elektronen an der Auffüllung der äußeren hybridisierten Orbitale der Kobaltatome beteiligt sind.

Im Falle der Verbindung I ersetzen sieben Mercaptogruppen sieben CO-Gruppen im $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$. Dieses Verhältnis deutet auf komplizierte Bindungsformen hin. Die niedrigeren Frequenzwerte im Spektrum von I beweisen, daß mehr rein dative Bindungen vorliegen, da die dadurch hervorgerufene höhere negative Aufladung der Metallatome durch das erhöhte Gewicht der Doppelbindungs-Grenzform $\text{M}=\text{C}=\text{O}$ (d. h. niedrigere CO-Frequenzen) in Erscheinung tritt.

Das einfache Spektrum des Verbindungstyps III zeigt, daß diese Komplexe verhältnismäßig symmetrisch, ohne CO-Brücken, gebaut sind. Ihre Bildung aus $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$



legt nebenstehende Struktur nahe, wobei die angegebene Verteilung der dativen und kovalenten Bindungen nur eine der drei möglichen Grenzformen darstellt. Diese Struktur gehört zur Punktgruppe C_{3v} . Wenn man eine d^2sp^3 -Hybridisierung der äußeren Orbitale der Kobaltatome annimmt, liegen die CO-Gruppen in der Co_3 -Ebene. Nach den Auswahlregeln verlangt diese Konfiguration eine A_1 , eine A_2 (inaktiv) und zwei E C—O-Valenzschwingungen, d. h. drei Absorptionsbanden im C—O-Valenzschwingungsbereich. Dies steht in Einklang mit dem beobachteten Spektrum, da die Bande bei 2000/ cm

steht in Einklang mit dem beobachteten Spektrum, da die Bande bei 2000/ cm

wegen ihrer geringen Intensität als eine ^{13}C -O-Isotopenbande zu betrachten ist. Die Erniedrigung der $\nu_1\text{CO}(\text{A}_1)$ -Frequenz von dem „neutralen“ Wert $2104/\text{cm}^{3\text{c},8)}$ auf $2087/\text{cm}$ zeigt den Einfluß der dativen Bindungen.

Die Verfasser sind Herrn Prof. Dr. M. FREUND, dem Direktor des Institutes, für seine Unterstützung, und Frau Dipl.-Chem. T. PFEIFFER im Forschungsinstitut für die chemische Schwerindustrie „N. E. V. I. K. I.“, Veszprém, für die Durchführung der differentialthermoanalytischen und differentialthermogravimetrischen Messungen zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Versuche wurden durchweg mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Mercaptanen durchgeführt. Die analogen Umsetzungen mit $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ einerseits, sowie Disulfiden andererseits, wurden allgemein nur mit geringen Materialmengen unter IR-spektroskopischer Kontrolle vorgenommen. Da das Infrarotspektrum in keinem der untersuchten Fälle auf die Anwesenheit anderer, aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Mercaptanen nicht erhaltener Komplexe hinwies, wurde von der Abtrennung und Reindarstellung von I und II in diesen Fällen abgesehen.

$\text{Co}_4(\text{CO})_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_7$ (I) aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$: Ein 1-*I*-Zweihalskolben wird evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. Man bringt im N_2 -Gegenstrom 20.0 g (59 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 400 ccm Hexan sowie 18.2 g (294 mMol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ ein und schüttelt die Lösung bei 30° so lange (etwa 8 Stdn.), bis sich im Reaktionsgemisch kein $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mehr IR-spektroskopisch nachweisen läßt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in 60 ccm Hexan gelöst, filtriert, das Filtrat auf eine Silicagel-Säule gegeben und zuerst mit Hexan, dann mit 5% Benzol enthaltendem Hexan eluiert. Alle Fraktionen werden IR-spektroskopisch im C—O-Valenzschwingungsbereich kontrolliert. Die $\text{Co}_4(\text{CO})_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_7$ -haltigen Fraktionen werden gesammelt, i. Vak. bei 0° eingedampft, mit 60 ccm Hexan aufgenommen, filtriert und das Filtrat auf -15° gekühlt. Ausb. 5.9 g I, schwarzglänzende, würfelförmige Kristalle (25% d. Th., bez. auf eingesetztes Kobalt).

$\text{Co}_4(\text{CO})_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_7$ (803.5)	Ber.	Co 29.34	C 28.38	H 4.39	S 27.94
	Gef.	Co 29.53	C 28.11	H 4.29	S 27.79
		30.15	28.21	4.43	27.84
					28.27
					28.38

Die Kryoskop. Mol.-Gewichtsbestimmung in Benzol ergab in Folge der nicht sehr guten Löslichkeit, des hohen Mol.-Gewichtes und der Zersetzlichkeit der Verbindung streuende, nicht reproduzierbare Werte. Dasselbe gilt für die Verbindungen II und III b.

Bildung von I aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Diäthylsulfid: Man löst in einem Schlenk-Rohr 1.0 g (2.9 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 0.89 g (7.3 mMol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot\text{SC}_2\text{H}_5$ in 20 ccm Hexan und schüttelt bei Raumtemperatur 5–6 Stdn., bis zum Ende der Gasentwicklung. Im Reaktionsprodukt läßt sich IR-spektroskopisch nur I nachweisen.

$\text{Co}_4(\text{CO})_7(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_3$ (II) aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$: In einem mit Stickstoff ausgespülten 500-ccm-Zweihalskolben werden 10.0 g (29 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 200 ccm Hexan/0.36 g (5.8 mMol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ gelöst und 2 Stdn. lang geschüttelt. Man fügt erneut 0.36 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ zu und schüttelt wieder 2 Stdn. lang. Dies wird noch 3 mal wiederholt, wobei man nach Zugeben des letzten Anteils $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ 4 Stdn. ausreagieren läßt. Insgesamt werden also 1.80 g (29 mMol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ verbraucht. Die Lösung, die jetzt frei von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ist (Kontrolle durch IR-Spektrum), wird filtriert und das Filtrat auf eine Silicagel-Säule aufgebracht. Hexan eluiert zu-

⁸⁾ G. Bor, Spectrochim. Acta [London] 19, 1209 [1963].

nächst die Nebenprodukte $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ als 1. und $[\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{S}]_n$ als 2. Fraktion. Bei weiterem Eluieren mit 20% Benzol enthaltendem Hexan erhält man eine Lösung, die $\text{Co}_4(\text{CO})_7(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_3$ enthält. Das Eluat wird i. Vak. zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 30 ccm Hexan aufgenommen, filtriert und das Filtrat auf -15° gekühlt. 1.72 g *II*, glänzende, schwarze, sehr feine Kristalle (19% d. Th., bez. auf eingesetztes Kobalt).

$\text{Co}_4(\text{CO})_7(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_3$ (615.1)	Ber. Co 38.33	C 25.36	H 2.46	S 15.64
	Gef. Co 38.15	C 25.10	H 2.50	S 16.26
		37.95	25.18	2.45 16.42

Bildung von II aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Diäthylsulfid: Man löst in einem Schlenk-Rohr 2.0 g (5.8 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 0.25 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{S} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$ in 40 ccm Hexan und schüttelt bei Raumtemperatur 2 Stdn. Dann gibt man weitere 0.11 g (insgesamt also 0.36 g = 2.9 mMol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{S} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$ hinzu und schüttelt nochmals 2 Stdn. In der Lösung ist IR-spektroskopisch *II* als Hauptprodukt neben geringen Mengen *I* und *IIIa* nachweisbar.

Bildung von I und II aus $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$: In einem Schlenk-Rohr werden 1.82 g (3.2 mMol) $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und 1.38 g (22.4 mMol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ in 50 ccm Hexan bei 30° 32 Stdn. geschüttelt. Im Reaktionsprodukt ist IR-spektroskopisch *I* und *II* neben nicht umgesetztem $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ nachweisbar.

Umwandlung von II in I: In einem Schlenk-Rohr werden 0.50 g *II* in 10 ccm Hexan mit 3 ccm $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ versetzt. Nach 24stdg. Reaktion bei Raumtemperatur läßt sich in der Lösung nur *I* IR-spektroskopisch nachweisen.

Reaktion von Äthylmercaptan mit Dikobaltoctacarbonyl bei 0° (ohne Lösungsmittel): Nach der Vorschrift von W. HIEBER und P. SPACU⁷⁾ ließ man 1.0 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit 3 ccm Äthylmercaptan bei 0° 24 Stdn. reagieren; der Niederschlag wurde abgesaugt, mit 5 ccm Hexan bei 0° gewaschen und bei 5 Torr getrocknet. Die grobkristalline, glänzende, schwarzbraune Substanz wog 0.17 g.

Gef. Co 32.60	C 26.67	H 2.94	S 18.83
---------------	---------	--------	---------

Das Infrarotspektrum einer unter sorgfältigem Luftausschluß bei 0° hergestellten Hexanlösung zeigte neben den Banden von *I* und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ Absorptionen bei 2079, 2055, 2022 und 1998 sowie 1844, 1823 und 1804/cm in dem für endständige bzw. brückenständige CO-Gruppen charakteristischen Bereich. Diese Banden, die auf die Anwesenheit von noch mindestens zwei bisher nicht identifizierten Verbindungen schließen lassen, zeigten infolge starker Oxydationsempfindlichkeit der unbekanntenen Komplexe schon bei geringem Luftzutritt starke Intensitätsverminderung ohne Intensitätszunahme der Absorptionen von *I* und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

*$\text{Co}_3(\text{CO})_6(\text{S})(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ (*IIIb*) aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Benzylmercaptan:* In einem Zweihalskolben werden unter Stickstoff 10.0 g (29 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 9.0 g (73 mMol) Benzylmercaptan und 300 ccm Hexan 2 Stdn. lang bei Raumtemperatur geschüttelt. Wenn sich IR-spektroskopisch kein $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mehr nachweisen läßt, wird die Lösung filtriert und das Filtrat auf -15° gekühlt. 1.84 g *IIIb*, glänzende, schwarze Kristalle (19% d. Th., bez. auf eingesetztes Kobalt).

$\text{Co}_3(\text{CO})_6(\text{S})(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ (500.0)	Ber. Co 35.36	C 31.20	H 1.41	S 12.83
	Gef. Co 34.86	C 31.26	H 1.44	S 12.32
		35.34	31.65	1.63 12.64
				13.54

*$\text{Co}_3(\text{CO})_6(\text{S})(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ (*IIIb*) aus $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ und Benzylmercaptan:* In ein Schlenk-Rohr werden unter Stickstoff 500 mg (1.1 mMol) $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$, 135 mg (1.1 mMol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$ und 15 ccm Hexan eingewogen. Nach 3stdg. Schütteln wird filtriert (die unlösliche Substanz ist hauptsächlich $[\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{S}]_n$) und das Filtrat auf -15° gekühlt. Ausb. 185 mg *IIIb*, schwarzglänzende Kristalle (34% d. Th.).

Thermische Zersetzung von $\text{Co}_4(\text{CO})_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_7$ (I): 200.5 mg (0.25 mMol) I werden in N_2 -Atmosphäre auf 300–400° erhitzt. Es bilden sich 43.8 ccm (reduziert) (1.96 mMol) Gas, das überwiegend aus CO besteht; außerdem enthält es 0.9% Äthan, 7.5% Äthylen, 5.0% Diäthylsulfid und 1% Äthylmercaptan neben geringen Mengen nicht identifizierter Verbindungen. Der feste Rückstand enthält 60% Kobalt und 31.3% Schwefel. An den kalten Stellen des Zersetzungsgefäßes kondensieren sich Tropfen von Diäthylsulfid.

Thermische Zersetzung von $\text{Co}_4(\text{CO})_7(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_3$ (II): Bei der Zersetzung von 158.9 mg (0.19 mMol) II bilden sich 57.0 ccm (reduziert) (2.54 mMol) Gas, das nach der gaschromatographischen Analyse überwiegend aus Kohlenoxid besteht; daneben enthält es 0.7% Äthan und 7.5% Äthylen. Der feste Rückstand setzt sich aus 62% Kobalt und 22.7% Schwefel zusammen.

Bildung von $\text{Co}_4(\text{CO})_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_7$ (I) aus Kobaltsalz, Äthylmercaptan und Kohlenoxid: Das Reaktionsgemisch aus 2.63 g (0.01 Mol) $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 24 ccm Wasser, 1.50 g (0.02 Mol) Äthylmercaptan und 1.12 g (0.02 Mol) KOH wird in einem Erlenmeyer-Kolben in CO-Atmosphäre bei Raumtemperatur magnetisch gerührt. Im Laufe der 1. Stde. werden 14 ccm Kohlenoxid absorbiert; im weiteren Verlauf des Versuches nimmt die Absorptionsgeschwindigkeit ab. Nach Absorption von 82 ccm CO wird das Reaktionsprodukt mit Hexan eluiert und die tiefrotbraune Hexanlösung auf gebildete Carbonylkomplexe IR-spektroskopisch untersucht. Das Spektrum zeigt die Anwesenheit von I; andere Carbonylderivate sind nur in äußerst geringer Konzentration zugegen.

Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Schwefelwasserstoff: Durch die Lösung von 1.0 g (3 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 100 ccm Hexan wird 3 Stdn. lang Schwefelwasserstoff geleitet. Schon in den ersten Min. bildet sich ein metallisch glänzender Belag an den Wänden des Kolbens und des Glasrohres, durch das unverbraucher Schwefelwasserstoff das Reaktionsgemisch verläßt. In einer mit festem CO_2 gekühlten Falle sammeln sich aus den Abgasen 2 ccm blaßgelbes Kondensat, das auf Grund des Infrarotspektrums $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ enthält. Aus dem Reaktionsprodukt läßt sich ein schwarzer, feinpulveriger Niederschlag (0.48 g) abfiltrieren. Die Zusammensetzung des Niederschlages (gef. Co 45.6, C 10.1, S 17.8) sowie die Tatsache, daß er in Hexan teilweise löslich ist und daß das IR-Spektrum der Hexanlösung die für $[\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{S}]_n$ charakteristischen Absorptionen aufweist, deuten darauf hin, daß das Produkt aus CoS und ungelöstem $[\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{S}]_n$ besteht. Das tiefbraune Filtrat des Reaktionsproduktes zeigt das IR-Spektrum von $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$.

Bildung von Toluol bei der Reaktion von Benzylmercaptan mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: In einem mit Stickstoff gespülten Kolben werden 10.0 g (29.4 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 1.80 g (14.5 mMol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$ in 70 g gaschromatographisch reinem Isooctan 3 Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt. Wenn danach in einer entnommenen Probe IR-spektroskopisch kein $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mehr nachweisbar ist, setzt man nochmals 1.0 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zu und schüttelt eine weitere Stde.

In der so erhaltenen Lösung lassen sich IR-spektroskopisch wenig nicht umgesetztes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und das gebildete $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$, gaschromatographisch (100°, Träger: Thermolit, flüssige Phase: 20% Marlophen) 1.9% Toluol (1.33 g = 14.5 mMol) nachweisen.