

WALTER HIEBER und ROBERT WIESBOECK

**Reaktionen des Kobalttetracarbyls  
mit verschiedenartigen Basen, IV<sup>1)</sup>**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 17. März 1958)

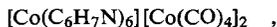
In Fortführung früherer Untersuchungen wird das Verhalten des Kobaltcarbonyls gegenüber verschiedenen Aminen (N-Basen) festgestellt. In dem hierbei unter Valenzdisproportionierung des Metallatoms im allgemeinen entstehenden Reaktionsprodukt  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{B})_6][\text{Co}^{\text{I}}(\text{CO})_4]_2$  kann das hexakoordinierte Kation sogar mit solchen Liganden (B) auftreten, die sonst keine im wäßrigen oder alkoholischen System stabilen Komplexe bilden. — Es werden die Reaktionen mit  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Picolin, mit Chinolin, Pyrrolidin, Morpholin und Äthylenimin untersucht. Primäre und sekundäre Amine werden hierbei bereits unterhalb  $0^\circ$  carbonyliert, wobei das Carbonylierungsprodukt ebenfalls wieder als Komplexbildner wirken kann. Mit Formamid entsteht z. B. die Verbindung mit dem Hexaformamid-kobalt(II)-Kation  $[\text{Co}(\text{HCONH}_2)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ . — Mehrzählige Liganden wie Diacetyl-dianil, Diäthylentriamin, ferner Mono-, Di- und Triäthanolamin führen zu entsprechenden Verbindungen mit chelatartig gebauten Kationen. Auch *o*-Phenylendiamin fungiert hierbei, im Gegensatz zu seinen Komplexen mit Kobalt(II)-halogeniden, als zweizähliger Ligand, während *p*-Phenylendiamin nur koordinativ einzählig auftritt. — Bei den Reaktionen mit Anilin und Benzidin entsteht letzten Endes — über das nur intermediär gebildete „normale“ Bis-[tetracarbyl-kobalt] — reines, tetrameres Kobalttricarbyl.

Die Reaktionen des Kobaltcarbonyls mit N-Basen führen im allgemeinen in der schon früher<sup>1)</sup> festgestellten Weise zu definierten Verbindungen polarer Struktur gemäß



Der Reaktionsverlauf kann im Normalfall durch den Nachweis des freigesetzten Kohlenoxyds, 1.33 CO/Co, sowie durch Fällung des kationischen Kobalts als Sulfid, entspr.  $\frac{1}{3}$  des Gesamtkobalts, festgestellt werden.

Wie mit Pyridin reagiert Kobalttetracarbyl auch mit  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Picolin unter Bildung von Hexa-picolin-kobalt(II)-bis-[tetracarbyl-kobalt],



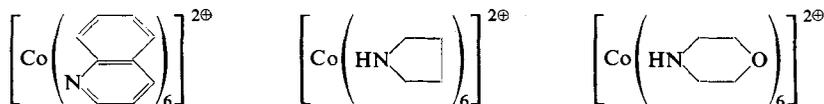
was im Hinblick auf das verschiedene Verhalten dieser beiden Picoline gegenüber Eisen-carbonyl<sup>2)</sup> bemerkenswert erscheint. Die schwarzbraune  $\alpha$ -Picolin-Verbindung

<sup>1)</sup> 87. Mittell. über Metallcarbonyle. — 86. Mittell.: W. HIEBER, H. HEUSINGER und O. VOHLER, Chem. Ber. **90**, 2425 [1957]. — Vgl. besonders W. HIEBER und J. SEDLMEIER, Chem. Ber. **87**, 25, 789 [1954].

<sup>2)</sup> Nach Versuchen von Dipl.-Chem. N. KAHLN, die demnächst veröffentlicht werden; vgl. auch W. HIEBER und J. G. FLOSS, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 322 [1957].

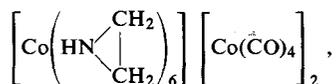
besitzt bereits merklich geringere Stabilität als der rosafarbene Hexa- $\gamma$ -picolin-Komplex; unter Stickstoff zersetzt sie sich im Verlauf einiger Tage unter teilweiser Abspaltung der Liganden. Im übrigen kommt der salzartige Charakter beider Verbindungen durch die hohe Leitfähigkeit in ihrer Acetonlösung, die im Bereich der des Hexapyridin-Salzes liegt, zum Ausdruck.

In gleicher Weise führen die Reaktionen des Kobaltcarbonyls mit *Chinolin*, *Pyrrolidin* und *Morpholin* zu Salzen mit dem hexakoordinierten Kobalt(II)-Kation:



Im Falle des Pyrrolidins und Morpholins wird bei der Umsetzung nur ein kleiner Bruchteil der zu erwartenden Kohlenoxydmenge entbunden; die Hauptmenge (80 bis 90%) wird zur Carbonylierung der N-Basen unter Bildung von *N*-Formyl-pyrrolidin bzw. -morpholin verbraucht<sup>3)</sup>. Die rosafarbenen Komplexe von Morpholin sowie die violettroten von Pyrrolidin und Chinolin spalten bei gewöhnlicher Temperatur in zunehmendem Maße einen Teil der Liganden schon nach kurzer Zeit ab und gehen dabei in dunkle, ölige Produkte wechselnden Amingehalts über.

Mit *Äthylenimin*, von dem bisher noch keine Komplexe beschrieben sind, entsteht unter Entwicklung der berechneten Menge Kohlenoxyd das orangefarbene Hexa-äthylenimin-kobalt(II)-bis-[tetracarbonyl-kobaltat],



das in seiner Beständigkeit dem Hexammin-Salz gleichkommt und wie dieses wasserlöslich ist.

Bei den beschriebenen Reaktionen wird häufig das betreffende (primäre oder sekundäre) Amin durch das während der Umsetzung freiwerdende Kohlenoxyd carbonyliert. Es besteht nun die Möglichkeit, daß auch das Carbonylierungsprodukt als Ligand in das entstehende Salz mit eingebaut wird, und so war es von Interesse, das *Komplexbildungsvermögen dieser N-Formylamine* festzustellen.

*Formamid*, das Carbonylierungsprodukt des Ammoniaks, reagiert tatsächlich ebenfalls mit Kobaltcarbonyl unter Bildung des rosaroten Hexa-formamid-kobalt(II)-Kations,  $[\text{Co}(\text{HCONH}_2)_6]^{2\oplus}$ , das in seiner Komplexbeständigkeit nur wenig hinter dem Hexammin-Kation zurücksteht. Es muß somit bei allen Reaktionen von Metallcarbonylen mit primären und sekundären Aminen damit gerechnet werden, daß auch das carbonylierte Amin, zumindest teilweise, im komplexen Kation gebunden wird<sup>4)</sup>.

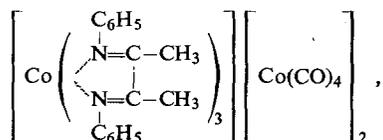
In allen diesen Fällen ist die Bildungstendenz der aminhaltigen Kobalt(II)-Kationen charakteristisch, zumal von den erwähnten Aminen sonst, d. h. in wäßrigem oder alkoholischem System, derartige Komplexe im allgemeinen nicht bekannt sind. Die

3) W. REPPE und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **582**, 15 [1953].

4) W. HIEBER und R. WERNER, Chem. Ber. **90**, 1117 [1957].

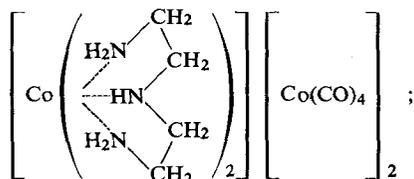
Leitfähigkeit in Aceton sowie die Unlöslichkeit in unpolaren Solvenzien bestätigen den *salzartigen Bau* dieser Verbindungen.

Auch mit SCHIFFSchen Basen (Azomethine) lassen sich derartige Reaktionen durchführen. So wirkt *Diacetyl-dianil* bei der rasch ablaufenden Umsetzung mit Kobaltcarbonyl als zweizähliger Komplexbildner; es entsteht das braune Tris-[diacetyl-dianil]-kobalt(II)-Salz,



das sehr beständig ist und im Gegensatz zum Reaktionsprodukt anderer N-Basen außerordentlich leicht kristallisiert.

Als dreizähliger Ligand fungiert *Diäthylentriamin*, das ähnlich dem Pyrrolidin während der Umsetzung durch das freier werdende Kohlenoxyd carbonyliert wird<sup>5)</sup>. Man erhält luftempfindliche, orangefarbene Kristalle der Zusammensetzung



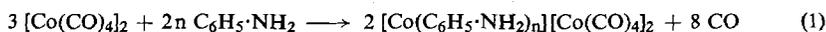
diese lösen sich in Aceton und Methanol sehr gut, in Wasser nur wenig.

*Aromatische Amine* stehen bekanntlich gegenüber den aliphatischen in der Tendenz zur Komplexbildung weit zurück. Speziell mit *o-Phenylendiamin* konnte eine Reihe von Komplexen bereits früher nachgewiesen werden<sup>5)</sup>, in denen dasselbe häufig sogar nur *koordinativ einzählig* auftritt, so in seinen Verbindungen mit Kobalt(II)-halogeniden wie  $[\text{Co}(\text{X})_2(o\text{-Phen})_4]$  und  $[\text{Co}(o\text{-Phen})_6]\text{X}_2$ . Die Reaktion mit Kobaltcarbonyl führt zu einer Verbindung mit dem Tri-*o*-phenylendiamin-kobalt(II)-Kation,  $[\text{Co}(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ , in der das aromatische Diamin *koordinativ 2-zählig* fungiert.

Mit *p-Phenylendiamin* entsteht bemerkenswerterweise die Hexa-*p*-phenylendiamin-kobalt(II)-Verbindung,  $[\text{Co}(p\text{-Phen})_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ , in der — schon aus sterischen Gründen — nur eines der N-Atome des Diamins an das Metallatom gebunden sein kann.

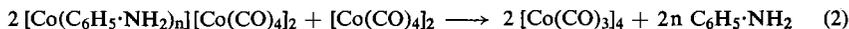
*Anilin*, das in seiner Fähigkeit zur Bildung von Metallkomplexen hinter den Phenylendiaminen wesentlich zurücksteht, gibt bei seiner Reaktion mit Kobaltcarbonyl keine definierte anilinhaltige Substanz. Vielmehr führt die Reaktion letzten Endes zum schwarzen, vierkernigen *Kobalttricarbonyl*.

Wie die nähere Untersuchung ergab, reagiert das Carbonyl *primär* mit Anilin unter Bildung einer ionogen gebauten Verbindung, wohl entsprechend:

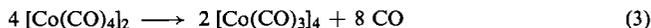


<sup>5)</sup> W. HIEBER, CL. SCHLISSMANN und K. RIES, Z. anorg. allg. Chem. **180**, 89 [1929].

Hierfür spricht die zu Beginn der Reaktion im System Kobalttetracarbonyl/Anilin auftretende *Leitfähigkeit*, die dann infolge der *Sekundärreaktion* der intermediär gebildeten Verbindung (1) wieder abnimmt:

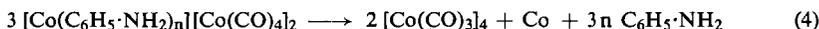


Insgesamt ergibt sich demgemäß die *Bruttogleichung*:



Das Kohlenoxyd wird teilweise infolge Carbonylierung unter Bildung von Di-phenylharnstoff<sup>6)</sup> verbraucht.

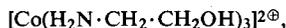
Läßt man hingegen die *Reaktion mit überschüssigem Anilin* ablaufen, so wird das gesamte Kobalttetracarbonyl verbraucht, bevor es zur Abscheidung des Tricarbonyls kommt. Die intermediär gebildete Verbindung geht in diesem Fall gemäß



unter Abscheidung von metallischem Kobalt in Tricarbonyl über. Auf den gleichen Zerfall sind die schon früher<sup>1)</sup> bei der Reaktion des Kobalttetracarbonyls mit Methanol gemachten Beobachtungen zurückzuführen.

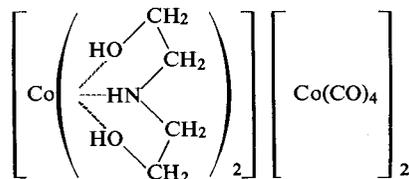
Auch gegenüber *Benzidin* zeigt Kobalttetracarbonyl ein ähnliches Verhalten, nur verläuft die Reaktion hier noch langsamer. Ein benzidinhaltiges Carbonylkobaltat konnte nicht gefaßt werden.

O-Basen wie Alkohole zeigen bekanntlich wesentlich geringere Komplexbildungstendenz als N-Basen. Befinden sich jedoch die N- und O-haltigen Gruppen in sterisch günstiger Anordnung, so ist die Voraussetzung zur Bildung chelatartiger Komplexe gegeben. Dementsprechend reagiert Monoäthanolamin mit Kobaltcarbonyl unter Bildung des rosaroten Tris-[monoäthanolamin]-kobalt(II)-Kations<sup>7)</sup>,



wobei das bei der Reaktion freiwerdende Kohlenoxyd bis zu 90% zur Carbonylierung des Amins verbraucht wird.

*Diäthanolamin* fungiert, entsprechend seinem Bau mit zwei O- und einem N-Atom bei der Umsetzung mit Kobaltcarbonyl als dreizähliger Komplexligand. Das entstehende rosafarbene Salz

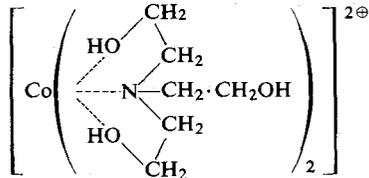


ist wie die Monoäthanol-Verbindung äußerst luftempfindlich, in Aceton, Methanol und Wasser gut löslich. Die Carbonylierung tritt hierbei nur noch wenig in Erscheinung.

<sup>6)</sup> W. HIEBER, J. SEDLMEIER und W. ABECK, Chem. Ber. **86**, 702 [1953].

<sup>7)</sup> Vgl. W. HIEBER und E. LEVY, Z. anorg. allg. Chem. **219**, 225 [1934].

Im Gegensatz dazu werden bei der Umsetzung von *Triäthanolamin* nicht mehr alle O-Atome in der zu erwartenden Weise koordinativ an das Metall gebunden, es wirkt wie Diäthanolamin nur koordinativ dreizählig, und man erhält bei der Reaktion unter Entwicklung der berechneten Menge Kohlenoxyd, 1.33 CO/Co, das rosafarbene Kation



In allen Fällen kann mit Sulfid  $\frac{1}{3}$  des Gesamtkobalts gefällt werden; die Leitfähigkeit in Aceton nimmt von der Mono- zur Triäthanolamin-Verbindung wenig ab.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

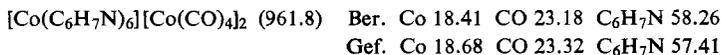
Für die *Versuchsmethodik*, besonders hinsichtlich des Ausschlusses von Luftsauerstoff u. dergl. kann auf frühere Angaben<sup>1)</sup> verwiesen werden.

#### 1. Reaktion mit $\alpha$ -Picolin

1 ccm eingefrorenes  $\alpha$ -Picolin wurde mit 234.2 mg (0.669 mMol) Kobalttetracarbonyl versetzt und nach Evakuieren des SCHLENK-Rohres aufgetaut. Die Reaktion tritt bei etwa 10° unter Rotfärbung der Lösung ein. Die nach 6 Stdn. entwickelte Gasmenge betrug 35.8 ccm CO, entspr. 1.19 CO/Co (ber. 1.33 CO/Co). Überschüssiges Picolin wurde bei Zimmertemperatur i. Hochvak. abgezogen. Der beim Eindunsten der rotviolettten Lösung resultierende braune, ölige Rückstand wurde mit Äther und anschließend mit Petroläther mehrmals digeriert, bis eine braunschwarze krist. Substanz zurückblieb. Diese ist gut löslich in Aceton und Methanol, wenig auch in Wasser, unlöslich in Benzol und Petroläther. Nach einigen Tagen wird sie wieder ölig und zersetzt sich bereits in Stickstoffatmosphäre unter Abspaltung von Picolin.

Zur *Analyse* wurde die Verbindung in einer KJELDAHL-Apparatur mit konz. Natronlauge zersetzt und *Picolin* mit Wasserdampf in vorgelegte  $n/10$  HCl destilliert und zurücktitriert. Kobalt und Kohlenoxyd wurden in der üblichen Weise bestimmt<sup>8)</sup>.

Die zu hohen Werte für Kobalt und Kohlenoxyd sowie der zu niedrige Wert für Picolin erklären sich aus der leichten Abspaltung des letzteren.



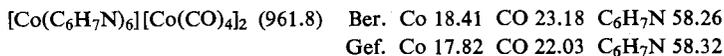
#### 2. Reaktion mit $\gamma$ -Picolin

280.0 mg (0.819 mMol) Kobalttetracarbonyl wurden mit 1 ccm  $\gamma$ -Picolin zur Umsetzung gebracht. Bereits bei 0° trat lebhaft Gasentwicklung auf; bis zum Ende der Reaktion wurden 47.9 ccm CO, entspr. 1.31 CO/Co frei. Mit der Reaktionslösung wurde, wie unter 1. beschrieben, verfahren. Man erhielt ein rosafarbenes, feinkrist. Pulver, das äußerst luftempfindlich ist und in der Löslichkeit der  $\alpha$ -Picolin-Verbindung entspricht.

Zur *Bestimmung des kationisch gebundenen Kobalts* wurde in diesem und allen folgenden Fällen eine Lösung der Verbindung in Aceton/Wasser (1:1) mit *Natriumsulfid* versetzt; das

<sup>8)</sup> W. HIEBER und H. FRÄNKEL, Chem. Ber. 86, 711 [1953].

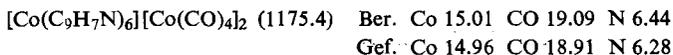
hierbei ausgefallene CoS wurde quantitativ ermittelt. Die so erhaltenen Werte liegen meist etwas zu hoch, da Spuren des anionischen Co infolge minimaler Zersetzung des äußerst luftempfindlichen  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$  als Sulfid mitgefällt werden. An kationischem Kobalt wurden so im vorliegenden Fall 35.3 % (ber. 33.3) des Gesamtkobalts festgestellt.



Leitfähigkeit: 16.9 mg Subst. in 20.0 ccm Aceton;  $\nu = 1135 \text{ l/Mol}$ ;  $\kappa = 181 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;  $\mu = 205 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$ .

### 3. Reaktion mit Chinolin

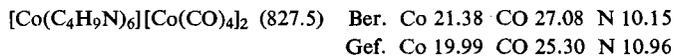
172.4 mg (0.504 mMol) Kobalttetracarbonyl lösen sich unter lebhafter Gasentwicklung in 2 ccm Chinolin mit intensiv violetter Farbe. Innerhalb 3 Stdn. werden 22.8 ccm CO, entspr. 1.01 CO/Co frei. Die Reaktionslösung wird bei Zimmertemperatur i. Hochvak. annähernd bis zur Trockne eingeeengt — oberhalb 25° tritt spontane Zersetzung ein — und tropfenweise mit Äther versetzt. Bei gleichzeitigem Reiben mit einem Glasstab scheiden sich allmählich dunkle, violette Kristalle ab, die durch Waschen mit viel Äther/Methanol (1:5) von noch anhaftenden, öligen Verunreinigungen befreit und schließlich i. Hochvak. getrocknet werden. Sie sind äußerst luftempfindlich und zersetzen sich bei Zimmertemperatur schon nach wenigen Tagen unter Bildung brauner, öliger Produkte wechselnden Chinolingehalts; bei 35° tritt vollkommene Zersetzung ein.



### 4. Reaktion mit Pyrrolidin

200.4 mg (0.586 mMol) Kobalttetracarbonyl reagieren mit 2 ccm Pyrrolidin bereits bei  $-10^\circ$  unter sehr lebhafter Gasentwicklung. Indessen wird das Kohlenoxyd infolge Carbonylierung des Amins völlig verbraucht, so daß nach Ablauf der Reaktion (innerhalb 15 Min.) praktisch kein Gas mehr feststellbar ist. In einem weiteren Versuch wurden, um ein krist. Produkt zu erhalten, die Komponenten in ihrer Petrolätherlösung in der berechneten Menge zur Reaktion gebracht, indem man die Pyrrolidinlösung langsam in eine solche von Kobaltcarbonyl eintropfen ließ. Dabei schied sich das Reaktionsprodukt bereits in feinen, rot-violetten Kristallen ab, die indessen auch nach gründlichem Waschen mit Petroläther/Methanol (1:1) immer noch geringe ölige Beimengungen enthielten.

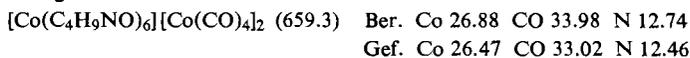
Die Bestimmung des kationisch gebundenen Kobalts nach der Sulfidmethode ergab 34.6 % des Gesamtkobalts. Stickstoff wurde durch Aufschluß mit konz. Schwefelsäure nach KJELDAHL bestimmt. Die abweichenden Werte erklären sich durch noch anhaftendes Pyrrolidin.



### 5. Reaktion mit Morpholin

209.4 mg (0.611 mMol) Kobalttetracarbonyl lösen sich in 2 ccm Morpholin unter schwacher Gasentwicklung mit roter Farbe. Durch Carbonylierung von Morpholin werden etwa 90 % des Kohlenoxyds verbraucht, so daß nach einem Tag nur mehr 3.8 ccm CO, entspr. 0.14 CO/Co abgepumpt werden können. Beim Einengen der Reaktionslösung i. Hochvak. bei Zimmertemperatur hinterbleibt ein rotes Öl, das nach einiger Zeit kristallisiert. Die Substanz wird mit Petroläther digeriert, mehrmals mit Äther gewaschen und i. Hochvak. bei Zimmertemperatur getrocknet. Rosarote, unterm Mikroskop sternchenförmige Kristalle, die

sich in Äthanol, Aceton und Wasser gut lösen. Mit Natriumsulfid wurden 34.9 % des Gesamtkobalts als  $\text{Co}^{2\oplus}$  gefunden.

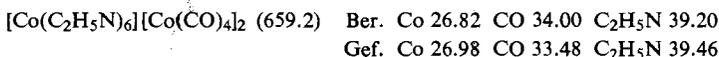


Leitfähigkeit: 11.8 mg Subst. in 20.0 ccm Aceton;  $\nu = 1120 \text{ l/Mol}$ ;  $\kappa = 168 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ;  $\mu = 188 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$ .

#### 6. Reaktion mit Äthylenimin

212.4 mg (0.621 mMol) Kobalttetracarbonyl entwickelten mit 1 ccm Äthylenimin bei sehr lebhafter Reaktion 36.8 ccm  $\text{CO}$ , entspr. 1.32  $\text{CO/Co}$  (ber. 1.33  $\text{CO/Co}$ ). Nach Einengen der Reaktionslösung blieb ein rotes Öl, das durch keine der üblichen Methoden zur Kristallisation gebracht werden konnte. Läßt man hingegen die beiden Komponenten in verdünnter Petrolätherlösung, wie unter 4. beschrieben, aufeinander einwirken, so setzt sich im Verlauf von mehreren Std. ein rosafarbener Niederschlag ab, der mehrmals mit Petroläther und schließlich gründlich mit Äther ausgewaschen und i. Hochvak. bei Zimmertemperatur getrocknet wird. Man erhält ein feinkrist., luftempfindliches Pulver, das in seiner Löslichkeit der Picolin-Verbindung entspricht. 34.0 % des Gesamtkobalts wurden als  $\text{Co}^{2\oplus}$  gefunden.

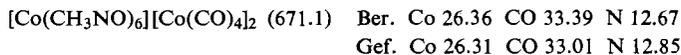
Der Gehalt an Äthylenimin wird wie unter 1. (Picolin) durch Zersetzung mit Natronlauge, Wasserdampfdestillation und Auffangen in vorgelegter  $n_{10} \text{ HCl}$  bestimmt.



Leitfähigkeit: 11.6 mg Subst. in 20.4 ccm Aceton;  $\nu = 1160 \text{ l/Mol}$ ;  $\kappa = 167 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ;  $\mu = 194 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$ .

#### 7. Reaktion mit Formamid

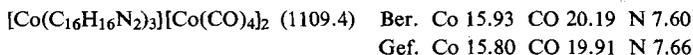
Eine Lösung von 73.6 mg (0.216 mMol) Kobalttetracarbonyl in 3 ccm Äther wird in der Kälte mit 2 ccm Formamid versetzt, auf Zimmertemperatur erwärmt und intensiv geschüttelt. Nach einigen Tagen werden unter Entfärbung der Ätherschicht 12.7 ccm  $\text{CO}$ , entspr. 1.31  $\text{CO/Co}$  frei. Nach Abziehen des Äthers und Einengen der zurückbleibenden rosafarbenen Lösung erhält man einen roten Kristallbrei, der mehrmals mit Äther digeriert, auf eine Fritte gebracht und rasch mit einer auf  $-20^\circ$  gekühlten Mischung von Äther/Methanol (6:1) von öligen Verunreinigungen befreit wird. Es resultieren rosarote, unterm Mikroskop stäbchenförmige Kristalle, die sich an der Luft sofort unter Braunfärbung zersetzen, in Aceton und Methanol gut, in Wasser wenig löslich sind. Mit Natriumsulfid wurden 33.8 % des Gesamtkobalts als  $\text{Co}^{2\oplus}$  festgestellt.



Leitfähigkeit: 11.8 mg Subst. in 20.0 ccm Aceton;  $\nu = 1138 \text{ l/Mol}$ ;  $\kappa = 169 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ;  $\mu = 192 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$ .

#### 8. Reaktion mit Diacetyl-dianil

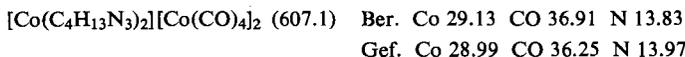
Versetzt man eine Lösung von etwa 0.5 g Diacetyl-dianil in 6 ccm Benzol mit 189.3 mg (0.554 mMol) Kobalttetracarbonyl, so entfärbt sich die anfangs fast schwarze Lösung bei gleichzeitiger Gasentwicklung vollständig. Bereits nach 15 Min. können 32.8 ccm  $\text{CO}$ , entspr. 1.32  $\text{CO/Co}$  (ber. 1.33  $\text{CO/Co}$ ) abgepumpt werden. Das abgeschiedene feinkrist., braune Pulver wird abfiltriert, erst mit Benzol, anschließend mit viel Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. 30.6 % des Gesamtkobalts wurden als  $\text{Co}^{2\oplus}$  gefunden (Sulfidfällung).



Leitfähigkeit: 18.7 mg in 20.1 ccm Aceton;  $\nu = 1190$  l/Mol;  $\kappa = 133 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ;  $\mu = 158 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$ .

#### 9. Reaktion mit Diäthylentriamin

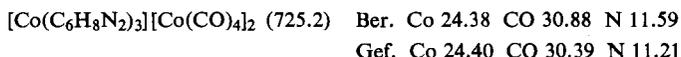
212.4 mg (0.621 mMol) Kobalttetracarbonyl reagieren mit 2 ccm Diäthylentriamin bereits bei  $-10^\circ$  unter Gasentwicklung. Indessen wird das Kohlenoxyd fast vollständig zur Carbonylierung des Amins verbraucht, so daß nach 3 Stdn. nur mehr 6.7 ccm CO, entspr. 0.24 CO/Co (ber. 1.33 CO/Co), abgepumpt werden können. Auch hier erhält man ein krist. Produkt nur, wenn man, wie unter 4. beschrieben, verfährt. Orangerote Kristalle, die mehrmals mit Äther gewaschen und i. Hochvak. bei Zimmertemperatur getrocknet werden. Gef. 34.0 % des Gesamtkobalts als  $\text{Co}^{2\oplus}$  (Sulfidfällung).



Leitfähigkeit: 10.7 mg in 20.2 ccm Aceton;  $\nu = 1149$  l/Mol;  $\kappa = 159 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ;  $\mu = 183 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$ .

#### 10. Reaktion mit *o*-Phenylendiamin

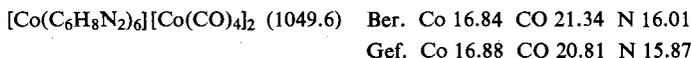
Löst man 270.4 mg (0.867 mMol) Kobalttetracarbonyl in 6 ccm Äther und versetzt in der Kälte mit 0.5 g *o*-Phenylendiamin, so entsteht beim Erwärmen auf Zimmertemperatur eine rote Lösung, die innerhalb von 5 Stdn. 51.2 ccm CO, entspr. 1.31 CO/Co entwickelt. Dabei scheidet sich ein rotes Öl ab, das mit viel Äther mehrmals geschüttelt und i. Hochvak. eingedunstet wird. Das zurückbleibende rote Pulver wird nochmals mit Äther digeriert und i. Hochvak. getrocknet. Es ist gut löslich in Aceton und Methanol, etwas weniger in Wasser; an der Luft tritt augenblicklich Zersetzung unter Braunfärbung ein. Gef. 32.6 % des Gesamtkobalts als  $\text{Co}^{2\oplus}$ .



Leitfähigkeit: 12.6 mg Subst. in 20.3 ccm Aceton;  $\nu = 1165$  l/Mol;  $\kappa = 149 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ;  $\mu = 174 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$ .

#### 11. Reaktion mit *p*-Phenylendiamin

108.0 mg (0.316 mMol) Kobalttetracarbonyl reagieren mit einer Lösung von 0.5 g *p*-Phenylendiamin in 5 ccm Äther bereits bei  $0^\circ$  unter lebhafter Gasentwicklung. Nach 3 Stdn. werden 18.5 ccm CO, entspr. 1.30 CO/Co, frei. Die rotbraune Reaktionslösung scheidet nach mehrtägigem Aufbewahren ziegelrote Kristalle ab, die nach Abfiltrieren und gründlichem Waschen mit Äther i. Hochvak. getrocknet werden. Unterm Mikroskop sternchenförmige Kristalle. Sie zeigen gleiche Löslichkeit wie die *o*-Phenylendiamin-Verbindung und sind wie diese äußerst luftempfindlich. Gef. 33.2 % des Gesamtkobalts als  $\text{Co}^{2\oplus}$  (Sulfidmethode).



Leitfähigkeit: 17.8 mg Subst. in 20.0 ccm Aceton;  $\nu = 1180$  l/Mol;  $\kappa = 138 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ;  $\mu = 163 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$ .

#### 12. Reaktion mit Anilin

Setzt man 204.3 mg (0.598 mMol) Kobalttetracarbonyl mit 5 ccm Anilin um, so tritt die Reaktion bereits bei  $0^\circ$  unter Bildung einer dunkelbraunen Lösung mit lebhafter Gasent-

wicklung ein. Innerhalb von 24 Std. wurden 22.9 ccm CO, entspr. 0.85 CO/Co (ber. 1.33 CO/Co), frei. Nach Abkondensieren des überschüss. Anilins hinterbleibt reines Kobalttricarbonyl.

In einem weiteren Versuch wurden 183.9 mg (0.537 mMol) Kobalttetracarbonyl in 3 ccm Benzol gelöst und mit 2 ccm Anilin zur Reaktion gebracht. Dabei verlief die Reaktion etwas langsamer; innerhalb von 2 Tagen wurden 21.2 ccm CO, entspr. 0.88 CO/Co, entwickelt. Abgeschiedenes Kobalttricarbonyl wurde abgesaugt und das Filtrat, in dem sich noch Kobalttetracarbonyl nachweisen ließ, eingedunstet. Als Rückstand blieb wieder Kobalttricarbonyl.

Um den Verlauf der Reaktion zu kontrollieren, wurden 37.0 mg (0.108 mMol) Kobalttetracarbonyl mit 16 ccm Anilin im Leitfähigkeitsgefäß umgesetzt und die *Änderung der Leitfähigkeit während der Reaktion* verfolgt. Dabei zeigte sich, daß diese innerhalb etwa 1 Stde. kontinuierlich ansteigt und nach Beendigung der Reaktion — erkenntlich am Aufhören der Gasentwicklung — wieder abfällt. Gleichzeitig wird die zuerst hellbraune Reaktionslösung dunkel; anschließend tritt Farbaufhellung und langsame Abscheidung von schwarzem Tri-carbonyl ein.

### 13. Reaktion mit Monoäthanolamin

350.7 mg (1.025 mMol) Kobalttetracarbonyl reagieren mit 1 ccm Monoäthanolamin bei Zimmertemperatur unter schwacher Gasentwicklung. Der Ablauf der Reaktion kann durch Zugabe von wenig Methanol wesentlich beschleunigt werden. Infolge Carbonylierung von Monoäthanolamin werden etwa 90 % des Kohlenoxyds verbraucht, so daß nach einem Tag nur mehr 5.4 ccm CO, entspr. 0.11 CO/Co (ber. 1.33 CO/Co), abgepumpt werden können. Bei höheren Temperaturen tritt die Carbonylierung beinahe quantitativ ein. Von dem weinroten Reaktionsgemisch wird überschüss. Monoäthanolamin abkondensiert und das zurückbleibende Öl mehrmals mit viel Äther/Methanol (5:1) geschüttelt. Nach mehrtägigem Stehenlassen scheiden sich feine, rosafarbene Kristalle ab, die nach Absaugen gründlich mit Äther und anschließend rasch mit wenig gekühltem Methanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden. Gef. 31.7 % des Gesamtkobalts als  $\text{Co}^{2+}$  (Sulfidmethode).

Zur *Bestimmung des Amingehalts* wird die Verbindung mit konz. Natronlauge zersetzt, das in Freiheit gesetzte Amin mit Wasserdampf in vorgelegte  $n/10$  HCl destilliert und mit Natronlauge zurücktitriert.



Ber. Co 30.27 CO 38.36  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{OH}$  31.37

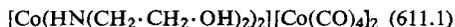
Gef. Co 30.19 CO 38.20  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{OH}$  31.44

Leitfähigkeit: 10.1 mg Subst. in 20.3 ccm Aceton;  $\nu = 1170 \text{ l/Mol}$ ;  $\kappa = 159 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;  $\mu = 186 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$ .

### 14. Reaktion mit Diäthanolamin

51.4 mg (0.150 mMol) Kobalttetracarbonyl werden mit 1 ccm Diäthanolamin versetzt und, da die Umsetzung noch langsamer als die mit Monoäthanolamin verläuft, noch etwas Methanol zugegeben. Nach mehrtägigem Erwärmen auf  $30^\circ$  entwickeln sich unter Abscheidung von hellrosa Kristallen 7.2 ccm CO, entspr. 1.06 CO/Co, während das fehlende Kohlenoxyd — etwa 20 % — zur Carbonylierung von Diäthanolamin aufgebraucht wird. Die abgeschiedene Substanz wird abfiltriert, mit Äther und zuletzt rasch mit wenig gekühltem Methanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die Verbindung ist gut löslich in Aceton, Methanol und Wasser, an der Luft und oberhalb  $40^\circ$  tritt sofortige Zersetzung ein. Die letzten

Reste von noch anhaftendem Diäthanolamin sind nur sehr schwer zu entfernen; daher fallen die Analysenwerte für Kobalt und Kohlenoxyd zu niedrig, die für Stickstoff etwas zu hoch aus.



Ber. Co 28.93 CO 36.68 C 31.44 H 3.28 N 4.57

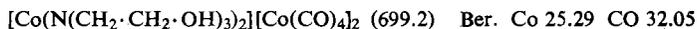
Gef. Co 28.14 CO 35.84 C 31.25 H 3.90 N 4.88

Leitfähigkeit: 10.3 mg Subst. in 20.0 ccm Aceton;  $\nu = 1188 \text{ l/Mol}$ ;  $\kappa = 151 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;  $\mu = 179 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$ .

#### 15. Reaktion mit Triäthanolamin

In 2 ccm Petroläther werden 238.2 mg (0.698 mmol) Kobalttetracarbonyl gelöst, mit 1 ccm Triäthanolamin versetzt und 2 Tage intensiv geschüttelt. Nach Beendigung der Reaktion — erkenntlich an der Entfärbung der anfangs dunkelbraunen Petrolätherschicht — können 41.5 ccm CO, entspr. 1.32 CO/Co (ber. 1.33), abgepumpt werden. Das beim Einengen des Reaktionsgemisches zurückbleibende rote Öl kann durch die üblichen Methoden nicht mehr zur Kristallisation gebracht werden.

Läßt man hingegen Triäthanolamin zu einer verdünnten Lösung von Kobalttetracarbonyl in Petroläther unter turbulentem Rühren langsam eintropfen, so erhält man eine krist. Substanz, sofern man das Amin in nur ganz geringem Überschuß (0.75 Mol/Co) anwendet. Das Ende der Umsetzung kann am Verblässen der vorgelegten Lösung von Kobaltcarbonyl festgestellt werden. Im Verlauf von mehreren Std. scheidet sich ein rosafarbener Niederschlag ab, der in mehreren Portionen mit gekühltem Äther/Methanol (5:1) rasch gewaschen und i. Hochvak. bei Zimmertemperatur getrocknet wird. Die Verbindung ist sehr luftempfindlich und gut löslich in Aceton, Methanol und Wasser. Ähnlich der Diäthanol-Verbindung sind auch hier die letzten Reste des Amins nur sehr schwer zu entfernen.



Ber. Co 25.29 CO 32.05

Gef. Co 25.20 CO 31.83

Leitfähigkeit: 12.3 mg Subst. in 20.1 ccm Aceton;  $\nu = 1145 \text{ l/Mol}$ ;  $\kappa = 149 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;  $\mu = 171 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$ .