

GERHARD N. SCHRAUZER \*) und JOSEF KOHNLE

## Coenzym B<sub>12</sub>-Modelle<sup>1,2)</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 20. April 1964)

Die Komplexe vom Typ  $\text{CoX}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{B}$  (mit X z. B. = Halogen, D = Dimethylglyoxim-Dianion und B = Base) setzen sich mit Grignard-Verbindungen ähnlich wie Cyano- oder Hydroxocorrinoide unter Bildung von coenzym B<sub>12</sub>-artigen Kobaltorganyle der Zusammensetzung  $\text{CoR}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{B}$  um. Bei der Reaktion mit Alkalimetallen bilden sich Salze vom Typ  $\text{M}^{\oplus}[\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{B}]^{\ominus}$ , die mit Alkyl- und Arylhalogeniden die Verbindungen des obengenannten Typs ergeben. Bei der Reduktion entstehen blau- bis blaugrüne, dem Vitamin B<sub>12</sub> entsprechende Verbindungen (vermutlich komplexe Kobalthydride), die sich mit Diazomethan, Alkylhalogeniden, Alkenen und Alkinen unter Bildung von Kobaltorganyl-dimethylglyoxim-Komplexen umsetzen.

Die Röntgenanalyse des Cobalamin-Coenzym<sup>3)</sup> ergab als wohl überraschendstes Resultat das Vorhandensein einer Kobalt-Kohlenstoffbindung im Komplexmolekül. Die Coenzyme der B<sub>12</sub>-Gruppe stellen somit natürlich vorkommende metallorganische Verbindungen dar; die Aufklärung ihrer Wirkungsweise ist von noch nicht abzusehender biochemischer Bedeutung<sup>4)</sup>. Die Bildung stabiler Kobalt-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindungen in vivo wirft sofort die Frage auf, ob ähnliche Reaktionen nicht auch in vitro an einfachen Modellsubstanzen durchgeführt werden können. Unsere in dieser Richtung unternommenen Versuche verliefen erfolgreich und werden in dieser und in nachfolgenden Veröffentlichungen mitgeteilt.

### A. DIMETHYLGLYOXIM-KOBALT-KOMPLEXE ALS MODELLSUBSTANZEN

Im Jahre 1907 beschrieb L. TSCHUGAEFF<sup>5)</sup> eine Anzahl von Kobalt(III)-dimethylglyoxim-Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{CoX}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{B}^{**}$ . Die Co-X-Bindungen sind reaktionsträge; mit  $\text{Ag}^{\oplus}$ -Ion tritt z. B. mit den Halogenkomplexen des obengenannten Typs erst nach längerer Zeit eine Trübung auf. In diesen Verbindungen liegt das Kobaltatom genau wie in den Komplexen der Vitamin- und Coenzym-B<sub>12</sub>-Gruppe in einem Ligandenfeld aus fünf Stickstoffatomen. Es war daher zu erwar-

\*) Korrespondenzadresse: Shell Development Co., Emeryville, California.

\*\*\*) Die hier und im folgenden verwendeten Abkürzungen bedeuten: X = Säureanion, z. B. Cl, Br oder J, D = Dianion des Dimethylglyoxims, B = Base, z. B. Pyridin oder Triphenylphosphin.

1) IV. Mitteil. der Reihe „Chemie der Metall-Koordinationsverbindungen“. Unter diesem Titel werden nicht notwendigerweise zusammenhängende Arbeiten über Metall-Koordinationsverbindungen aus unserem Arbeitskreis zusammengefaßt.

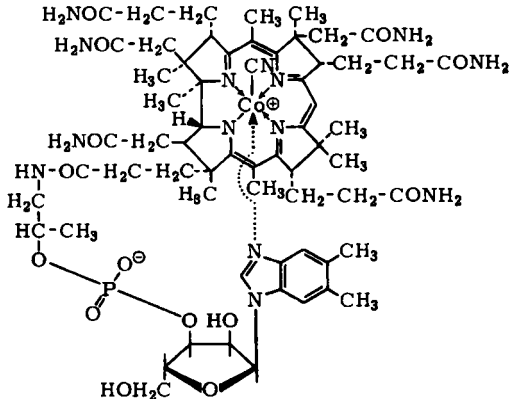
2) III. Mitteil.: G. N. SCHRAUZER und J. KOHNLE, Chem. Ber. 97, 1727 [1964].

3) P. G. LENHERT und D. CROWFOOT-HODGKIN, Nature [London] 192, 937 [1961].

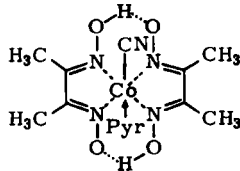
4) Neuere zusammenfassende Darstellungen: a) K. BERNHAUER und Mitarbb., Angew. Chem. 75, 1145 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 3, 200 [1964]; b) R. BONNETT, Chem. Reviews 63, 573 [1963].

5) Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 3498 [1907].

ten, daß sie sich ähnlich wie die Cobalamine verhalten würden. Im Vitamin B<sub>12</sub> ist das Metallatom so fest gebunden, daß seine Entfernung nicht ohne Zerstörung des Moleküls gelingt. Hieraus wurde geschlossen, daß das Kobaltatom an der Mesomerie des Corrin-systems teilnimmt. Wir werden zeigen, daß die besonderen Strukturverhältnisse des Corrins nicht von weittragender Bedeutung für die Reaktionsweise des Kobaltatoms sind. Die Struktur des im allgemeinen als Vitamin B<sub>12</sub> bezeichneten Cyanocobalamins (Formel I) sei zum Vergleich wiedergegeben. Wir stellten die Cyanoverbindung des Bis(dimethylglyoximato)-pyridinato-kobalt(III) (Formel II) her. Der Einfachheit halber werden wir den Bis(dimethylglyoximato)-kobalt-Molekülteil als „Cobaloxim“ bezeichnen.



I. Vitamin B<sub>12</sub> (Cyanocobalamin)



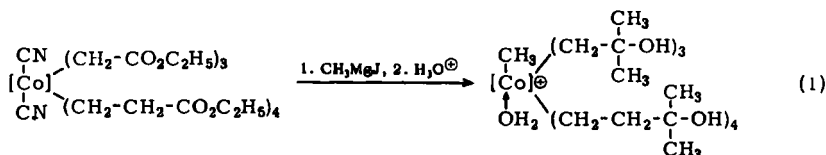
II. Cyano-pyridinato-bis(dimethylglyoximato)-kobalt(III) ("Cyano-pyridinato-cobaloxim")

Somit ist Cyano-pyridinato-cobaloxim (Formel II) in koordinations-chemischer Hinsicht ein Modell des Vitamin B<sub>12</sub>.

#### B. DARSTELLUNG VON ORGANYLEN DES COBALOXIMS DURCH GRIGNARD-REAKTION

F. WAGNER und K. BERNHAUER<sup>6)</sup> erhielten coenzym-artige Verbindungen bei der Reaktion von Cyano- oder Hydroxocorrinoiden mit Co<sup>III</sup> als Zentralatom durch Reaktion mit Grignard-Verbindungen oder Lithiumalkylen. Cobyrynsäure-heptaäthylester ergibt mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid in Tetrahydrofuran/Äther ein Kobaltmethylderivat des entsprechenden tertiären Alkohols (Gl. (1)).

<sup>6)</sup> Vgl. „Conference on Vitamin B<sub>12</sub> Coenzymes“, New York, April 1963; Ann. Chem. New York Acad. Sci., im Druck, zitiert in l. c. <sup>4a)</sup>.

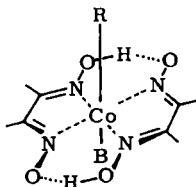


[ ] = Abkürzung für das Corrinssystem.

Wir isolierten Organyle des Cobaloxims bei der Reaktion von  $\text{CoX}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{B}$  (mit X z. B. Cl und B verschiedenen Basen) mit einigen Grignard-Verbindungen, die in Tab. 1 aufgeführt sind.

Tab. 1. Durch Grignard-Reaktion aus  $\text{CoX}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{B}$  dargestellte Organyle des Cobaloxims

R (Organylrest)	B (Base)	Schmp.
$\text{C}_6\text{H}_5-$	Pyridin	276° (Zers.)
	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	206° (Zers.)
	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	211°
	$\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$	235° (Zers.)
$(p)\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$	Pyridin	238° (Zers.)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	Pyridin	200° (Zers.)
	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	149°
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}-$	Pyridin	206° (Zers.)
$\text{CH}_3-$	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	190°
$\text{C}_2\text{H}_5-$	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	174°



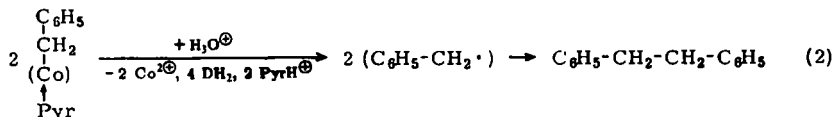
Die neuen Komplexverbindungen sind fast alle gelbrote bis rote, kristalline Festkörper, die an der Luft beständig sind und sich in organischen Lösungsmitteln mäßig bis gut lösen. Die Stabilität der  $\text{Co}-\text{C}$ -Bindung hängt stark von der Base B ab; am stabilsten sind dabei die Phosphinkomplexe. Im allgemeinen sind die Alkyle labiler als die Aryle. So gelang es uns z. B. noch nicht, Methyl-pyridinato-cobaloxim zu isolieren, obwohl die entsprechende Verbindung mit Triphenylphosphin ohne Schwierigkeit zugänglich ist.

Ähnlich wie einige Corrinnoide mit  $\text{Co}-\text{C}$ -Bindung sind auch die von uns dargestellten Organylkobaltkomplexe gegen (kurzwelliges) Licht empfindlich.

Die Konstitution der Verbindungen folgt aus den IR-Spektren und aus Abbaueversuchen. Die an das Kobaltatom gebundene Organylgruppe läßt sich häufig an ihrer charakteristischen Eigenabsorption erkennen. So ähnelt zwar das IR-Spektrum von  $\text{CoCl}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{Pyr}$  ( $\text{Pyr} = \text{Pyridin}$ ) weitgehend dem der entsprechenden Phenyläthynylverbindung, das jedoch noch zusätzlich eine  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung bei 2143/cm aufweist. Ebenso kann die Anwesenheit des *p*-Methoxy-phenylrestes im (*p*-Methoxyphenyl)-pyridinato-cobaloxim eindeutig auf Grund der Anwesenheit einer Bande bei 1267/cm ( $\text{C}-\text{O}$ -Streckschwingung) bewiesen werden.

Bei der Zersetzung von Benzyl-pyridinato-cobaloxim mit konz. Salzsäure färbt sich die ursprünglich rote Reaktionslösung blaugrün. Beim Abdestillieren der flüchtigen Anteile gehen beträchtliche Mengen an Bibenzyl über, während im Rückstand Pyri-

din-hydrochlorid, CoCl<sub>2</sub> und Dimethylglyoxim verbleiben. Die Reaktion mit Säure verläuft somit gemäß Gl. (2).



( ) = Abkürzung für das Bis(dimethylglyoximato)-System (D<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-System).

Die Organylverbindungen des Cobaloxims sind diamagnetisch. Man kann das (Co—R)<sup>2⊕</sup>-Ion formal als isoelektronisch mit dem Ni<sup>2⊕</sup>-Ion auffassen. In den Elektronenspektren fast aller Komplexe lassen sich zwei intensitäts-schwache Übergänge zwischen 440 und 450 bzw. 380 und 400 mμ auffinden, die zwei d-d-Übergängen entsprechen.

### C. METALLDERIVATE DES COBALOXIMS

Setzt man CoX(D<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)B (mit X z. B. Cl, Br oder J und B Pyridin oder Triphenylphosphin) mit Natrium oder Kalium in Diglykoldimethyläther oder Tetrahydrofuran um, so erhält man schwerlösliche Verbindungen der Zusammensetzung M<sup>⊕</sup>[Co(D<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)B]<sup>⊖</sup>. Diese sind außerordentlich sauerstoffempfindlich und an der Luft pyrophor. Die Lithiumverbindung bildet sich auch bei der Reaktion von CoCl(D<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)B mit LiBH<sub>4</sub> in Diäthyläther. Diese Metallverbindungen der Cobaloxime, in denen das Kobaltatom formal +1-wertig ist, setzen sich mit Benzylchlorid unter Bildung der auch durch Grignard-Reaktion erhältlichen Benzylcobaloxime (vgl. Abschnitt B) um.

### D. REDUKTION VON COBALOXIMKOMPLEXEN

Bei der Reduktion von Vitamin B<sub>12</sub> z. B. mit Natriumborantat erhält man nach längerer Einwirkung ein hellblau bis grünes Produkt („Vitamin B<sub>12a</sub>“)<sup>7)</sup>, das mit Diazomethan in Co-Methyl-cobalamin übergeführt und daher als Kobalthydrid aufgefaßt wird<sup>8)</sup>. Das Vitamin B<sub>12a</sub> reagiert mit einer Reihe von Agentien unter Bildung von Organocobalaminen; einige dieser merkwürdigen Reaktionen sind in Formelschema 1 aufgeführt<sup>9)</sup>.

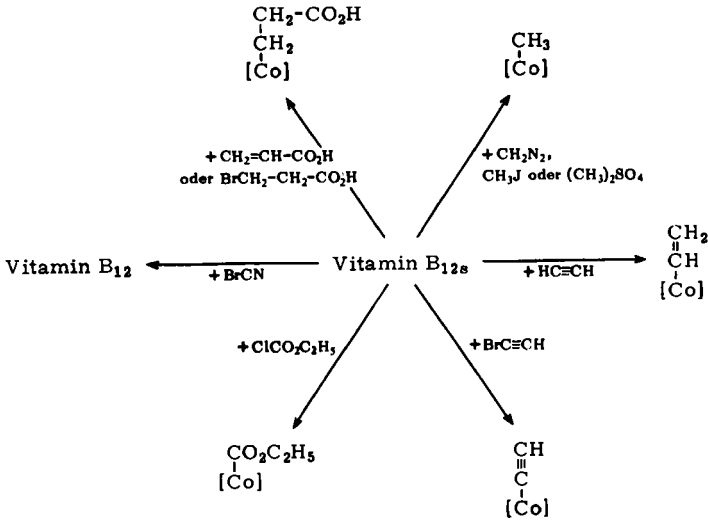
Das „Cobalaminhydrid“ reagiert zwar mit Alkyl-, nicht aber mit Arylhalogeniden<sup>4b)</sup>. Ebenso lagert es sich nur an durch elektronenanziehende Substituenten aktivierte C=C-Bindungen an. Diese Reaktionen konnten bisher allerdings nur unvollständig untersucht werden. Auf Grund des hohen Molekulargewichts des Cobalamins lassen sich derartig kleine strukturelle Veränderungen durch die konventionellen elementaranalytischen Methoden nicht mehr feststellen. Die Konstitution der Reaktionsprodukte war nur auf indirektem Wege (z. B. durch spektroskopische Messungen) nachweisbar.

Reduziert man die Komplexe CoX(D<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)B mit NaBH<sub>4</sub> in Wasser/Methanol, so treten ebenfalls intensive blau bis blaugrüne Färbungen auf, die bei Luftzutritt sofort nach Rot umschlagen. Läßt man auf die durch Reaktion von Chloro-triphenyl-

<sup>7)</sup> O. SCHINDLER, *Helv. chim. Acta* **34**, 1356 [1951]; R. N. BOOS, J. E. CAN und J. B. CONN, *Science* [Washington] **117**, 603 [1953]; F. P. SEGEL, *Dissertat.*, Univ. of Illinois 1955, zitiert in l. c. <sup>4a)</sup>.

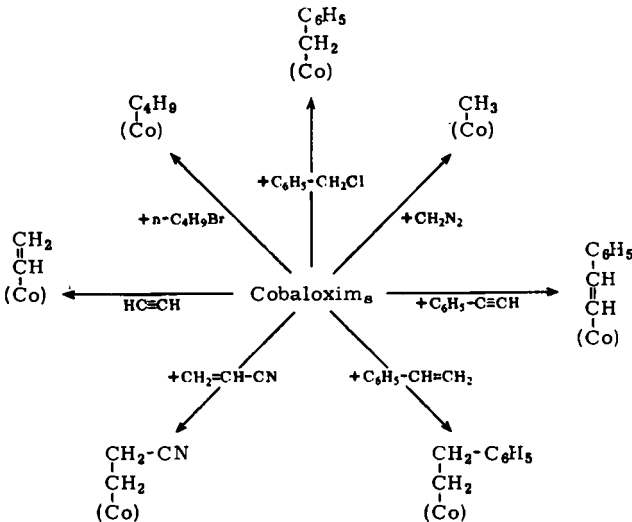
<sup>8)</sup> O. MÜLLER und G. MÜLLER, *Biochem. Z.* **336**, 299 [1962].

<sup>9)</sup> Vgl. die in l. c. <sup>4)</sup> angegebene Literatur.



Formelschema 1. Einige Reaktionen des Vitamin B<sub>12s</sub>. [ ] = Abkürzung für das Corrinssystem

phosphinato-cobaloxim mit NaBH<sub>4</sub> erhaltene blaue Lösung Diazomethan einwirken, so entsteht Methyl-triphenylphosphinato-cobaloxim. Damit scheint auch für dieses Reduktionsprodukt des Cobaloxims („Cobaloxim<sub>5</sub>“) die Anwesenheit einer Co-H-Bindung erwiesen. Es gelang zudem, eine größere Anzahl von Reaktionen in völliger Analogie zum Formelschema 1 durchzuführen (vgl. Formelschema 2). Da das Hydrid des Cobaloxims (ebenso wie Vitamin B<sub>12s</sub>) nicht von Wasser angegriffen wird, konnten



Formelschema 2. Einige Reaktionen des „Cobaloxim<sub>5</sub>“. ( ) = Abkürzung für das D<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-System. Die Basenkomponente B wurde nicht eingezeichnet

die meisten der angegebenen Reaktionen in einfachster Weise und mit hohen Ausbeuten in diesem Lösungsmittel vorgenommen werden.

Auch wir beobachteten, daß Olefine mit elektronenanziehenden Substituenten besonders leicht mit Cobaloxim<sub>5</sub> reagieren. Ebenso Alkylhalogenide setzen sich, wie z. B. *n*-Butylbromid und Benzylchlorid, in der erwarteten Weise um. Auf die Konstitution des Cobaloxim<sub>5</sub> sowie auf die inzwischen auf breiter Basis weitergeführten Untersuchungen werden wir in einer nachfolgenden Veröffentlichung noch näher eingehen. Es folgt jedoch bereits aus den hier angegebenen Befunden, daß das Wasserstoffatom des Cobaloxim<sub>5</sub> eine positive Teilladung trägt und daher kein Hydrid im eigentlichen Sinne ist. Das gleiche muß auch für die Co—H-Bindung im Vitamin B<sub>12a</sub> gelten.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Darstellung der Ausgangsverbindungen*: Die Komplexe vom Typ  $\text{CoX}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{B}$  wurden nach TSCHUGAEFF<sup>5)</sup> dargestellt. 5.0 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 5.5 g *Dimethylglyoxim* werden in 200 ccm siedendem Äthanol (95-proz.) aufgelöst und die filtrierte, noch heiße Lösung mit der *Basenkomponente B* in etwa der doppelten berechneten Menge versetzt. Nach 1- bis 1 1/2 stdg. Stehenlassen der Lösung an der Luft werden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert und zunächst mit Wasser, dann mit Äthanol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Um X zu variieren, verwendet man äquimolare Mengen von Kobaltacetat und gibt vor dem Basenzusatz die berechnete Menge eines Alkalisalzes der entsprechenden Säure zu. Auf diese Weise wurde das bisher noch nicht beschriebene *Cyano-pyridinato-cobaloxim* (Formel II) dargestellt: Orange gelbe Kristalle, die sich oberhalb von 270° zersetzen. Im IR-Spektrum, sehr ähnlich dem der analogen Chlorverbindung, liegt die CN-Bande bei 2146/cm und die C=N-Schwingung des komplexgebundenen Diacetyldioxims bei 1616/cm. II ist mäßig in Methanol löslich.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{CoN}_6\text{O}_4$  (394.3) Ber. C 42.65 H 4.86 N 21.32 Gef. C 42.38 H 5.05 N 21.13

2. *Darstellung von Organylen des Cobaloxims durch Grignard-Reaktion*: Die in absol. Tetrahydrofuran bereitete *Grignard-Lösung* läßt man langsam einer Suspension der etwa stöchiometrischen Menge des Ausgangskomplexes  $\text{CoX}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{B}$  zutropfen. Nach Beendigung der Reaktion wird in mit verd. *Salzsäure* schwach angesäuertem Eiswasser hydrolysiert, die wäbr. Phase mit Petroläther übersichert und kräftig geschüttelt, um das Reaktionsprodukt von petrolätherlöslichen Verunreinigungen (bei Verwendung von Phenylmagnesiumbromid z. B. Biphenyl) zu befreien. Nach der Filtration wird das Rohprodukt durch Extraktion mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder Umkristallisation aus Methanol gereinigt. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 2 wiedergegeben.

3. *Metallerivate des Cobaloxims*: 4.0 g  $\text{CoCl}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{Pyr}$  bzw. 5.9 g  $\text{CoCl}(\text{D}_2\text{H}_2)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$  werden in absol. Tetrahydrofuran mit 0.46 g *Natrium* bzw. 0.78 g *Kalium* versetzt und in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre mehrere Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dabei wandeln sich die Ausgangskomplexe in (im THF-feuchten Zustand) dunkelbraun-violette, unlösliche Substanzen um, die unter Luftausschluß filtriert, mit trockenem Tetrahydrofuran gewaschen und i. Ölpumpenvak. getrocknet werden. Die im trockenen Zustand hellbraunen Verbindungen sind noch durch etwas Alkalihalogenid verunreinigt. Zur Analyse wurde eine eingewogene Probe des *Kalium-triphenylphosphinato-cobaloxims* hydrolysiert und die Alkalität titriert. Ber. K 6.62; gef. K 6.58%. Wegen der hohen Luftempfindlichkeit der Verbindungen wurden diese gleich in der Tetra-

Tab. 2. Durch Grignard-Reaktion dargestellte Organycobaloxime vom Typ CoR(D<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)B

R	B	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	Co	N	O	Ausb. %	Farbe	Reinigungs- operation*)	Schmp.
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> CoN <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (445.4)	Ber. 51.24 Gef. 51.10	5.43 5.41	13.23 13.50	15.73 15.54	14.37 14.32	84	orange	b)	276° (Zers.)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> CoN <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (425.4)	Ber. 48.00 Gef. 47.84	6.63 6.61		16.47 16.43		75	orange	b)	206° (Zers.)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>34</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> P (628.6)	Ber. 61.15 Gef. 61.32	5.45 5.53		8.91 9.05		67	orange	a)	211°
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	P(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>46</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> P (568.6)	Ber. 54.92 Gef. 54.78	8.15 8.15		9.85 9.71		80	orange	a)	235° (Zers.)
(p)CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> CoN <sub>5</sub> O <sub>5</sub> (475.4)	Ber. 50.53 Gef. 50.32	5.51 5.62		14.73 14.81		83	orange	b)	238° (Zers.)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> —	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> CoN <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (459.4)	Ber. 52.29 Gef. 52.44	5.70 5.71	12.83 13.03	15.25 15.28		80	rot	a)	200° (Zers.)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> —	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>36</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> P (642.6)	Ber. 61.68 Gef. 61.89	5.65 5.73		8.72 8.53		74	rot	a)	149°
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C≡C—	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> CoN <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (469.4)	Ber. 53.74 Gef. 53.82	5.15 5.04	12.56 12.60	14.92 14.98		45	gelbbraun	b)	206° (Zers.)
CH <sub>3</sub> —	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> P (566.5)	Ber. 57.25 Gef. 57.14	5.69 5.49	10.40 10.13	9.89 9.81		85	gelbrot	a)	190°
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> P (580.5)	Ber. 57.93 Gef. 57.64	5.90 6.03		9.65 9.55		79	gelbrot	a)	174°

\*) a) Umkristallisiert aus Methanol. b) Extrahiert mit Methylenchlorid.

Tab. 3. Über Cobaloxim, dargestellte Organylcoabaloxime

R	B	Dargestellt aus Cobaloxim, mit	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	Ausb. %	Reini- gungs- operation*)	Schmp.
CH <sub>2</sub> =CH-	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	CH=CH	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> CoN <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (395.3)	Ber. 45.57 Gef. 45.38	5.61 5.54	17.72 17.67	93	b)	181° (Zers.)
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> CoN <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (425.4)	Ber. 48.00 Gef. 48.13	6.63 6.69	16.47 16.20	37	a)	192° (Zers.)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> Cl	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> CoN <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (459.4)	Ber. 52.29 Gef. 52.14	5.70 5.78	15.25 15.30	88	a)	200° (Zers.)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> Cl	C <sub>33</sub> H <sub>36</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> P (642.6)	Ber. 61.68 Gef. 61.44	5.65 5.49	8.72 8.59	68	a)	150°
NC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	CH <sub>2</sub> =CH-CN	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> CoN <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (422.4)	Ber. 45.50 Gef. 45.38	5.49 5.48	19.90 19.87	86	a)	189° (Zers.)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH-	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C≡CH	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> CoN <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (471.4)	Ber. 53.51 Gef. 53.38	5.56 5.49	14.86 14.59	93	b)	236° (Zers.)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> CoN <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (473.4)	Ber. 53.28 Gef. 53.14	5.96 5.81	14.79 14.62	91	b)	132° (Zers.)

\*) a) Umkristallisiert aus Methanol. b) Extrahiert mit Methanol.



hydrofuran-Suspension weiter umgesetzt. Mit *Benzylchlorid* erhält man die *Benzylcobaloxime* mit *Pyridin* bzw. *Triphenylphosphin* als Basenkomponente in 66- bzw. 79-proz. Ausb. Schmp. 200° (Zers.) bzw. 149°.

$C_{20}H_{26}CoN_3O_4$  (459.4) Ber. C 52.29 H 5.70 N 15.25 Gef. C 52.17 H 5.66 N 15.31

$C_{33}H_{36}CoN_4O_4P$  (642.6) Ber. C 61.68 H 5.65 N 8.72 Gef. C 61.50 H 5.66 N 8.79

Auch das IR-Spektrum und die sonstigen Eigenschaften der beiden Verbindungen stimmten mit den durch Grignard-Reaktion erhaltenen Präparaten überein.

4. *Darstellung von Organylcobaloximen über Cobaloxim<sub>5</sub>*: Zur Bereitung der blau bis blaugrünen Lösungen der reduzierten Cobaloxime läßt man auf die Ausgangskomplexe vom Typ *CoX(D<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)B* in Methanol/Wasser unter Luftausschluß *NaBH<sub>4</sub>* einwirken. Zum Beweis, daß die Cobaloxim<sub>5</sub>-Lösungen Verbindungen mit Co—H-Bindungen darstellen, wurde die aus 3.0 g *Chloro-triphenylphosphinato-cobaloxim* hergestellte blaue Lösung mit äther. *Diazomethanol*-Lösung unter Eiskühlung und Sauerstoffausschluß versetzt. Die Farbe der Reaktionslösung schlug dabei spontan nach Braunrot um. Die äther./methanol. Phase wurde auf dem Wasserbad weitgehend eingeeengt, dann mit Wasser versetzt und das dabei ausfallende Rohprodukt filtriert. Zur Reinigung wurde wiederholt mit Petroläther gewaschen und schließlich 2mal aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.4 g *Methylderivat* (48% d. Th.), Schmp. 189°.

$C_{27}H_{32}CoN_4O_4P$  (566.5) Ber. C 57.25 H 5.69 Co 10.40 N 9.89 P 5.47

Gef. C 57.14 H 5.73 Co 10.15 N 9.80 P 5.50

Der Misch-Schmp. mit einem aus  $CH_3MgJ$  und *Chloro-triphenylphosphinato-cobaloxim* erhaltenen Präparat der gleichen Zusammensetzung ergab keine Depression.

Wird in eine *Cobaloxim<sub>5</sub>*-Lösung *Acetylen* eingeleitet, so tritt sofort eine lebhafte Reaktion ein. Bereits nach wenigen Sek. scheiden sich die orangeroten Kristalle von *Vinylpyridinato-cobaloxim* aus. — Beim Zugeben von *Benzylchlorid* oder *n-Butylbromid* schlägt die Farbe von *Cobaloxim<sub>5</sub>*-Lösungen sofort nach Braunrot um. Fügt man daraufhin Petroläther (60—80°) zu, so beginnen die *Co-Organylkomplexe* auszukristallisieren. Ganz analog können auch die Reaktionen des *Cobaloxim<sub>5</sub>* mit Alkenen und Alkinen durchgeführt werden (Tab. 3).

5. *Zersetzung von Benzylpyridinato-cobaloxim mit Salzsäure*: Die Suspension von 5.0 g *Benzylpyridinato-cobaloxim* in 30 ccm konz. *Salzsäure* und 2 ccm Methanol wurde 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde alles Flüchtige abdestilliert. In der Vorlage schieden sich Kristalle ab, durch Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum als *Bibenzyl* identifiziert. Im Rückstand wurde qualitativ *Pyridinhydrochlorid* (durch Reaktion mit KOH),  $CoCl_2$  und *Dimethylglyoxim* nachgewiesen.

6. *IR-Spektren*: Die IR-Spektren aller hier erwähnten Kobaltkomplexe wurden aufgenommen, wiesen jedoch keine erheblichen Unterschiede voneinander auf. Die Anwesenheit der an das Co-Atom gebundenen Organylgruppe konnte, wie z. T. bereits im Text (Abschnitt B) erwähnt, in einer Reihe von Fällen eindeutig an Hand von charakteristischen Gruppenfrequenzen bewiesen werden.