

7.) Kobaltcarbonyl und alkoholische Lauge

Die für die Reaktionen verwendete alkohol. Lauge wurde aus festem Kaliumhydroxyd (p. A. 86-proz., Merck) und 96-proz. Äthylalkohol hergestellt, die 4 n Lauge aus festem Kaliumhydroxyd und Methylalkohol. Zur Entfernung letzter Carbonat-Spuren wurde mit einigen Tropfen wäbr. Barytlauge versetzt und unter Stickstoff filtriert.

Bei der Umsetzung mit 4 n Lauge tritt bereits nach wenigen Sekunden völlige Entfärbung der Reaktionslösung ein, aus der sich ein rosafarbener Niederschlag, ein Gemisch von basischem Kobaltcarbonat und Kaliumcarbonat, ausscheidet. Bei Verwendung von alkohol. Lauge geringerer Konzentration macht sich eine vorübergehende Rotfärbung der Lösung durch gebildetes $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ bemerkbar. Diese bleibt mit $n/10$ Lauge bereits längere Zeit bestehen. Schließlich werden aber auch solche Reaktionslösungen unter Abscheidung des erwähnten Niederschlages völlig entfärbt.

Im Niederschlag wurden Co gravimetrisch als $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{CO}_3^{\ominus\ominus}$ durch Säure-zersetzung und nachfolgende CO_2 -Messung bestimmt. Das Filtrat nach der Carbonylat-Fällung wurde eingengt und zur Erfassung der noch gelösten Carbonat-Spuren durch Ansäuern zersetzt.

Versuchsergebnisse

mg [Co(CO) ₄] ₂	entspr. mMol	Normalität d. Lauge	CO	CO ₃ ^{⊖⊖}	Co ^{2⊖}	[Co(CO) ₄] [⊖]
			[Co(CO) ₄] ₂			
302	0.883	4 n	0.04	0.67	0.20	1.80
236	0.690	1 n	0.07	0.65	0.22	1.77
219.2	0.627	0.5 n	0.12	0.65	0.23	1.77
243.4	0.711	0.1 n	0.25	0.61	0.28	1.71

113. Walter Hieber und Helmut Fränkel: Über Metallcarbonyle, LIX. Mitteil.*): Die Bestimmung des Tetrakohlenoxyd („Carbonylat“)-Anions in Reaktionssystemen von Kobalt- und Eisencarbonylen

[Aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München]
(Eingegangen am 12. März 1953)

Systematische Untersuchungen der Basen-Reaktion der Metallcarbonyle, insbesondere der Tetracarbonyle des Kobalts und Eisens, erforderten eine einfache Methode zur Bestimmung der hierbei gebildeten Carbonylat-Anionen $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]^\ominus$. Sie beruht auf der Wasserunlöslichkeit der Tri-*o*-phenanthrolin-Metall(II)-Salz-Komplexe $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ bzw. $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]_2$; die Eisen-Verbindung mit dem Hydrogencarbonylat-Anion fällt auch aus stark alkalischen Lösungen. Wesentlich ist hierbei, daß die zu bestimmenden Komplex-Salze im Kation und Anion dasselbe Metall aufweisen; man kann so durch Bestimmung des Gesamtmetall-Gehaltes den Carbonylat-Gehalt ermitteln.

Bei der Untersuchung des Reaktionsverlaufs des Kobalt-tetracarbonyls mit verschiedenartigen Basen*) war es erforderlich, eine einfache Methode zur Bestimmung des in solchen Systemen gebildeten Carbonylat-Anions, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$,

*) LVIII. Mitteil.: W. Hieber, J. Sedlmeier u. W. Abeck, s. vorstehende Mitteil., Chem. Ber. 86, 700 [1953].

zu entwickeln. Bereits früher¹⁾ wurde zum Nachweis von Kobaltcarbonyl-wasserstoff und seiner Derivate die Fällung mit Tri-*o*-phenanthrolin-Nickel(II)-Kation als $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3] [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ verwendet.

Eine direkte Wägung des erhaltenen, wasserunlöslichen, durch seine großvolumige Beschaffenheit an Nickeldimethylglyoxim erinnernden Niederschlags ist indessen wegen seiner Oxydationsempfindlichkeit mit Schwierigkeiten verbunden und führt zu fehlerhaften Resultaten. So ergaben sich auch bei dem Versuch, das in der CO-Reaktion von Co(II)-Salzen bei Anwesenheit von Dithionit gebildete $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ als $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3] [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ gravimetrisch zu bestimmen, gegenüber der tatsächlich gemessenen CO-Absorption stets zu niedrige Werte²⁾. Kürzlich wurde, in Vereinfachung der früher von uns durchgeführten Nickel- bzw. Stickstoff-Bestimmung, die gasanalytische Messung des im frisch abgesaugten Niederschlag enthaltenen Kohlenoxyds, das auf Zusatz von Jod-Pyridin-Lösung entbunden wird, als quantitative Methode vorgeschlagen³⁾.

Unsere Untersuchungen haben nun gezeigt, daß es vorteilhafter ist, die Verbindung mit dem Tri-*o*-phenanthrolin-Kobalt(II)-Kation zur quantitativen Fällung des Kobaltcarbonyls heranzuziehen. Dieses Salz erweist sich nämlich als ebenso unlöslich wie der entsprechende Nickel-Komplex. Da die entstehende Verbindung im Kation und Anion dasselbe Metall aufweist, kann man nach dem Absaugen des Niederschlags in einem Porzellan-Filtertiegel direkt an der Luft verglühen und hernach unter den bekannten Bedingungen in Co_3O_4 als Wägeform überführen.

Das gleiche Prinzip hat sich auch für die Bestimmung des Eisencarbonyls bewährt. Durch Fällung mit Tri-*o*-phenanthrolin-Eisen(II)-Kation („Ferroun“) erhält man nämlich auch aus stark alkalischen Lösungen stets die Verbindung des Hydrogencarbonyls, $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3] [\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]_2$. Sogar bei $p_{\text{H}} \sim 14$ ist gemäß



die noch vorhandene Konzentration an $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]^\ominus$ groß genug, um den Komplex quantitativ zu fällen; es empfiehlt sich jedoch, stark alkalische Lösungen wegen der Empfindlichkeit des komplexen Fe(II)-Kations vorher zu verdünnen. Der Niederschlag kann durch Verglühen in Fe_2O_3 übergeführt und so quantitativ bestimmt werden.

Beschreibung der Versuche

I.) Bestimmung von Kobaltcarbonylat

Sämtliche Operationen sind unter peinlichstem Sauerstoffausschluß durchzuführen, solange noch gelöstes Carbonylat vorliegt.

Als Fällungsreagens dient eine $m/50$ -Lösung von $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Cl}_2$ aus 0.476 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 1.188 g *o*-Phenanthrolin-monohydrat in 100 ccm Wasser.

Arbeitsvorschrift: Die Carbonylat-Lösung wird unter ständigem Umschwenken tropfenweise mit dem Fällungsreagens versetzt (für je 100 mg $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ werden 20 ccm Reagens-Lösung benötigt). Der zunächst noch kolloidal fein verteilte, ockerfarbene Niederschlag wird durch Elektrolyt-Zusatz und kräftiges Schütteln zum Ausflocken gebracht.

¹⁾ W. Hieber u. H. Schulten, Z. anorg. allg. Chem. **232**, 17, 21 [1937].

²⁾ W. Hieber u. E. O. Fischer, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 292, 298 [1952], **271**, 233 [1953].

³⁾ H. W. Sternberg, I. Wender u. M. Orchin, Analytic. Chem. **24**, 174 [1952].

Nach dem Absetzen der Fällung prüft man durch Zugabe einiger Tropfen der Tri-*o*-phenanthrolin-Kobalt(II)-Salz-Lösung auf Vollständigkeit. Der Niederschlag wird durch einen A₂-Filtertiegel abgesaugt und 3mal mit je 20 ccm Wasser gewaschen; es ist darauf zu achten, daß der Tiegelinhalt stets mit Flüssigkeit bedeckt ist; erst zum Schluß wird kurz trockengesaugt. Schließlich verglüht man den Niederschlag im Tiegelofen bei etwa 600°; im allgemeinen ist nach etwa 20 Min. Gewichtskonstanz erreicht.

Berechnung: $g [\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus = g \text{ Auswaage} \times 1.4203$.

II.) Bestimmung von Eisencarbonylat

Als Fällungsreagens dient eine *m*/₅₀-Lösung von $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Cl}_2$ aus 0.398 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 1.188 g *o*-Phenanthrolin-monohydrat in 100 ccm Wasser.

Arbeitsvorschrift: Für die Fällung des $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]_2$ gelten die beim Kobalt angegebenen Bedingungen. Vor dem Absaugen des Niederschlags wird der Tiegelboden mit einem quantitativen Filter ausgelegt, um zu verhindern, daß die beim Verglühen schmelzende Substanz in die Fritte eindringt.

Es erwies sich als vorteilhaft, den Eisengehalt des Glührückstandes titrimetrisch zu ermitteln. Durch entsprechend vorsichtiges Verglühen läßt sich leicht erreichen, daß das entstandene Fe_2O_3 von kochender, konz. Salzsäure gelöst wird.

Berechnung: $g[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]^\ominus = \text{ccm } n/_{10} \text{KMnO}_4 \times 0.01126$.

Versuchsergebnisse

1.) Fällungsanalysen von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$

Als Test-Lösung wurde eine durch Umsetzung von Kobaltcarbonyl-Quecksilber mit Natriumsulfid hergestellte Carbonylat-Lösung⁴⁾ verwendet. Die Bestimmung des Titers erfolgte durch Oxydation mit ammoniakal. Wasserstoffperoxyd und anschließende Fällung des Kobalts als Pyridin-Rhodanid. Es wurden Lösungen verwandt, die je 10 ccm 46.36–261.0 mg $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ enthielten.

Analysenergebnisse

Vorgelegt mg $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$	Gefunden		Fehler %
	mg Co_3O_4	mg $\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$	
32.45	22.8	32.38	-0.2
52.20	36.6	52.00	-0.4
104.40	73.2	104.0	-0.4
156.60	110.5	157.0	+0.2
208.6	146.6	207.5	-0.5

2.) Fällungsanalysen von $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]^\ominus$

Die Test-Lösung wurde nach W. Hieber und W. Hübel⁵⁾ durch Basen-Reaktion des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Barytlaug unter besonderen Bedingungen hergestellt. Die Titer-Bestimmung erfolgte durch alkal. Oxydation des Carbonylats mit Wasserstoffperoxyd und anschließende maßanalytische Eisen-Bestimmung. Die zur Fällung verwendeten Lösungen enthielten je 10 ccm 80–90 mg $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]^\ominus$.

Analysenergebnisse

Vorgelegt mg $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]^\ominus$	Gefunden		Fehler %
	ccm <i>n</i> / ₁₀ KMnO_4	mg $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]^\ominus$	
67.1	5.94	66.8	-0.4
67.1	5.95	67.0	-0.2

⁴⁾ W. Hieber, E. O. Fischer u. E. Böckly, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 308, 314 [1952].

⁵⁾ W. Hieber u. W. Hübel, Z. Elektrochem. **57**, 235, 241 [1953].

Die weitere Überprüfung der Methode ergibt sich aus den folgenden Ergebnissen mit stark alkal. Carbonylat-Lösungen.

Als Test-Lösung wurde eine aus Eisenpentacarbonyl mit überschüssiger Natronlauge hergestellte Carbonylat-Lösung verwendet. Titer-Bestimmung wie oben beschrieben.

Analysenergebnisse bei Verwendung stark
alkalischer Carbonylat-Lösungen

Vorgelegt mg $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]^\ominus$	Gefunden		Fehler %
	ccm n_{10} KMnO_4	mg $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]^\ominus$	
40.13	3.58	40.31	+0.5
70.3	6.23	70.1	-0.3
130.18	11.58	130.37	+0.15
192.6	17.07	192.22	-0.2
287.86	25.52	287.27	-0.2

Wie die Versuchsergebnisse zeigen, beträgt die Fehlergrenze bei den durchgeführten Bestimmungen $\pm 0.5\%$. Dabei ist zu beachten, daß stets rein wäbr. Lösungen verwendet werden. Bei Anwesenheit von mehr als 5% organischer, mit Wasser mischbarer Lösungsmittel werden die Werte infolge der bereits merklichen Löslichkeit der Niederschläge zu niedrig gefunden; in solchen Fällen müssen durch entsprechenden Wasserzusatz die Bedingungen für die quantitative Ausfällung der Carbonylate hergestellt werden.

114. Gustav Ehrhart: Synthesen von α -Aminosäuren, IV. Mitteil.: β -Oxy- α -aminosäuren

[Aus dem Pharmazeutisch-Wissenschaftlichen Laboratorium der Farbwerke Hoechst,
Frankfurt/Main-Höchst]

(Eingegangen am 14. März 1953)

Aus den durch Umsetzung von Phenacetyl-amino-acetessigester mit aromatischen Säurechloriden erhältlichen Aroyl-phenacetyl-amino-acetessigester-Derivaten entstehen durch Abspaltung der Acetyl-Gruppe und Reduktion der Carbonylgruppe *erythro*- β -Oxy- α -aminosäuren.

Der in der I. Mitteilung¹⁾ beschriebene Phenacetyl-amino-acetessigester (I) läßt sich mit aromatischen Säurechloriden in Gegenwart von Alkali zu *C*-Acyl-Derivaten (II) umsetzen²⁾. Es gelingt leicht, durch Erwärmen mit verd. Salzsäure die *C*-Acetyl-Gruppe in II hydrolytisch abzuspalten und damit α -Amino- β -keto-carbonsäure-Derivate (III) zu erhalten³⁾. Durch anschließende

¹⁾ Chem. Ber. 82, 60 [1949].

²⁾ Dtsch. Bundes-Pat. 843406 v. 6. 6. 50.

³⁾ Dtsch. Bundes-Pat. 868904 v. 28. 12. 50.