

Egon Klumpp, György Bor und László Markó

Schwefelhaltige Metallcarbonyle, VIII¹⁾

Reaktionen von Dikobaltoctacarbonyl mit Thiophenol und Thiophenolderivaten

Aus dem Ungarischen Erdöl- und Erdgas-Forschungsinstitut „M. Á. F. K. I.“, Veszprém, Ungarn

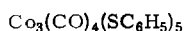
(Eingegangen am 31. Oktober 1966)

Thiophenol und seine Derivate reagieren mit Dikobaltoctacarbonyl in Hexan bei Raumtemperatur unter Bildung mehrerer Kobaltcarbonylderivate. Aus dem Reaktionsprodukt mit Diphenyldisulfid konnten die Komplexe $\text{Co}_3(\text{CO})_4(\text{SC}_6\text{H}_5)_5$ und $\text{Co}_6(\text{CO})_{10}(\text{S})(\text{SC}_6\text{H}_5)_5$, aus dem Reaktionsprodukt mit Di-*p*-tolyldisulfid der Komplex $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ als neue Verbindungen isoliert werden. Ein Teil der organischen Verbindungen wird durch das $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ entschweifelt, wobei neben $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ die schwefelfreien Produkte Benzaldehyd, Benzol und der Komplex $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CC}_6\text{H}_5$ gebildet werden.

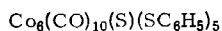
Die Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Thiophenol wurde bisher nur von *Hieber* und *Spacu*²⁾ untersucht. Anschließend an unsere Arbeiten über die Einwirkung verschiedener Schwefelverbindungen auf Kobaltcarbonyle^{1,3)} befaßten wir uns mit den Reaktionen zwischen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Thiophenol sowie einigen Thiophenolderivaten. Ziel dieser Versuche war die weitere Klärung der Wirkung von organischen Schwefelverbindungen auf Kobaltcarbonyle, da dieses Problem im Zusammenhang mit der Hydroformylierung schwefelhaltiger Olefine⁴⁾ Interesse beansprucht.

Reaktion von Diphenyldisulfid und Di-*p*-tolyldisulfid mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

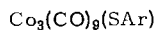
Läßt man Diphenyldisulfid oder Di-*p*-tolyldisulfid in Hexanlösung bei Raumtemperatur auf $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ einwirken, so entstehen unter Gasentwicklung mehrere Kobaltcarbonylderivate. Durch Chromatographie und fraktionierte Kristallisation konnten die neuen schwefelhaltigen Kobaltcarbonylderivate **1**, **2** und **3b** in reiner, kristallisierter Form abgetrennt werden. Die analoge Phenylverbindung des letztgenannten



1



2



3a: Ar = C_6H_5

b: Ar = $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ (*p*)

1) VII. Mittel.: L. Markó und G. Bor, J. organometal. Chem. **3**, 162 (1965).

2) W. Hieber und P. Spacu, Z. anorg. allg. Chem. **233**, 353 (1937).

3) 3a) E. Klumpp, L. Markó und G. Bor, Chem. Ber. **97**, 926 (1964); 3b) L. Markó, G. Bor und E. Klumpp, Angew. Chem. **75**, 248 (1963).

4) M. Freund und L. Markó, Brennstoff-Chem. **46**, 100 (1965).

Typs (**3a**) konnte nicht kristallisiert bzw. analysenrein hergestellt werden, doch beweist die Ähnlichkeit der IR-Spektren dieser beiden Verbindungen (s. Tab.) die Existenz von **3a**. Außer diesen neuen Verbindungen wurden im Reaktionsgemisch auf Grund des IR-Spektrums der schon beschriebene⁵⁾ Komplex $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ sowie mehrere unbekannte Carbonylderivate, die wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht in reiner Form erhalten wurden, festgestellt.

Die relative Menge der einzelnen Komplexe hängt vom Schwefel/Kobalt-Verhältnis ab; bei höheren S/Co-Verhältnissen ist der schwefelreichste Komplex **1** das Hauptprodukt, bei kleineren S/Co-Verhältnissen überwiegen die schwefelärmeren Komplexe **2**, **3b** und $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$.

Die in Form eines tiefbraunen, auch gegen Luft beständigen Kristallpulvers erhaltene Verbindung **1** ist im Vergleich zu **2** (schwarze Blättchen) und **3** (schwarze glitzernde Kristalle) thermisch und gegen Sauerstoff am stabilsten.

Reaktion von Thiophenol mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Die „desulfurierende Carbonylierung“

Thiophenol reagiert mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Hexan-Lösung zu den schwefelhaltigen Komplexen **1**, **2**, **3a** und $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ ⁵⁾, die auch durch Reaktion mit Diphenyldisulfid erhalten wurden (s. oben), und zu der schwefelfreien Verbindung $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CC}_6\text{H}_5$ ⁶⁾.

Aus Thiophenol und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ kann $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ bequem dargestellt werden, die Ausbeute ist höher als bei der früher beschriebenen Methode⁵⁾. Die übrigen Komplexe konnten dagegen aus dem Reaktionsprodukt — im Gegensatz zur Reaktion mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{SSC}_6\text{H}_5$ — nicht in reiner Form abgetrennt werden, da sie nicht von den als Begleitprodukten anfallenden organischen Verbindungen befreit werden konnten. Alle erwähnten Komplexe wurden mit Hilfe ihrer IR-Spektren identifiziert (vgl. Tab.).

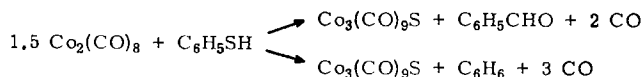
C—O-Valenzschwingungsfrequenzen (cm^{-1}) und relative Bandenintensitäten (*I*) der Phenylmercapto-kobaltcarbonyl-Verbindungen, gemessen in Hexan ($\pm 1/\text{cm}$)

1		2		3a		3b	
νCO	<i>I</i>	νCO	<i>I</i>	νCO	<i>I</i>	νCO	<i>I</i>
2030	sh (13)	2067	15	2097	33	2098	31
2023	100	2060	9	2062	83	2063	83
2011	90	2040	100	2052	100	2053	100
1844	20	2031	18	2041	52	2041	54
		2022	33	2030	16	2030	19
		2014	35	2021	14	2022	18
		2011	sh (33)	2011	9	2012	10
		2006	sh (18)	2005	sh (4)	2005	sh (6)
		1877	} 4				
		1872					
		1857	22				
		1839	7				

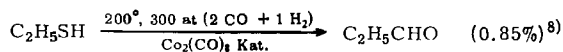
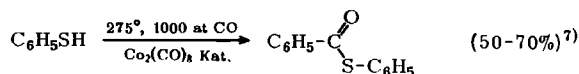
⁵⁾ L. Markó, G. Bor und E. Klumpp, Chem. and Ind. 1961, 1491; L. Markó, G. Bor, E. Klumpp, B. Markó und G. Almásy, Chem. Ber. 96, 955 (1963).

⁶⁾ G. Bor, L. Markó und B. Markó, Chem. Ber. 95, 333 (1962).

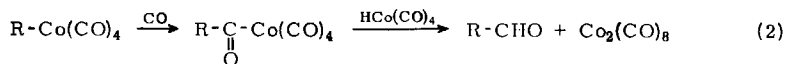
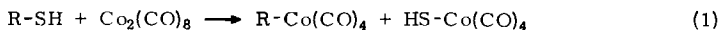
Die Komplexe 2 und $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ enthalten je ein alleinstehendes Schwefelatom, das auf eine Desulfurierung des Thiophenols hinweist. Von den dabei entstehenden schwefelfreien organischen Verbindungen konnten im Falle eines $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Überschusses [$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH} : \text{Co}_2(\text{CO})_8 = 0.5 : 1$] Benzaldehyd und Benzol in 36 bzw. 1.6-proz. Ausbeute identifiziert werden. Das anorganische Hauptprodukt ist unter solchen Bedingungen $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$. Es spielen sich also folgende Reaktionen ab:



Bei der Bildung des Benzaldehyds wird also ein Schwefelatom durch eine Carbonylgruppe ersetzt, es findet eine Art „desulfurierender Carbonylierung“ statt. Ähnliche Reaktionen wurden bisher nur unter scharfen Reaktionsbedingungen beobachtet:



Anscheinend handelt es sich um eine allgemeine Reaktionsmöglichkeit in Systemen, die $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und organische Schwefelverbindungen enthalten. Der Mechanismus dieser Reaktion ist wahrscheinlich folgender: zuerst wird die Schwefel-Kohlenstoff Bindung gespalten (1) und das so entstandene Alkyl- (bzw. Aryl)-Kobalttetracarbonyl wird in bekannter Weise durch Einbau von Kohlenoxid in ein Acylkobalttetracarbonyl übergeführt⁹⁾. Die Hydrogenolyse kann dann durch $\text{HCo}(\text{CO})_4$ erfolgen, das auch in Abwesenheit von molekularem Wasserstoff aus der Reaktion des Mercaptans mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zur Verfügung steht^{3a)} (2).



Die Bildung eines Kohlenwasserstoffes wie des Benzols aus Thiophenol oder des Toluols aus Benzylmercaptan^{3a)} kann auf gleiche Weise, ohne die Annahme des Kohlenoxid-Einbaues erklärt werden. Auch unter den kobaltcarbonyl-katalysierten Reaktionen sind ähnlich parallel ablaufende Carbonylierungen und Hydrierungen bekannt¹⁰⁾.

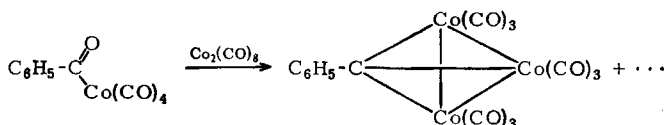
Auch die Bildung des schwefelfreien Komplexes $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CC}_6\text{H}_5$ verdient Beachtung. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um eine Abzweigung der oben geschilderten Benzaldehydbildung: der Komplex kann nämlich als ein Desoxydationsprodukt des Benzoylkobalttetracarbonyls aufgefaßt werden:

7) H. E. Holmquist und J. E. Carnahan, J. org. Chemistry **25**, 2240 (1960).

8) S. A. Khattab und L. Markó, Acta chim. Acad. Sci. hung. **40**, 471 (1964).

9) D. S. Breslow und R. F. Heck, Chem. and Ind. **1960**, 467.

10) L. Markó und P. Szabó, Chem. Techn. (Berlin) **13**, 482 (1961); L. Markó, Chem. and Ind. **1962**, 260.



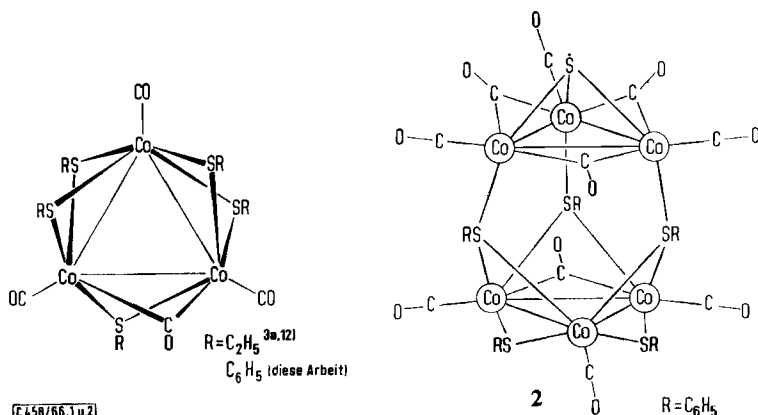
Dieser Reaktionsweg wurde experimentell nicht bewiesen. Es handelt sich aber bei der Bildung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCo}_3(\text{CO})_9$ wieder nicht um eine allein stehende Erscheinung, da auch bei der Reaktion von CS_2 mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ unter anderen Komplexen^{3b)} $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{CCo}_3(\text{CO})_9$ ⁶⁾ gebildet wird¹¹⁾.

Die von *Hieber* und *Spacu* beschriebene Verbindung $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{SC}_6\text{H}_5)$ ²⁾ konnte unter den angewendeten Versuchsbedingungen nicht erhalten werden. Bei der Nacharbeitung konnte als kristalline Substanz lediglich nicht umgesetztes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ isoliert werden. Das IR-Spektrum des gelösten Teiles deutete auf die Anwesenheit von **1** und anderer, nicht bekannter Komplexe.

Struktur der Komplexe und ihre Beziehungen zu den Äthylmercaptokobaltcarbonylen

In einer vorangehenden Mitteilung^{3a)} wurden die mit Äthylmercaptan und Di-äthylsulfid erhaltenen Mercapto-kobaltcarbonyle als vierkernige Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Co}_4(\text{CO})_7(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{Co}_4(\text{CO})_5(\text{SC}_2\text{H}_5)_7$ formuliert. Inzwischen konnte aber *Dahl* die Struktur dieser Komplexe röntgenographisch bestimmen¹²⁾ und ermittelte so ihre richtige Zusammensetzung zu $\text{Co}_6(\text{CO})_{11}(\text{S})(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ bzw. $\text{Co}_3(\text{CO})_4(\text{SC}_2\text{H}_5)_5$.

Die IR-Spektren des Komplexes **1** und von $\text{Co}_3(\text{CO})_4(\text{SC}_2\text{H}_5)_5$ zeigen eine so weitgehende Analogie, daß die Formulierung von **1** als $\text{Co}_3(\text{CO})_4(\text{SC}_6\text{H}_5)_5$ als gesichert betrachtet werden kann (Abbild. 1). Der Ersatz der Äthylgruppen durch Phenylgruppen bewirkt lediglich eine Erhöhung der C—O-Valenzschwingungsfrequenzen um 10–25/cm.



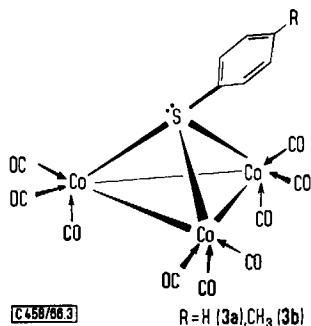
Abbild. 1 und 2. Vorgeslagene Strukturen für $\text{Co}_3(\text{CO})_4(\text{SC}_6\text{H}_5)_5$ (**1**) und $\text{Co}_3(\text{CO})_4(\text{SC}_2\text{H}_5)_5$ (links) sowie für $\text{Co}_6(\text{CO})_{10}(\text{S})(\text{SC}_6\text{H}_5)_5$ (**2**) (rechts)

¹¹⁾ Dissertat. *E. Klumpp*, Univ. für Chemische Industrie, Veszprém 1963.

¹²⁾ *L. F. Dahl*, Privatmittel. (1965–1966).

Die Analyse von Komplex **2** weist eindeutig auf das Vorhandensein eines allein-stehenden Schwefelatoms hin. Das komplizierte IR-Spektrum deutet auf zahlreiche CO-Gruppen und niedrige Symmetrie und zeigt gewisse Ähnlichkeit mit den IR-Spektren von $\text{Co}_6(\text{CO})_{11}(\text{S})(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ und $\text{Co}_5(\text{CO})_{10}(\text{SC}_2\text{H}_5)_5$ (ein unlängst von *Dahl*¹²⁾ hergestellter Komplex). Auf Grund der uns zur Verfügung stehenden Daten betrachten wir für **2** die Formel $\text{Co}_6(\text{CO})_{10}(\text{S})(\text{SC}_6\text{H}_5)_5$ am wahrscheinlichsten, und nehmen die in Abbild. 2 wiedergegebene Struktur an. Diese ist jener des für $\text{Co}_6(\text{CO})_{11}(\text{S})(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ von *Dahl* bestimmten¹²⁾ ähnlich, mit dem Unterschied, daß eine weitere Brücken-CO-Gruppe durch eine RS-Brücke ersetzt ist. Die „untere“ Hälfte dieses Moleküls weist eine ausgeprägte Verwandtschaft mit **1** auf. Da aber die kryoskopische Molekulargewichtbestimmung in Benzol keine befriedigenden Resultate ergab, sind ähnliche Formulierungen wie z. B. $\text{Co}_5(\text{CO})_9(\text{S})(\text{SC}_6\text{H}_5)_4$ nicht ausgeschlossen, und die Frage kann eindeutig nur röntgenographisch geklärt werden.

Die Verbindungen **3a** und **3b** schließen sich an die Komplexe vom allgemeinen Typ $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}^5$, CR^6) mit einer trigonalen Co_3X -Pyramide als Struktureinheit¹³⁾ an. Das IR-Spektrum von $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ zeigt aber — im Gegensatz zum Spektrum der oben erwähnten Verbindungstypen — anstatt vier fünf C—O-Valenzschwingungsbanden. Die Bande mit der zweithöchsten Frequenz (2062/cm) findet sich ähnlich im Spektrum von $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CO})_9\text{S}$ ¹⁴⁾. In dieser letzteren Verbindung sind die Co—S und Fe—S Abstände offenbar unterschiedlich¹⁵⁾, so daß das Molekül anstatt einer dreizähligen Symmetrieachse nur eine Symmetrieebene besitzt. Eine ähnliche Erklärung liegt auch für die Spektren von **3a** und **3b** nahe. Die Vierbindigkeit des Schwefelatoms ist bekanntlich im Falle von vier kovalenten Bindungen mit einer trigonalen bipyramidalen Konfiguration des Schwefelatoms verbunden, welches auf einer der „äquatorialen“ Stellen ein einsames Elektronenpaar besitzt. Die Komplexe **3a** und **3b** haben dementsprechend wahrscheinlich die in Abbild. 3 gezeigte Struktur. Wie ersichtlich, ist die Symmetrie dieser Struktur die gleiche wie die des Komplexes $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CO})_9\text{S}$.



Abbild. 3. Vorgeschlagene Struktur für $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ (**3b**) und $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{SC}_6\text{H}_5)$ (**3a**)

¹³⁾ L. F. *Dahl*, Abstracts of Meeting, American Crystallographic Assoc., Bozeman, Montana, July 1964.

¹⁴⁾ S. A. *Khattab*, L. *Markó*, G. *Bor* und B. *Markó*, J. organometal. Chem. **1**, 373 (1964).

¹⁵⁾ G. *Bor*, Proc. Symp. Coord. Chem., Tihany 1964, S. 361, Verlag Akadémiai Kiadó, Budapest 1965.

Einige Bemerkungen über die Co_3S -Pyramide

Zahlreiche schwefelhaltige Kobaltcarbonylderivate, für die bisher — entweder röntgenographisch oder IR-spektroskopisch — Strukturen bestimmt wurden bzw. als sehr wahrscheinlich vorgeschlagen werden konnten, enthalten als Baustein eine Co_3S -Pyramide. Offensichtlich handelt es sich hier also um eine besonders stabile Atomanordnung. Sie ist unter hohem Kohlenoxidruck auch noch bei erhöhter Temperatur (bis 200°) beständig, so daß im Reaktionsgemisch der Hydroformylierung im Falle von schwefelhaltigen Rohstoffen infrarotspektroskopisch die Komplexe $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}^{5)}$ und $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\text{S})(\text{SR})^{3a)}$ nachgewiesen werden konnten⁴⁾.

Die ausgeprägte Bildungstendenz der Co_3S -Pyramide erklärt vor allem die sehr aktive desulfurierende Wirkung des Dikobaltoctacarbonyls, die schon bei Raumtemperatur zu der Entschwefelung von Mercaptanen und Disulfiden führt.

Diese Bildungsfreudigkeit ist aber nicht nur in komplex-chemischer und organisch-chemischer Hinsicht von Interesse, sondern ermöglicht auch bezüglich der „Vergiftung“ von Metallkatalysatoren durch Schwefelverbindungen¹⁶⁾ eine Folgerung. In diesem Zusammenhang sei zuerst darauf hingewiesen, daß — wie schon öfters betont^{17,18)} — die heterogene Katalyse an Metallen bzw. die homogene Katalyse durch Metallcarbonyle ausgeprägte Analogien aufweisen, so daß sich die Gesetzmäßigkeiten des einen oder des anderen in gewisser Hinsicht auf beide verallgemeinern lassen. Diese Analogien sind in erster Linie darauf zurückzuführen, daß die Metallcarbonyle als atomar-dispergierte Metalle betrachtet werden können, in deren Koordinationssphäre sich dieselben Reaktionen abspielen können, die auch in der chemisorbierten Schicht an der Oberfläche des heterogenen Katalysators ablaufen.

Diesem Gedankengang folgend ist auch zwischen der „Vergiftung“ von Kobaltcarbonyl-Katalysatoren durch Schwefelverbindungen und der gleichen Wirkung derselben Substanzen an heterogenen Metallkatalysatoren eine ähnliche Analogie zu erwarten. Die „Vergiftung“ des Kobaltcarbonyl-Katalysators der Hydroformylierung durch Schwefelverbindungen verläuft⁴⁾ — wie schon erwähnt — über Komplexe, die die Co_3S -Pyramide enthalten. In diesen kann das Kobalt-Dreieck als eine kleine Metalloberfläche aufgefaßt werden, in der alle drei Metallatome durch die „Adsorption“ eines einzigen Schwefelatoms deaktiviert wurden. Die bevorzugte Bildung der Co_3S -Pyramide deutet also die Möglichkeit an, daß auch bei festen Metallkontakten durch die Adsorption eines Moleküls des Katalysatorgiftes (z. B. der Schwefelverbindung) gleichzeitig mehrere Metallatome betroffen werden können. Diese Frage wurde unseres Wissens nach bisher weder theoretisch noch experimentell untersucht.

¹⁶⁾ E. B. Maxted, *Advances Catalysis related Subjects* 3, 129 (1961).

¹⁷⁾ H. W. Sternberg und I. Wender, *J. chem. Soc. [London]*, Spec. Publ. No. 13, 35 (1959).

¹⁸⁾ L. Markó, *Proc. chem. Soc. [London]* 1962, 67.

Beschreibung der Versuche

$\text{Co}_3(\text{CO})_4(\text{SC}_6\text{H}_5)_5$ (1): In einem 0.5-l-Zweihalskolben werden im N_2 -Gegenstrom 10.0 g (29.2 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 6.36 g (29.2 mMol) *Diphenyldisulfid* und 260 ccm Hexan 4 Stdn. bei Raumtemp. geschüttelt und dann stehengelassen. Am nächsten Tag wird durch eine G3-Fritte filtriert, der Niederschlag (11.5 g) in 250 ccm Benzol gelöst und die Lösung auf eine Silicagel-Säule (\varnothing 65 mm, Länge 200 cm) gegeben. Die mit Benzol eluierten und auf Grund ihrer IR-Spektren vereinigten Fraktionen werden i. Vak. bei Raumtemp. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in der hundertfachen Menge Hexan bei 50° gelöst und die Lösung durch eine G3-Fritte in ein Schlenk-Rohr filtriert. Nach einigen Stdn. bei Raumtemp. wird auf 0° gekühlt. Ausb. 3.31 g 1, feines braunes Kristallpulver (20%, bez. auf eingesetztes Kobalt), das in heißem Hexan gut, in kaltem schwer löslich ist.

$\text{Co}_3(\text{CO})_4(\text{SC}_6\text{H}_5)_5$ (834.7) Ber. C 48.9 H 3.02 Gef. C 48.9, 49.4 H 3.42, 3.32

Die ersten, charakteristisch roten Fraktionen bei der Chromatographie enthalten den Komplex **3a**, der aber bei der weiteren Reinigung zersetzt wird.

$\text{Co}_6(\text{CO})_{10}(\text{S})(\text{SC}_6\text{H}_5)_5$ (2): In einem 0.5-l-Zweihalskolben werden im N_2 -Gegenstrom 50.0 g (0.146 Mol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 15.9 g (0.073 Mol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SSC}_6\text{H}_5$ und 220 ccm Hexan bei Raumtemp. bis zum Ende der Gasentwicklung geschüttelt (eine Probe soll im IR-Spektrum keine für das $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ charakteristische Brückenbanden mehr zeigen). Hiernach wird die Lösung bei -20° stehengelassen, am nächsten Tag der amorphe braune Niederschlag abfiltriert, die Mutterlauge i. Vak. bei Raumtemp. auf die Hälfte eingengt und wieder auf -20° gekühlt. Nach 24 Stdn. wird die ausgeschiedene Substanz (10.2 g) auf einer G3-Fritte abfiltriert und mit kaltem Hexan bis zum Verschwinden der roten Mutterlaugefarbe gewaschen. Nun wird dieses braune Pulver in 1500 ccm Hexan 10 Min. unter Rückfluß erhitzt, filtriert und das Filtrat auf -20° gekühlt. Nach 24 Stdn. fallen 1.25 g glitzernde schwarze Kristalle an (2.1%, bez. auf eingesetztes Kobalt), die in festem Zustand kurze Zeit auch an der Luft haltbar sind und sich in Kohlenwasserstoffen schwer, in Chlorkohlenwasserstoffen leicht lösen. Die braunen Lösungen sind luftempfindlich.

$\text{Co}_6(\text{CO})_{10}(\text{S})(\text{SC}_6\text{H}_5)_5$ (1211.2) Ber. Co 29.20 C 39.63 H 2.08 S 15.88
Gef. Co 28.8, 29.1 C 39.6, 39.0 H 2.55, 2.49 S 16.15, 16.21

Aus der Mutterlauge können nach Einengen und Abkühlen noch weitere 10 g, hauptsächlich aus **2** bestehende Substanz gewonnen werden. Trotz der oben angegebenen kleinen Ausb. ist **2** als Hauptprodukt zu betrachten, denn beim Umkristallisieren treten große Verluste auf.

$\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ (**3b**): In einem 1-l-Zweihalskolben werden im N_2 -Gegenstrom 25.0 g (0.073 Mol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 8.85 g (0.036 Mol) *Di-p-tolyldisulfid* und 550 ccm entgastetes Hexan $4\frac{1}{2}$ Stdn. bei Raumtemp. geschüttelt (hiernach sind in einer Probe der Lösung keine Brückenbanden von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ IR-spektroskopisch mehr nachweisbar). Die Lösung wird nun i. Vak. bis 50° auf 75 ccm eingengt, über eine G3-Fritte filtriert und das Filtrat auf eine Silicagelsäule (\varnothing 35 mm, Länge 75 cm) gegeben. Mit 10% Benzol enthaltendem Hexan wird eluiert. Die erste Frakt. (150 ccm) enthält $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ und wenig **3b**. Die zweite Frakt. (höchstens 1 l) ist reine, tiefrote **3b**-Lösung, die i. Vak. bei 50° zur Trockne eingedampft wird. Die Lösung des Rückstands in 50 ccm siedendem Hexan filtriert man (G3) in ein auf -20° gekühltes Schlenk-Rohr und bewahrt über Nacht bei -20° auf. Es scheiden sich 0.2 g glitzernde schwarze, sehr luftempfindliche und thermisch labile Kristalle aus (Ausb. 0.8%, bez. auf eingesetztes Kobalt), die sich in Kohlenwasserstoffen mit tief roter Farbe gut lösen.

$\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ (551.9) Ber. Co 32.04 C 34.78 H 1.28 S 5.81
Gef. Co 31.5, 32.9 C 34.4, 34.1 H 1.28, 1.45 S 5.7, 5.8

Das Molekulargewicht des zersetzlichen Komplexes wurde nicht bestimmt.

Die bei der ersten Filtration anfallende feste Substanz zeigt ein dem Komplex **2** analoges IR-Spektrum und ist daher als das *p*-Methylderivat von **2** zu betrachten. Versuche zu seiner weiteren Reinigung wurden nicht unternommen.

Co₃(CO)₉S aus Co₂(CO)₈ und C₆H₅SH: In einem 1-l-Zweihalskolben werden im N₂-Gegenstrom 25.0 g (0.073 Mol) Co₂(CO)₈, 16.2 g (0.146 Mol) C₆H₅SH und 350 ccm Hexan 4 Stdn. geschüttelt und über Nacht stehengelassen. Es kristallisieren 7.5 g Co₃(CO)₉S in großen schwarzen Kristallen (33%, bez. auf eingesetztes Kobalt.)

Benzaldehyd und Benzol aus Co₂(CO)₈ und C₆H₅SH: In einem 100-ccm-Zweihalskolben werden im N₂-Gegenstrom 2.50 g (7.3 mMol) Co₂(CO)₈ und 0.40 g (3.65 mMol) C₆H₅SH in 12.5 ccm gaschromatographisch reinem Isooctan 2 Stdn. geschüttelt; bis dahin ist die Gasentwicklung abgeklungen. In einer Probe lassen sich IR-spektroskopisch Co₃(CO)₉S und nicht umgesetztes Co₂(CO)₈ nachweisen, die Lösung riecht nach Bittermandelöl.

In der erhaltenen Lösung lassen sich gaschromatographisch (Wasserstoff, 5 l/Stde., 150°, Thermolit, Polyäthylenglykolsuccinat, 2 m, 6 mm Ø) 0.14 g (1.3 mMol) Benzaldehyd und 0.005 g (0.06 mMol) Benzol nachweisen (36 bzw. 1.6%, bez. auf eingesetztes Thiophenol).

[458/66]