

sende Vorliegen eines Gemisches verschiedener Verbindungen erscheint angesichts der guten Reproduzierbarkeit als äusserst unwahrscheinlich.

Präparative Vorschrift

Sämtliche Arbeiten müssen unter gereinigtem Stickstoff ausgeführt werden. In einem Schlenkrohr werden 380 mg (1 mMol) $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$ in 80 ml getrocknetem und N_2 -gesättigtem Chloroform gelöst. Von ungelösten Anteilen wird über eine G4-Fritte in ein weiteres Schlenkrohr abfiltriert. Unter Rühren mit einem Magnetrührer wird sodann ein gleichmässiger CO-Strom, der durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure getrocknet wird, durch die dunkelrote Lösung geleitet. Schon nach kurzer Zeit hellt sich diese auf, ein gelbbrauner Niederschlag scheidet sich ab, der sich in Laufe von 1–3 h über rotbraun nach hellgelb färbt. Anschliessend wird die feinpulvrige Substanz auf einer G4-Fritte gesammelt, erst mit Benzol, dann mit Pentan gewaschen und schliesslich im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Ausbeute 135 mg entspr. 90% bez. auf $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$. (Gef.: C, 7.98; Cl, 11.32; O, 11.50; Pd, 69.45. $\text{C}_2\text{ClO}_2\text{Pd}_2$ ber.: C, 7.89; Cl, 11.65; O, 10.53; Pd, 69.93%.)

*Institut für Anorganische Chemie der Universität,
München (Deutschland)*

ERNST OTTO FISCHER

*Anorg.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule,
München (Deutschland)*

ARND VOGLER

1 M. S. KHARASCH, R. C. SEYLER UND F. R. MAYO, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 882.

2 W. T. DENT, R. LONG UND G. H. WHITFIELD, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1588.

Eingegangen den 22. Juli 1964

J. Organometal. Chem., 3 (1965) 161–162

Schwefelhaltige Metallcarbonyle

VII*. Bis(äthylthio)kobaltcarbonyl

Die dunkelroten, unlöslichen Kobaltmercaptide sind den jüngsten Untersuchungen nach² polymere Substanzen der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{SR})_3]_n$. Kobalt(II)-mercaptide sind bisher nur in gelöster Form bekannt. Sie gehen in Gegenwart von Luft in die polymeren Kobalt(III)mercaptide über².

In Fortsetzung unserer Arbeiten über schwefelhaltige Kobaltcarbonylderivate und deren Rolle bei der Hydroformylierung schwefelhaltiger Olefine, untersuchten wir die Reaktion von Kohlenoxid mit Kobaltäthylmercaptiden.

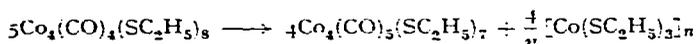
$[\text{Co}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3]_n$, hergestellt aus Kobaltacetat, Äthylmercaptan, und NaOH in Gegenwart von Luft und suspendiert in Hexan, reagierte bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck nicht mit Kohlenoxid.

* Für VI. Mitteilung, siehe Ref. 1.

Im Gegensatz zu der Reaktionsträgheit des polymeren Kobalt(III)äthylmercaptids absorbierte eine Methanollösung von $\text{Co}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$, hergestellt nach McCormick und Gorin² aus $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ und NaOH , schon bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck lebhaft ungefähr 0.7 Mol Kohlenoxid pro Atom Kobalt. Die ursprünglich grüne Lösung färbte sich dabei dunkelbraun. Als Hauptprodukt liess sich aus dem Produkt ein Bis(äthylthio)kobaltcarbonyl der Zusammensetzung $\text{Co}(\text{CO})(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ in Form von schwarzen glänzenden Kristallen isolieren. Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol deutete auf eine tetramere Struktur, der neue Komplex ist also als $\text{Co}_4(\text{CO})_4(\text{SC}_2\text{H}_5)_8$ (I) zu formulieren. Als Nebenprodukt entstand in kleinerer Menge das schon beschriebene³ $\text{Co}_4(\text{CO})_5(\text{SC}_2\text{H}_5)_7$ (II).

Gleicher Weise konnte die Bildung von (I) neben (II) beim Durchleiten von mit Äthylmercaptan gesättigtem Kohlenoxid durch eine Hexanlösung von Kobaltstearat beobachtet werden. Auch im schon untersuchten³ wässrig-heterogenen System $\text{CoSO}_4/\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}/\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ konnte nachträglich neben (II) als Hauptprodukt, auch die Bildung von (I) (allerdings in geringer Menge) nachgewiesen werden. Allgemein reagierte also Kobalt(II)äthylmercaptid mit Kohlenoxid immer unter der gleichzeitigen Bildung von (I) und (II), wobei aber die relativen Mengen der zwei Komplexe stark von den Versuchsbedingungen abhingen. (I) liess sich bei Zimmertemperatur mit Kohlenoxid nicht in (II) überführen, die beiden Komplexe sind also als Produkte paralleler Reaktionen aufzufassen.

(I) ist in Kohlenwasserstoffen und Methanol gut löslich und relativ luftbeständig. Die Substanz schmilzt bei Erwärmen nicht, bei $143\text{--}144^\circ$ beginnt Zersetzung unter Kohlenoxidentwicklung. In festem Zustand wird dabei bis 150° 1 Mol Kohlenoxid pro Atom Kobalt abgespalten und der feste Rückstand besitzt ungefähr die Zusammensetzung $\text{Co}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$. Wird (I) in gelöstem Zustand auf 150° erwärmt, so wird ein Teil des entwickelten Kohlenoxids unter Bildung von (II) absorbiert und daneben entsteht $[\text{Co}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3]_n$. (I) ist also bei Temperaturen um 150° geneigt, folgendermassen zu disproportionieren:



Bei höherer Temperatur wird auch Diäthylsulfid abgespalten und es bleibt Kobaltsulfid als fester Rückstand zurück.

Das Infrarotspektrum von (I) zeigt im C–O-Valenzschwingungsgebiet eine starke, zusammengesetzte Bande bei 1991 cm^{-1} , deren "Schultern" bei 1999 und 1988 cm^{-1} trotz des angewandten hohen Auflösungsvermögens (spektrale Spaltbreite $\sim 2.1\text{ cm}^{-1}$, Hexan-Lösung) nicht aufgelöst werden konnten. Ausserdem treten zwei Banden geringer Intensität bei 2009 cm^{-1} und 1947 cm^{-1} (^{13}CO -Isotopenbande) auf. Brücken-CO-Gruppen fehlen. Im übrigen Spektrenbereich treten die Absorptionsbanden der Äthylmercapto-Gruppe auf, die sehr gut mit den Banden anderer Schwermetall-äthylmercaptide übereinstimmen. Weder aus der Zusammensetzung, noch aus dem Infrarotspektrum der Verbindung konnten Schlüsse auf die Struktur gezogen werden.

Präparative Vorschrift

Zu 19 g (80 mMol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 14 g (225 mMol) Äthylmercaptan, gelöst in 300 ml Methanol, wurden unter Stickstoff in einem 2-l-Dreihalskolben mit Gaseinleitung, KPG-Rührer und Tropftrichter 9 g (225 mMol) NaOH , in 200 ml Methanol ge-

löst, langsam hinzugegeben. Die Lösung färbte sich dabei tiefgrün. Dann wurde der Stickstoff mit Kohlenoxid verdrängt und die Lösung 2 Stunden lang intensiv gerührt. Es setzte sofort Kohlenoxid-Absorption ein, die nach ungefähr einer Stunde stark nachliess. Insgesamt wurden etwa 1.2 N-l Kohlenoxid absorbiert, wobei sich die Lösung dunkelbraun färbte.

Dann wurde das Methanol bei Zimmertemperatur unter Vakuum abgesaugt, der Rückstand in 700 ml Hexan aufgenommen, filtriert und über eine Silikagel Säule (1.5 m lang, Durchmesser etwa 1 cm) zuerst mit 15 % Benzol enthaltendem Hexan, dann mit Benzol chromatografiert. Die mit 15 %-igem Benzol erhaltenen Fraktionen enthielten das $\text{Co}_4(\text{CO})_5(\text{SC}_2\text{H}_5)_7$ (II). Das $\text{Co}_4(\text{CO})_4(\text{SC}_2\text{H}_5)_8$ (I) war in den Benzol-Fraktionen enthalten (um die Reinheit des Präparats zu sichern empfiehlt es sich alle Fraktionen IR-spektroskopisch zu kontrollieren). Die (I) enthaltenden Fraktionen wurden im Vakuum zur Trockene eingedampft, der Rückstand in 160 ml Hexan aufgenommen und durch stufenweises Abkühlen auf -70° auskristallisiert. Ausbeute 2.8 g, entsprechend 17 % d.Th., bezogen auf eingesetztes $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Gef.: C, 28.47, 28.57; H, 4.89, 4.79; Co, 28.2, 28.7; S, 31.2, 31.3; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 764. 778. $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{Co}_4\text{O}_4\text{S}_8$ ber.: C, 28.69; H, 4.82; Co, 28.18; S, 30.66 %; Mol.-Gew., 836.)

Thermische Zersetzungen

Bei 400° in festem Zustand. (I) (0.1513 g) wurde in einem Schlenk-Rohr auf ungefähr 400° erhitzt. Es wurden 31.8 N-ml (1.42 mMol) Gas entwickelt, das der gaschromatographischen Analyse nach überwiegend aus Kohlenoxid bestand; ausserdem enthielt es Diäthylsulfid, Äthylmercaptan, 0.4 % Äthan, 3.0 % Äthylen und 0.8 % COS. Der Rückstand war 0.0651 g (Co, 56.2; S, 35.4 %). An der Wand des Schlenk-Rohres schlugen sich Flüssigkeitstropfen nieder, die gaschromatographisch als Diäthylsulfid identifiziert werden konnten.

Bei 150° in festem Zustand. (I) (0.2809 g) wurde in einem Schlenk-Rohr mittels eines Schwefelsäure-Bades auf 150° erhitzt. Es wurden 27.0 N-ml (1.21 mMol) Gas entwickelt; das entspricht 0.90 Mol Gas pro Atom Kobalt. Der Rückstand betrug 0.2390 g (Gef.: C, 25.0; H, 5.4; Co, 31.1; S, 32.7. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{CoS}_2$ ber.: C, 26.5; H, 5.5; Co, 32.6; S, 35.4 %.)

Bei 150° in gelöster Form. (I) (0.1201 g) wurde in 10 ml Cetan (für Cetanzahlbestimmung) gelöst in einem Schlenk-Rohr mittels eines Schwefelsäure-Bades auf 150° erhitzt. Es wurden ungefähr 18 ml Gas entwickelt, aus der anfangs klaren Lösung wurde viel Niederschlag ausgeschieden und an der Wand des Schlenk-Rohres setzte sich ein, für die polymeren Kobalt(III)mercaptide charakteristischer, dunkelroter Belag ab. Die dunkelbraune Cetanlösung zeigte das Infrarotabsorptionsspektrum von (II)³; (I) war nicht nachweisbar.

Ungarisches Erdöl und Erdgas Forschungsinstitut
"M.A.F.K.I.", Veszprém (Ungarn)

LÁSZLÓ MARKÓ
GYÖRGY BOR

1 S. A. KHATTAB, L. MARKÓ, G. BOR UND B. MARKÓ, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 373.

2 B. J. MCCORMICK UND G. GORIN, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 928.

3 E. KLUMPP, L. MARKÓ UND G. BOR, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 926.

Eingegangen den 17. August 1964