

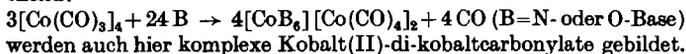
4. Walter Hieber und Josef Sedlmeier: Über Metallcarbonyle, LXII. Mitteil.*): Über die Reaktion des Kobalt-tetracarbonyls mit verschiedenartigen Basen II**)

[Aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München]
(Eingegangen am 24. Oktober 1953)

Die bei der Reaktion von $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ mit Aminen und Alkoholen beobachtete Valenzdisproportionierung des Carbonylmetalls:



tritt sinngemäß beim tetrameren Kobalt-tricarbonyl ein. Entsprechend:

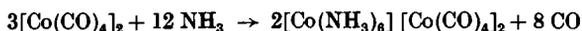


werden auch hier komplexe Kobalt(II)-di-kobaltcarbonylate gebildet.

Außer Aminen und Alkoholen sind andere N- und O-Basen, wie z. B. Nitrile, Säureamide, Ketone und cyclische Äther zu dieser Umsetzung befähigt. Zwischenstufen der Reaktion mit CO-haltigen Kationen konnten nicht nachgewiesen werden. Stärker basische Amine, wie z. B. Methylamin, Dimethylamin und Piperidin, werden durch das bei der Umsetzung entbundene CO carbonyliert.

Der Chemismus der Reaktion wird mit der Struktur der mehrkernigen Carbonyle in Zusammenhang gebracht.

In einer vorhergehenden Abhandlung**) konnte über die Reaktion von Kobaltcarbonyl mit Aminen und Alkoholen, d. h. mit N- bzw. O-Basen, berichtet werden, die unter Abgabe von CO zur Bildung komplexer Kobalt(II)-di-kobaltcarbonylate führt. Die schon lange bekannte Umsetzung des dimeren Carbonyls mit wäßrigem Ammoniak:



erwies sich als der Prototyp dieser Reaktion.

Im weiteren Verlauf dieser Untersuchungen wurde nunmehr die Umsetzung des Carbonyls mit Pyridin nochmals überprüft. Gerade das Pyridin hatte bei den „Substitutionsreaktionen“ an Metallcarbonylen eine besondere Rolle¹⁾ gespielt. Als „Schrittmacher“ sollte es den Eintritt anderer Substituenten erleichtern, zum Teil sogar überhaupt erst ermöglichen. Die damaligen Versuche²⁾ hatten zur Isolierung eines gelben, höchst pyrophoren Pulvers der Zusammensetzung $\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4$ geführt. Es hat sich nun gezeigt, daß die bei diesen Versuchen angewandten Substanzmengen zu groß waren. Das Reaktionsprodukt fällt nämlich in Form eines zähen, rötlichen Sirups an, bei dessen langwieriger Aufarbeitung bereits in geringem Umfang Zersetzung eintritt. Bei Durchführung der Reaktion im analytischen Maßstab konnten nunmehr verhältnismäßig leicht gut ausgebildete, orangefarbene Kristalle von Hexapyridin-kobalt(II)-di-kobaltcarbonylat erhalten werden. Leitfähigkeit und

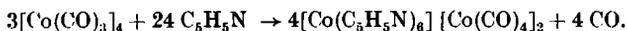
*) LXI. Mitteil.: W. Hieber u. W. Hübel, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 331 [1953].

**) Vorhergeh. Mitteil.: W. Hieber, J. Sedlmeier u. W. Abeck, Chem. Ber. **86**, 700 [1953]. ¹⁾ W. Hieber u. F. Sonneckalb, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 2421 [1928].

²⁾ W. Hieber, F. Mühlbauer u. E. A. Ehmman, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1090 [1932].

reaktives Verhalten der Verbindung sind mit dieser Formulierung in völliger Übereinstimmung. Demnach vermag also auch das Pyridin seine CO-substituierende Wirkung nur bei gleichzeitiger Disproportionierung des Carbonyls zu entfalten.

Es war nun festzustellen, ob diese Disproportionierungsreaktion auf das dimere Tetracarbonyl beschränkt ist, oder ob auch Carbonyle anderer CO-Stufen in gleicher Weise zu reagieren vermögen. Zur Klärung dieser Frage schien eine eingehende, quantitative Untersuchung der Umsetzung von tetramerem Kobalt-tricarbonyl mit Pyridin geeignet. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist infolge der minimalen Löslichkeit des Tricarbonyls entsprechend geringer, jedoch wird auch hier das angewandte Carbonyl schließlich quantitativ in Hexa-pyridin-kobalt(II)-di-kobaltcarbonylat übergeführt. Der Reaktionsverlauf kann durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:



Die Bildung dieser ionogen gebauten Carbonylate ist somit energetisch stets bevorzugt.

Eine Reihe weiterer Versuche ergab ferner, daß außer den untersuchten Aminen und Alkoholen auch andere Typen von N- und O-Basen eine solche Disproportionierung des Carbonyls bewirken. So wurde besonders die Reaktion mit Acetonitril untersucht. Tatsächlich konnte auch hierbei ein entsprechendes Salz, nämlich Hexa-acetonitril-kobalt(II)-di-kobaltcarbonylat isoliert werden. Infolge der geringen Neigung des Nitrils, derartige Komplexionen zu bilden, ist die in roten Prismen erhaltene Verbindung nur bis etwa -10° beständig. Bei Zimmertemperatur geht sie unter Schwarzfärbung in koordinativ ungesättigte Typen mit 1 bis 2 Molekülen Acetonitril am Kation über. Längere Einwirkung von überschüssigem Nitril führt in reversibler Weise wieder zu einer roten Lösung der Hexa-acetonitril-Verbindung. Diese letztere erweist sich auf Grund ihrer Leitfähigkeit als echter Einlagerungskomplex mit normaler Salzstruktur. Die Bildung des bisher unbekanntes Kobalt(II)-hexa-acetonitril-Kations zeigt besonders deutlich, wie ungewöhnlich begünstigt die Entstehung maximal koordinierter Kationen bei diesen Reaktionen ist. Die vorliegenden Bedingungen sind nämlich geradezu ideal. Während z.B. bei der Einwirkung des Nitrils auf wasserfreies Kobaltchlorid erst das Metall-Halogengitter aufgebrochen werden mußte, entsteht hier das Kation direkt im Medium des Komplexliganden.

Zu den N- und O-Basen, die mit Kobaltcarbonyl polar gebaute Kobalt(II)-kobaltcarbonylate ergeben, gehören auch primäre aromatische Amine, Säureamide, Ketone und cyclische Äther. Es bestehen zwar hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit und der Vollständigkeit der Umsetzung beträchtliche Unterschiede, prinzipiell wurde aber in all diesen Fällen die Entstehung von Kobalt(II)-Kation und Carbonylat-Anion im Verhältnis 1:2 beobachtet. So wird z.B. die dunkelrotbraune, nahezu undurchsichtige Lösung von Kobaltcarbonyl in Aceton in wenigen Minuten unter lebhafter Gasentwicklung ganz hellrot, während eine Lösung in Tetrahydrofuran sich überhaupt nicht

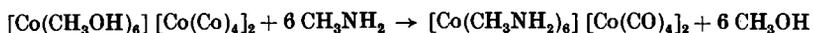
merklich verändert. Trotzdem ist auch hier nach 6 Stdn. fast völlige Umsetzung festzustellen. Mit Anilin, in Xylol gelöst, ist dagegen auch nach Tagen kein vollständiger Umsatz zu erreichen. Die lange Einwirkungsdauer hat außerdem schon wieder Zerfallserscheinungen zur Folge, wie dies bei der Reaktion mit Wasser**) dargelegt wurde. Von einer Isolierung der festen Reaktionsprodukte wurde in diesen letzteren Fällen abgesehen, da dies infolge der bei so schwachen Komplexbildnern zu erwartenden Zersetzlichkeit große Schwierigkeiten bereiten dürfte.

Die nunmehr vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß wohl alle Verbindungen, die normal dreibindigen Stickstoff bzw. zweibindigen Sauerstoff enthalten, soweit sie als kationische Komplexliganden überhaupt in Frage kommen, mit Kobaltcarbonylen unter Bildung entsprechender Salze reagieren. Dieses bemerkenswert starre Verhalten bildet einen auffallenden Gegensatz zu den Reaktionen mit dem trimeren Eisentetracarbonyl, bei dem solche einfach gebauten Carbonylate nur als Endstufen neben einer Vielfalt von Zwischenprodukten auftreten. Im Interesse einer experimentellen Stützung der Anschauungen über den Chemismus dieser eigenartigen Disproportionierung, wäre es nun wünschenswert, auch beim Kobalt solche Zwischenstufen der Reaktion zu isolieren. Einen gewissen Fingerzeig schien die Beobachtung zu geben, daß bei der Umsetzung mit stärker basischen Aminen wie z. B. wasserfreiem Äthylendiamin nur ein Teil des gemäß der allgemeinen Disproportionierungsgleichung zu erwartenden Kohlenoxyds frei wird. Es wurde daher angenommen, daß in dem erhaltenen ölig sirupösen Reaktionsprodukt noch Zwischenstufen mit kationisch fixiertem CO vorhanden sind.

Zur Klärung des Sachverhalts wurde eine ausgedehnte Untersuchung der Umsetzung von Kobaltcarbonyl mit Methylamin durchgeführt. Bei dieser Reaktion, die bereits unter 0° recht heftig abläuft, werden nämlich nur Spuren Kohlenoxyd entbunden. Es entsteht ein rotes Öl, das mit Wasser unter Fällung von Kobalthydroxyd reagiert. Die Carbonylatbestimmung im Filtrat ergibt mit 1.4 g-Ion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus / [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ nur unbedeutend mehr, als gemäß der Umsetzung $3 \text{Co}^0 \rightarrow 2 \text{Co}^\ominus + \text{Co}^{2\ominus}$ zu erwarten ist. Weder bei der hydrolytischen Abscheidung des Kations, noch bei der Fällung des Anions ist eine CO-Entwicklung zu beobachten. Man muß also zwangsläufig annehmen, daß das fehlende Kohlenoxyd für eine Carbonylierungsreaktion verbraucht wurde. In der Tat gelang es, aus dem Reaktionsgemisch Acetamid durch Sublimation zu isolieren. Somit läßt sich der Reaktionsverlauf wie folgt darstellen:

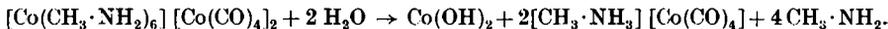


Das Hexa-methylamin-kobalt(II)-di-kobaltcarbonylat, dessen Isolierung aus dem erhaltenen Öl nicht möglich war, konnte nach

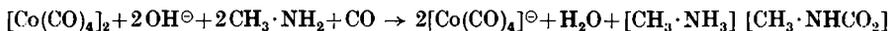


dargestellt werden. Das Beispiel dieser Reaktion zeigt besonders deutlich die unterschiedliche Stabilität der Verbindungen mit O- bzw. N-Basen. Während

das Hexa-methanol-Salz im festen, kristallisierten Zustand nicht existenzfähig ist, kann man nach Zusatz von Amin ohne besondere Schwierigkeiten die entsprechenden Hexa-amin-Typen erhalten. Die hellroten Kristalle der dargestellten Verbindung sind äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Bereits mit Spuren Wasser erfolgt Hydrolyse gemäß:



Zur Durchführung der Reaktion war daher peinlichster Feuchtigkeitsausschluß erforderlich. Wasserspuren bewirken nämlich nicht nur die erwähnte hydrolytische Zersetzung, sie haben auch eine echte Basenreaktion mit Hydroxylionen zur Folge. So werden durch diese Nebenreaktionen entsprechend



mit 10 *n* wäßr. Lösung von Methylamin 1.65, mit Methylaminhydrat sogar bis zu 1.76 g-Ion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus/[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ gebildet. Auch mit feuchtem, etwa nur über Natronkalk getrocknetem Amin entstehen stets über 1.5 g-Ion Carbonylat pro Mol dimeren Carbonyls.

Bei Verwendung von Dimethylamin an Stelle von Methylamin ergaben sich keine neuen Gesichtspunkte. Die Experimentalbefunde deuten auch in diesem Fall auf eine Carbonylierung desamins. Nach massenspektroskopischen Untersuchungen von H. W. Sternberg, I. Wender u. a.³⁾ soll dabei *N*-Dimethylformamid und Tetramethylharnstoff gebildet werden. Der dem gebildeten Harnstoffderivat äquivalente Wasserstoff konnte jedoch in der erwähnten Arbeit nicht nachgewiesen werden. Unverständlich ist auch die dort beschriebene Bildung von Wasser in einem System von Kobaltcarbonyl und wasserfreiem Dimethylamin. Nach eigenen Erfahrungen sind die bei diesen Versuchen angewandten Trocknungsmethoden nicht ausreichend. Die genannten Autoren haben außerdem eine Reaktion mit Piperidin angegeben, bei der zufolge



ein Salz mit edelgaskonfiguriertem Kobalt(I)-Kation entstehen soll. Die experimentellen Belege für diese Auffassung waren indessen reichlich lückenhaft. Der Verbleib des Kations $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{B}]^\ominus$ ($\text{B} = \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$) nach Fällung des Carbonylats ist nämlich vollkommen unklar. Angesichts der fundamentalen Bedeutung, welche dieser Verbindung für das Verständnis der Disproportionsreaktion zukäme, wurde die beschriebene Umsetzung wiederholt und genauestens untersucht. Hierbei konnte festgestellt werden, daß sich diese Reaktion keineswegs grundsätzlich von den früher untersuchten Fällen unterscheidet. Insbesondere war es nicht möglich, kationisch fixiertes CO nachzuweisen. Sowohl das Kation als auch das Anion lassen sich fällen, ohne daß Kohlenoxyd frei wird. Auch für das Vorliegen von positiv einwertigem Kobalt fehlen alle Anzeichen. Das ölige Reaktionsprodukt scheidet mit wäßr. Natriumsulfidlösung sofort normales Kobalt(II)-sulfid ab.

³⁾ H. W. Sternberg, I. Wender, R. A. Friedel u. M. Orchin, J. Amer. chem. Soc. 75, 3265 [1953].

Ein besonderes, aber durchaus nicht prinzipiell neues Merkmal der Umsetzung besteht darin, daß sie je nach Wahl der Reaktionsbedingungen mehr oder weniger vollständig abläuft. Während bei direktem Aufkondensieren des Amins bis zu 60 % Carbonylat gebildet werden, beträgt die Ausbeute bei Durchführung der Reaktion in Xylol nur knapp 50 %. Eine genaue Stoffbilanz dieser Umsetzung ergab die Bildung von 48.7 % Carbonylat neben 24.0 % Kobalt(II)-Kation; 26.1 % des Carbonyls verblieben in der Xylolphase. Somit besteht kein Zweifel, daß es sich hier um eine unvollständig verlaufende Gleichgewichtsreaktion handelt. Es wäre auch schwer verständlich, wenn, wie dies die Autoren etwa beim Dimethylamin beschreiben, die gleiche Reaktion unter den gleichen Temperatur- und Druckbedingungen einmal zu $[\text{Co}[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_6] [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, das andere Mal zu $[\text{Co}(\text{CO})_4(\text{CH}_3)_2\text{NH}] [\text{Co}(\text{CO})_4]$ führen würde. Es ist durchaus möglich, ja sogar wahrscheinlich, daß Verbindungen wie $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{B}] [\text{Co}(\text{CO})_4]$ als Zwischenprodukte der Disproportionierung auftreten; es dürfte sich dabei jedoch nur um kurzlebige, sehr instabile Moleküle handeln. Auf keinen Fall ist es gerechtfertigt, den hier erhaltenen Ölen eine solche Konstitution zuzuschreiben.

Nachdem nunmehr erwiesen ist, daß bei der Umsetzung mit stärker basischen, primären oder sekundären Aminen außerordentlich leicht eine Carbonylierung stattfindet, wurde die zu Beginn der Untersuchungen durchgeführte Reaktion mit wasserfreiem Äthylendiamin nochmals in dieser Hinsicht überprüft. Auch hier konnten keine Anhaltspunkte für das Vorliegen CO-haltiger Kationen gefunden werden. Die Jod-Pyridinzerersetzung des öligen Reaktionsprodukts liefert stets nur das dem gebildeten Carbonylat entsprechende Kohlenoxyd. Das fehlende CO muß auch in diesem Fall wieder mit dem Amin reagiert haben. Das dimere Kobalt-tetracarbonyl unterscheidet sich in dieser Hinsicht grundsätzlich vom trimeren Eisen-tetracarbonyl, bei dem solche Amincarbonylierungen nicht beobachtet werden.

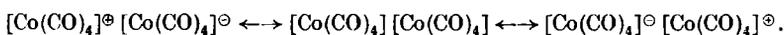
Eine Zusammenstellung der Leitfähigkeiten der neu dargestellten Verbindungen in Aceton (20°, $\nu = 1250$) zeigt wiederum das für normale Elektrolyte typische Bild:

Verbindung	molare Leitfähigkeit
$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6] [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$	210
$[\text{Co}(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_6] [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$	200
$[\text{Co}(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_{1,66}] [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$	50
$[\text{Co}(\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2)_6] [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$	190
$[\text{Co}[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]_6] [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$	180

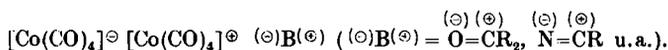
Bei der koordinativ ungesättigten Acetonitrilverbindung liegt ein weniger polarer Typ vor, wie dies bereits bei dem entsprechenden Methanolsalz** dargelegt wurde. Auch hier steigt die Leitfähigkeit nur langsam an und erreicht erst nach mehreren Stunden den Wert der Hexa-aceton-Verbindung.

Abschließend sollen noch einige Betrachtungen allgemeiner Natur über den Chemismus der hier so ausführlich untersuchten Basenreaktionen angestellt werden. Die Tatsache, daß gerade die mehrkernigen Carbonyle $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$, $[\text{Co}(\text{CO})_3]_4$ so leicht mit N- und O-Basen unter Bildung ionogener

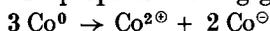
Komplexe reagieren, muß in engem Zusammenhang mit ihrer Konstitution stehen. Die im Vorangehenden mitgeteilten Experimentalbefunde bilden eine wesentliche Stütze für das schon vor einem Jahrzehnt auf Grund valenztheoretischer Überlegungen gewonnene Strukturbild der mehrkernigen Carbonyle⁴⁾. Nach dieser Auffassung erstrecken sich die Valenzelektronen mit endlicher Dichte über das ganze Molekül. Beim dimeren Kobalt-tetracarbonyl etwa läßt sich dieser Sachverhalt mit Hilfe der mesomeren Schreibweise wie folgt wiedergeben:



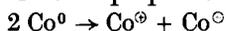
Das im Grundzustand elektrisch symmetrische Molekül wird nun im Dipolfeld der sich nähernden Base polarisiert:



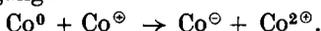
Schließlich wird das Carbonylat-Anion abgestoßen und damit der erste Schritt der Disproportionierung vollendet. Ob es nun im weiteren Verlauf zur kurzzeitigen Bildung von $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{B}]^\ominus$ kommt oder ob instabile $[\text{CoB}_6]^\ominus$ -Ionen unter spontaner Abgabe des „kationischen“ CO entstehen, kann experimentell vorläufig nicht entschieden werden. Jedenfalls stabilisiert sich das unbeständige Kobalt(I)-Kation sehr rasch durch Übergang zum Kobalt(II)-hexammin-Typ bei gleichzeitiger Reduktion der äquivalenten Menge Kobaltcarbonyl. Die summarische Disproportionierungsgleichung:



zerfällt hiernach in eine eigentliche Disproportionierung:



und in einen Redoxvorgang:



So bildet die Aufklärung dieser Reaktion einen wesentlichen Beitrag zur chemischen Charakterisierung der Carbonyle, insbesondere des Kobalts, wie überhaupt der mehrkernigen Metall-Kohlenoxydverbindungen.

Dem Bund der Freunde der Technischen Hochschule München (Stiftung der Lechemie, Gersthofen) sowie dem Verband der chemischen Industrie, Fonds der Chemie, sind wir für ihre wertvolle Unterstützung zu besonderem Dank verbunden.

Beschreibung der Versuche

Äußerste Reinheit aller Reaktionskomponenten und peinlichster Sauerstoffausschluß sind für die Durchführung der Versuche unerläßlich. Im übrigen wird bezüglich der Untersuchung des Reaktionsverlaufs, der Isolierung, Analyse und Leitfähigkeitsmessung fester Reaktionsprodukte auf die bereits beschriebene Methodik verwiesen**).

1. Kobaltcarbonyl und Pyridin

413.2 mg $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ (entspr. 1.208 mMol) reagierten mit 10 ccm reinstem, wasserfreien Pyridin unter lebhafter Gasentwicklung. Nach 15 Min. hatte sich eine klare, orangerote Lösung gebildet. Bei der Umsetzung wurden 68.8 ccm CO (3.069 mMol), entspr. 2.54 CO/ $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, frei. Beim Eindunsten der Reaktionslösung verblieb ein roter

⁴⁾ W. Hieber u. F. Seel, Angew. Chem. 55, 6 [1942].

sirupartiger Rückstand. Durch zweimaliges Digerieren mit Petroläther (Sdp. 30–40°) konnte das Reaktionsprodukt in quantitativer Ausbeute in rötlich-orangerfarbenen Kristallen erhalten werden.

$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ Ber. Co 20.20 CO 25.59 Gef. Co 19.79 CO 25.25

Leitfähigkeit: 19.9 mg Sbst. in 28.1 ccm Aceton;

$$\kappa = 168.8 \times 10^{-6} \Omega^{-1}; \nu = 1237 \text{ l/Mol}; \mu = 209 \Omega^{-1}.$$

Die Verbindung ist ziemlich luftempfindlich, in Wasser, Aceton und Alkohol gut löslich. Die wäbr. Lösung gibt die normalen Ionenreaktionen.

2. Kobalt-tricarbonyl und Pyridin

307.8 mg $[\text{Co}(\text{CO})_3]_4$ (entspr. 0.538 mMol) lösen sich in 10 ccm Pyridin langsam unter gelinder Gasentbindung. Bis zur völligen Auflösung wurden 15.2 ccm CO (0.678 mMol), entspr. 1.260 CO/ $[\text{Co}(\text{CO})_3]_4$ frei. Die klare, orangerote Lösung wurde mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit Tri-*o*-phenanthrolin-kobaltchlorid-Lösung versetzt. Der ockerfarbene Carbonylniederschlag lieferte beim Verglühen 167.7 mg Co_3O_4 , entspr. 2.588 g-Ion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus/[\text{Co}(\text{CO})_3]_4$.

Bei einem zweiten Versuch wurde die erhaltene Reaktionslösung eingedunstet und der zurückgebliebene Sirup durch wiederholte Behandlung mit Petroläther zur Kristallisation gebracht. Die Verbindung ist mit dem unter 1. beschriebenen Hexa-pyridin-kobalt(II)-di-kobaltcarbonylat identisch.

$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ Ber. Co 20.20 CO 25.59 Gef. Co 19.93 CO 25.40

3. Kobaltcarbonyl und Acetonitril

a) Hexa-acetonitril-kobalt(II)-di-kobaltcarbonylat: 451.0 mg $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ (entspr. 1.319 mMol) ergaben mit 10 ccm Acetonitril eine dunkelrotbraune Lösung. Bei gelindem Erwärmen setzte die Reaktion unter Gasentwicklung und Farbaufhellung ein. Im Verlauf 1 Stde. wurden 79.9 ccm CO (3.565 mMol), entspr. 2.703 CO/ $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, entbunden. Die Reaktionslösung hinterließ bei vorsichtigem (-20°) Eindunsten i. Hochvak. rote Prismen, die 2 Stdn. bei -15° getrocknet wurden.

$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ Ber. Co 27.32 CO 34.63 N 12.99

Gef. Co 26.81 CO 33.99 N 13.52

(Die Werte für Co und CO wurden etwas zu niedrig, der N-Wert etwas zu hoch gefunden, da die Substanz schwer frei von anhaftendem Acetonitril zu erhalten ist.)

Leitfähigkeit: 15.2 mg Sbst. in 28.9 ccm Aceton;

$$\kappa = 161.7 \times 10^{-6} \Omega^{-1}; \nu = 1256 \text{ l/Mol}; \mu = 203 \Omega^{-1}.$$

Die Verbindung ist nur bis etwa -10° beständig, bei Zimmertemperatur schmilzt sie unter Abgabe von Acetonitril und wird schwarz. Sie ist in Wasser, Aceton und Alkohol gut löslich. Die wäbr. Lösung gibt die, für $\text{Co}^{2\oplus}$ und $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ charakteristischen Reaktionen.

b) Acetonitrilärmere Typen: Die Hexa-acetonitril-Verbindung gibt bei $+20^\circ$ i. Hochvak. spontan Acetonitril ab. Dabei entsteht eine tiefschwarze, glänzende Substanz, deren Gehalt an Acetonitril kontinuierlich abnimmt. Nach etwa 1 Stde. ist annähernde Gewichtskonstanz erreicht: Gef. 38.06% Co und 47.99% CO, entspr. einem Verhältnis 1 Co:2.653 CO; damit ergibt sich die Formulierung $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_{1.56}][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$.

Leitfähigkeit: 9.5 mg Sbst. in 25.2 ccm Aceton;

$$\kappa = 41 \times 10^{-6} \Omega^{-1}; \nu = 1233 \text{ l/Mol}; \mu = 50.6 \Omega^{-1}.$$

Die zunächst bräunlich-rote Aceton-Lösung hellte sich im Verlauf mehrerer Stunden zusehends auf. Gleichzeitig stieg die Leitfähigkeit stetig an. Nach 16 Stdn. war die Lösung hellrot und zeigte konstant $\kappa = 143 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$, entspr. $\mu = 176.5 \Omega^{-1}$.

Die mikrokristalline Verbindung ist ziemlich luftempfindlich. Sogar unter reinstem, sauerstoff-freiem Stickstoff findet langsam Zersetzung unter Abgabe von CO und Bildung von metallischem Kobalt statt. Die Lösungen in Aceton, Pyridin und Alkohol sind bräunlich. Durch längere Einwirkung von überschüss. Acetonitril kann der größte Teil der Substanz wieder in das rote Hexa-acetonitril-Salz übergeführt werden.

4. Kobaltcarbonyl und Anilin

217.3 mg $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ (entspr. 0.635 mMol) reagierten mit einer Lösung von 1.0 g Anilin in 10 ccm Xylol außerordentlich langsam unter kaum merklicher Gasentwicklung. Nach 24 Stdn. betrug die Menge entbundenen CO 39.7 ccm (1.771 mMol), entspr. 2.787 CO/ $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$. Eine merkliche Farbänderung der Lösung wurde nicht beobachtet. Auch nach Zusatz von 50 ccm Wasser blieb die Xylolschicht dunkelbraun und trübe, während die wäßr. Phase leicht gelblich wurde. Der mit Tri-*o*-phenanthrolin-nickelchlorid gefällte Carbonylat-Niederschlag ergab 69.3 ccm CO (3.092 mMol), entspr. 1.216 g-Ion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^{2+}/[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$. Die Xylolschicht enthielt noch Kobaltcarbonyl. In einem weiteren Versuch wurde das gebildete Co^{2+} gefällt. 342.0 mg $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ (entspr. 1.00 mMol) lieferten 60.4 ccm CO (2.695 mMol). Mit Natriumsulfid wurden 36.9% des Gesamt-Co gefällt. Das Eindunsten der Reaktionslösung führt zu schwarzen, schon teilweise zersetzten Produkten.

5. Kobaltcarbonyl und Acetamid

367.4 mg $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ (entspr. 1.074 mMol) wurden in 10 ccm Xylol gelöst und mit 5 ccm einer 20-proz. wäßr. Acetamidlösung intensiv geschüttelt. Bereits nach wenigen Minuten färbte sich die wäßr. Phase schwach rosa. Nach 3 Stdn. war die Xylolschicht fast völlig entfärbt. Es wurden 62.6 ccm CO (2.793 mMol), entspr. 2.60 CO/ $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, entbunden. Die Fällung mit Tri-*o*-phenanthrolin-kobaltchlorid ergab 169.0 mg Co_3O_4 entspr. 1.31 g-Ion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^{2+}/[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$. Ein zweiter Versuch wurde zur Bestimmung des entstandenen Co^{2+} durchgeführt. 213.0 mg $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ (entspr. 0.623 mMol) lieferten 35.9 ccm CO (1.602 mMol), entspr. 2.571 CO/ $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$. 32.7% des Gesamt-Co konnten als Sulfid gefällt werden.

6. Kobaltcarbonyl und Aceton

327.4 mg $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ (entspr. 0.957 mMol) wurden in 10 ccm Aceton gelöst. In lebhafter Reaktion entstand in wenigen Minuten eine hellrote Lösung. Die dabei entwickelte Gasmenge betrug 58.8 ccm CO (2.623 mMol), entspr. 2.740 CO/ $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$. Der nach vorheriger Verdünnung mit 50 ccm Wasser erhaltene Carbonylatniederschlag enthielt 114.0 ccm CO (5.086 mMol), entspr. 1.328 g-Ion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^{2+}/[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$. In einem zweiten Versuch wurde Co^{2+} als Sulfid abgeschieden. 412.0 mg $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ (entspr. 1.205 mMol) ergaben 72.6 ccm CO (3.239 mMol), entspr. 2.688 CO/ $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$. Der Sulfidniederschlag enthielt 33.44% des Gesamt-Co.

Beim Eindunsten der Reaktionslösung trat Zersetzung ein.

Leitfähigkeit der Reaktionslösung: 9.7 mg $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ in 23.8 ccm Aceton;

$$\kappa = 145.1 \times 10^{-6} \Omega^{-1}; v = 1260 \text{ l/Mol}; \mu = 183 \Omega^{-1}.$$

7. Kobaltcarbonyl und Tetrahydro-furan

511.8 mg $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ (entspr. 1.497 mMol) gelangten mit 20 ccm reinstem, peroxyd-freien Tetrahydro-furan zur Umsetzung. Es entstand eine dunkle, braunrote Lösung, ohne daß Gasentwicklung oder Farbänderung auf eine Reaktion hinwies. Nach zwei Tagen konnten jedoch 88.6 ccm CO (3.953 mMol), entspr. 2.644 CO/ $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, abgepumpt werden. Die Lösung hatte sich während dieser Zeit kaum merklich verfärbt. Beim Verdünnen mit 50 ccm Wasser wurden nochmals 2.1 ccm CO frei. Die gesamte CO-Abgabe betrug also 2.704 CO/ $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$. Die bräunlich-gelbe wäßr. Lösung gab mit Tri-*o*-phenanthrolinkobaltchlorid den üblichen Carbonylatniederschlag. Es wurden 231.3 mg Co_3O_4 , entspr. 1.288 g-Ion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^{2+}/[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ erhalten. In einem zweiten Versuch wurde die CO-Abgabe zeitlich verfolgt.

Einwaage: 527.3 mg $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ (entspr. 1.542 mMol)

Versuchsdauer	h	1	2	3	4	5	6	24
CO-Abgabe	ccm	39.6	65.3	76.8	84.5	89.3	91.4	91.4

Beim Verdünnen mit Wasser wurden nochmals 2.6 ccm CO frei, anscheinend ist Kohlenoxyd in Tetrahydro-furan etwas löslich. Daher war die Gasentwicklung auch

nicht direkt zu beobachten. Die CO-Abgabe betrug also insgesamt 94.0 ccm (4.194 m Mol), entspr. 2.720 CO/[Co(CO)₄]₂. Mit Natriumsulfid wurden 34.05% des Gesamt-Co gefällt. Versuche zur Isolierung des festen Reaktionsproduktes scheiterten an der großen Zersetzlichkeit der Substanz.

8. Kobaltcarbonyl und Methylamin

a) Reaktion mit wasserfreiem Methylamin: Besonders schwierig war es bei diesen Versuchen, wirklich die letzten Spuren Feuchtigkeit auszuschließen. Wasser bewirkt nämlich eine Reihe von störenden Nebenreaktionen, die das ganze Bild verfälschen. Daher mußten die Reaktionsgefäße bei 500° i. Hochvak. von der adsorbierten Feuchtigkeit befreit werden. Das verwendete Methylamin, dargestellt aus dem Hydrochlorid und festem Ätznatron im elektr. Ofen, wurde durch lange, mit Ätznatron und Bariumoxyd beschickte Trockenaggregate geleitet und schließlich wiederholt über jeweils frisch bereiteten Natriumpulver kondensiert.

513.6 mg [Co(CO)₄]₂ (entspr. 1.502 mMol) gaben mit 5 ccm Methylamin bei -20° in heftiger Reaktion eine tiefrote Lösung. Dabei wurden nur Spuren CO frei. Nach dem Absieden des überschüssigen Amins bei Zimmertemperatur verblieb ein rotes Öl. Bei Zusatz von 50 ccm Wasser schieden sich grünliche, mit Lauge rosa werdende Flocken von Co(OH)₂ aus. Der Niederschlag enthielt 29.8% des Gesamt-Co. Im Filtrat wurde das gebildete Carbonylat bestimmt:

251.6 mg Co₃O₄, entspr. 1.391 g-Ion [Co(CO)₄][⊖]/[Co(CO)₄]₂

In einem besonderen Versuch wurde das ölige Reaktionsprodukt i. Hochvak. sublimiert. Bei 40–50° schied sich an den Gefäßwänden ein eisblumenartiger Beschlag ab. Nach Flüchtigkeit, Löslichkeit und Schmelzpunkt (83° C) handelte es sich dabei um Acetamid. Der immer noch ölige Sublimationsrückstand zersetzte sich bei weiterem Erhitzen unter Schwarzfärbung.

b) Reaktion mit 10*n* wäßr. Methylaminlösung: Eine Lösung von 312.0 mg [Co(CO)₄]₂ (entspr. 0.912 mMol) in 15 ccm Petroläther (60–80° Sdp.) wurde mit 5 ccm einer 10*n* wäßr. Lösung des Amins kräftig geschüttelt. Schon nach wenigen Minuten war die Carbonyllösung vollständig entfärbt. Bei der Reaktion wurden etwa 2 ccm CO frei. Die wäßr. Phase schied langsam rosa Flocken von basischem Kobaltcarbonat aus. Nach Verdünnung mit 50 ccm Wasser wurde filtriert. Der Niederschlag enthielt 16.2% des Gesamt-Co. Die Carbonylatbestimmung im Filtrat ergab 181.3 mg Co₃O₄, entspr. 1.650 g-Ion [Co(CO)₄][⊖]/[Co(CO)₄]₂.

c) Reaktion mit Methylaminhydrat: 218.0 mg [Co(CO)₄]₂ (entspr. 0.6375 mMol) reagierten mit 5 ccm Methylaminhydrat, dargestellt aus dem wasserfreien Amin und der entspr. Menge Wasser, unter Bildung einer roten Lösung. CO wird dabei höchstens in Spuren frei. Bei Zusatz von 50 ccm Wasser trat wiederum Hydrolyse unter Ausscheidung von basischem Kobaltcarbonat ein. Die Fällung enthielt 11.1% des gesamten Kobalts. Die Carbonylatbestimmung im Filtrat ergab 135.2 mg Co₃O₄, entspr. 1.760 g-Ion [Co(CO)₄][⊖]/[Co(CO)₄]₂.

d) Hexa-methylamin-kobalt(II)-di-kobaltcarbonylat: Die Reaktionslösung aus 528.4 mg [Co(CO)₄]₂ (entspr. 1.545 mMol) und 20 ccm Methanol wurde i. Hochvak. bei -20° vorsichtig eingedunstet. Auf den verbleibenden roten Sirup wurden 3 ccm wasserfreies Methylamin kondensiert. Die beim Auftauen erhaltene Lösung ließ nach dem Absieden des Amins einen roten Kristallbrei zurück, der i. Hochvak. 3 Stdn. bei 25° getrocknet wurde.

[Co(CH₃NH₂)₆][Co(CO)₄]₂ Ber. Co 30.12 CO 38.16 N 14.31

Gef. CO 30.86 CO 38.12 N 13.81

Leitfähigkeit: 12.2 mg Sbst. in 26.2 ccm Aceton;

$\kappa = 150.2 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$; $\nu = 1261$ l/Mol; $\mu = 189 \Omega^{-1}$.

Die in hellroten Kristallen erhaltene Verbindung ist außerordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindlich. In Aceton und absol. Äthanol ist sie gut löslich, jedoch wird bereits durch Spuren Wasser Kobalthydroxyd ausgeschieden.

9. Kobaltcarbonyl und Dimethylamin

Die Reaktion mit wasserfreiem Dimethylamin verläuft in gleicher Weise wie bei Methylamin beschrieben. 344.0 mg $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ (entspr. 1.006 mMol) und 5 ccm Amin gaben praktisch ohne CO-Entbindung eine rote Lösung. Bei Zugabe von 50 ccm wäbr. Natriumsulfidlösung wurden 30.8% des Gesamt-Co ebenfalls ohne Gasentwicklung, als Sulfid gefällt. Das Filtrat lieferte mit Tri-*o*-phenanthrolin-nickelchlorid den üblichen Carbonylatniederschlag. Bei der Jod-Pyridinzerersetzung wurden daraus 122.9 ccm CO (5.483 mMol), entspr. 1.363 g-Ion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus/[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ erhalten.

10. Kobaltcarbonyl und Piperidin

a) Reaktion mit reinem Piperidin: 311.8 mg $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ (entspr. 0.912 mMol) lösten sich in 5 ccm reinstem Piperidin unter kaum merklicher Gasentwicklung mit rötlich gelber Farbe. Nach 24 Stdn. konnten 3.8 ccm CO abgepumpt werden. Beim Verdünnen mit 50 ccm Wasser schied sich eine braune Schmiere ab. Nach Abdekantieren der klaren, farblosen wäbr. Phase wurde der Rückstand mit Petroläther und Aceton behandelt. Es verblieben grünliche Flocken, die sich in 2 *n* Salzsäure mit rosa Farbe lösten. Diese Lösung enthielt 30.8% des Gesamt-Co.

Für die Bestimmung des gebildeten Carbonylats wurde ein weiterer Versuch mit nur 70.0 mg $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ (entspr. 0.2047 mMol) angesetzt, um Verluste durch die Schmierbildung zu vermeiden. Beim Verdünnen der Reaktionslösung mit Wasser schieden sich bräunlich gelbe, leicht filtrierbare Flöckchen ab. Das Filtrat, das kein kationisches Kobalt mehr enthielt, gab auf Zusatz von Tri-*o*-phenanthrolin-kobaltchlorid den üblichen Niederschlag. Die daraus erhaltenen 29.1 mg Co_3O_4 entspr. 1.187 g-Ion $[\text{Co}(\text{CO})_4]/[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$.

In einem besonderen Versuch wurde die erhaltene Reaktionslösung eingedunstet und der sirupös ölige Rückstand 4 Stdn. i. Hochvak. bei 25° getrocknet. In dem anscheinend bereits teilweise zersetzten Produkt wurde das Verhältnis N: Co wie 1.7:1 bestimmt.

b) Reaktion mit einer Lösung von Piperidin: 120.0 mg $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ (entspr. 0.351 mMol) ergaben mit einer Lösung von 1.0 g Piperidin in 5 ccm Xylol ohne Gasentwicklung eine orangefarbene Lösung, die allmählich ein gelbes, leicht grünlich schillerndes Öl ausschied. Bei der Fällung mit wäbr. Tri-*o*-phenanthrolin-nickelchlorid-Lösung erhält man, falls zum Ausflocken $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot\text{NH}_3$ und nicht HCl verwendet wird, einen Niederschlag, der bei Behandlung mit Pyridin Kobalhydroxyd zurückläßt. Das Filtrat enthält in der Xylolphase noch nicht umgesetztes Kobaltcarbonyl. Die analytische Aufarbeitung ergab:

48.7%	des eingesetzten Co als	$[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$
24.0%	,,	,, $[\text{Co}(\text{OH})_2]$
26.1%	,,	,, $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$
98.8%		

11. Kobaltcarbonyl und wasserfreies Äthylendiamin

286.6 mg $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ (entspr. 0.838 mMol) lieferten mit 2 ccm wasserfreiem Amin unter mäßiger Gasentwicklung eine rote Lösung. Bei der Reaktion wurden 14.3 ccm CO (0.638 mMol), entspr. 0.761 CO/ $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ frei. Mit 50 ccm wäbr. Na_2S -Lösung konnten 34.0% des Gesamt-Co als Sulfid gefällt werden. Bei der Fällung wurde kein CO frei.

In einem weiteren Versuch wurden 443.7 mg $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ (entspr. 1.298 mMol) mit 3 g Diamin umgesetzt. Die Reaktionslösung ließ beim Eindunsten i. Hochvak. ein rotes Öl zurück. Bis dahin wurden 24.2 ccm CO (1.080 mMol), entspr. 0.832 CO/ $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ frei. Die Jod-Pyridinzerersetzung des Öls lieferte 159.5 ccm CO (7.116 mMol), entspr. 5.484 CO/ $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$.