

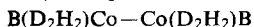
Gerhard N. Schrauzer und Richard J. Windgassen

Über Cobaloxime(II) und deren Beziehung zum Vitamin B_{12r}^{1,2)}

Aus der Shell Development Company, Emeryville, California, USA

(Eingegangen am 24. Mai 1965)

■ Darstellung, Eigenschaften und anorganische Reaktionen von neuartigen, diamagnetischen dimeren Co^{II}-Bis(dimethylglyoximato)-Komplexen der Zusammensetzung



(B = verschiedene Basen, D = Dianion des Dimethylglyoxims) und von paramagnetischen Komplexen der Zusammensetzung Co(D₂H₂)·2 B sowie von Co(D₂H₂)·2 H₂O werden beschrieben. Die letztere Verbindung läßt sich über die Zwischenstufe des dimeren Monoaquokomplexes in das langgesuchte Bis(dimethylglyoximato)-kobalt(II), Co(D₂H₂), überführen. Die Verbindung ist paramagnetisch und nicht isotyp mit Ni(D₂H₂). Die Cobaloxime(II) sind nicht völlig reversible Sauerstoffträger. Im alkalischen Medium disproportionieren sie in Cobaloxime(I) und Cobaloxime(III). Analogien zum Vitamin B_{12r} werden aufgezeigt.

■ Über die Natur des braungelben Reduktionsproduktes von Vitamin B₁₂, des Vitamins B_{12r}, ist noch relativ wenig bekannt. Obwohl es von den meisten Autoren als Verbindung des zweiwertigen Kobalts aufgefaßt wird, finden sich in der Literatur einige Widersprüche, die die Interpretation der beobachteten Reaktionen erschweren. Im Rahmen unserer Untersuchungen über Coenzym B₁₂-Modelle³⁾ setzten wir uns daher zum Ziel, auch dem Vitamin B_{12r} analoge Bis(dimethylglyoximato)-Komplexe des zweiwertigen Kobalts („Cobaloxime(II)“) darzustellen, um diese dann mit Eigenschaften und Reaktionen des reduzierten Vitamins zu vergleichen. Abgesehen von ihrer Beziehung zur Biochemie sind diese Versuche auch in komplexchemischer Hinsicht von Interesse.

Obwohl es bereits seit den klassischen Arbeiten *Tschugaeffs* feststeht, daß das Co^{II}-Ion in Lösung mit Dimethylglyoxim (DH₂) Komplexe bildet, machte die Isolierung definierter Verbindungen erhebliche Schwierigkeiten. Ein Bis(dimethylglyoximato)-kobalt(II), Co(D₂H₂), wurde von *Mellor* und *Craig*⁴⁾ ohne Angabe einer Vorschrift erwähnt; es gelang später *Sharpe* und *Wakefield*⁵⁾ nicht, die Darstellung zu reproduzieren. An Stelle der gesuchten Verbindung erhielten die letztgenannten Autoren Komplexe der Zusammensetzung Co(D₂H₂)·2B (B = H₂O oder Dioxan), die sie nicht ohne Zersetzung desolvatisieren konnten. Analoge Komplexe hatten vermutlich auch *Babko* und *Korotun*⁶⁾ in Händen, es fehlen jedoch auch hier nähere Angaben und genauere analytische Daten.

¹⁾ IX. Mitteil. der Reihe „Chemie der Metall-Koordinationsverbindungen“. Auszugsweise vorgetragen auf der GDCh-Hauptversammlung und Kekulé-Feier, Bonn, 13. – 18. September 1965.

²⁾ VIII. Mitteil.: G. N. Schrauzer, R. J. Windgassen und J. Kohnle, Chem. Ber. 98, 3324 (1965).

³⁾ G. N. Schrauzer und J. Kohnle, Chem. Ber. 97, 3056 (1964).

⁴⁾ D. P. Mellor und J. Craig, J. Proc. Roy. Soc. New South Wales 74, 495 (1941).

⁵⁾ A. G. Sharpe und D. B. Wakefield, J. chem. Soc. [London] 1957, 281.

⁶⁾ A. K. Babko und M. V. Korotun, J. allg. Chem. (russ.) 24, 597 (1954); Engl. Edition 24, 609 (1954).

Monomere und dimere Cobaloxime(II)

Wir erhielten die Verbindung $\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in hohen Ausbeuten beim Zusammenbringen von Dimethylglyoxim und Kobalt(II)-acetat unter Sauerstoffausschluß in Methanol/Wasser. Das Diaquocobaloxim(II) fällt in orangefarbenen Kristallen an, die sich an der Luft langsam violettbraun verfärben. Als Co^{II} -Komplex erwartungsgemäß paramagnetisch ($\mu_{\text{eff.}} = 1.80 \text{ B. M.}$), löst sich die Verbindung etwas in Wasser und Alkoholen und ist in unpolaren Medien schwerlöslich. Beim Erhitzen frisch bereiteter Präparate auf 80° i. Vak. spalten sich die beiden Wassermoleküle ab, und man erhält das langgesuchte Bis(dimethylglyoximato)-kobalt. $\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2)$ fällt in Form eines violetten, in praktisch allen inerten unpolaren Lösungsmitteln unlöslichen Kristallpulvers an, dessen Debye-Scherrer-Diagramm nicht mit dem von $\text{Ni}(\text{D}_2\text{H}_2)$ übereinstimmt. Die Infrarotspektren sind jedoch ähnlich; gegenüber $\text{Ni}(\text{D}_2\text{H}_2)$ treten die den $\text{C}=\text{N}$ - und $\text{N}-\text{O}$ -Valenz- und Deformationsschwingungen zugeordneten Banden⁷⁾ bei etwas niedrigeren Frequenzen auf, und zwar bei 1538 ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1218 und 1078/cm (ν_{NO} und ν'_{NO}) (Vergleichswerte für $\text{Ni}(\text{D}_2\text{H}_2)$: 1560, 1235 und 1100/cm⁷⁾). Die ν_{OH^-} -Frequenz beträgt 1742/cm, was gegenüber der Nickelverbindung auf eine etwas schwächere Wasserstoffbrücke zwischen den Oximhälfen hindeutet. $\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2)$ reagiert mit Wasser exotherm unter Rückbildung von Diaquocobaloxim(II). An der Luft ist es kurzzeitig stabil. Beim Aufbewahren in einer Sauerstoffatmosphäre nimmt $\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2)$ fast ein Mol O_2 auf. Es bildet sich ein schwarzes, paramagnetisches ($\mu_{\text{eff.}} = 1.20 \text{ B. M.}$) „ $\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2) \cdot \text{O}_2$ “, eine Substanz, die sich beim Erhitzen auf etwa 100° unter Selbstentzündung zersetzt.

Der aufgefundene Paramagnetismus von $\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2)$ beweist die Anwesenheit des zweiwertigen Kobalts ($\mu_{\text{eff.}} = 1.70 \text{ B. M.}$). Es reagiert auch mit einer Reihe von Basen; mit Triphenylphosphin z. B. bildet sich ein schwarzes, paramagnetisches $\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2) \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Einige analoge Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2) \cdot 2 \text{B}$ ($\text{B} = \text{Py}$, Phosphine, Triphenylarsin) konnten auch direkt aus Kobaltacetat, Dimethylglyoxim und überschüssiger B-Komponente in Methanol erhalten werden. Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung besteht in der Umsetzung von Cobaloximen $\text{X}-\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{B}$ (X z. B. Cl , $\text{B} = \text{Triphenylphosphin}$) mit B-Komponente im Überschuß in Methanol in Gegenwart von Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel.

Die dimeren Cobaloxime(II) der Zusammensetzung $\text{B}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{Co}-\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{B}$ gewinnt man auf ähnlich einfache Weise, wenn man Kobaltacetat mit Dimethylglyoxim in Methanol nur mit einem Mol Base reagieren läßt. Die schwerlöslichen, wohlkristallisierten, meist schwarzvioletten Komplexe müssen auf Grund ihres Diamagnetismus als Dimere mit Kobalt-Kobalt-Bindung aufgefaßt werden. Weitere Bildungsweisen (aus Cobaloximen₃) haben wir bereits mitgeteilt²⁾. Das entsprechende dimere Aquocobaloxim(II) konnte nach diesen Verfahren jedoch nicht erhalten werden. Setzt man in Methanol Dimethylglyoxim mit Kobaltacetat in Gegenwart von stöchiometrischen Mengen H_2O um, so isoliert man stattdessen $\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2) \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$. Beim vorsichtigen Entwässern von $\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kann man jedoch eine violette Verbindung der Zusammensetzung „ $\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ “ fassen; diese erwies sich bei der mikroskopischen Untersuchung zwar als nicht ganz einheitlich (vermutlich ent-

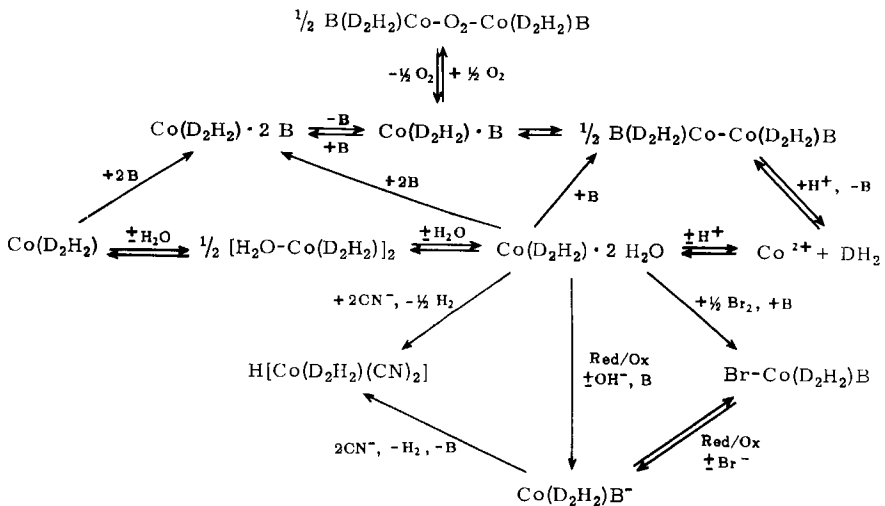
⁷⁾ R. Blinc und D. Hadži, J. chem. Soc. [London] 1958, 4536.

hält sie sowohl Ausgangsprodukt als auch bereits $\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2)$, die Anwesenheit von $\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{Co}-\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{H}_2\text{O}$ folgt jedoch eindeutig aus magnetischen Messungen. Aus dem aufgefundenen Moment von 1.05 B. M. errechnet sich, daß etwa 66% der Verbindung im Gemisch vorliegen⁸⁾.

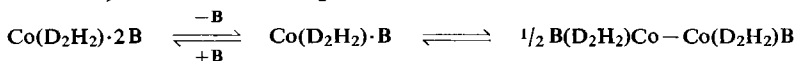
Reaktionen der Cobaloxime(II)

Eine Anzahl der anorganischen Reaktionen der monomeren und dimeren Cobaloxime(II) sind im Formelschema 1 wiedergegeben. Die meisten dieser Reaktionen bedürfen keiner ausführlichen Diskussion. Bemerkenswert ist die Reaktion mit Cyanid-Ionen, die unter Wasserstoffentwicklung zum hellgelben $\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2)(\text{CN})_2$ -Anion führt; die Cobaloxime(I) verhalten sich ähnlich. Wichtig sind die Reaktionen mit Sauerstoff. Bei der Einwirkung von O_2 auf Diaquocobaloxim(II) in Wasser werden pro Mol Komplex 0.25 Mol O_2 aufgenommen, und es entsteht eine braune Lösung von Hydroxoaquocobaloxim(III), aus der auf Zusatz von HBr die grüne Dibromverbindung $\text{H}[\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{Br}_2]$ ⁹⁾ ausfällt. In protonenfreien Medien lösen sich sowohl die monomeren als auch die dimeren Cobaloxime(II) bei Luftausschluß mit gelblicher

Formelschema 1



Farbe. In diesen Lösungen können kurzzeitig schwache ESR-Signale nachgewiesen werden, was auf die Gleichgewichte

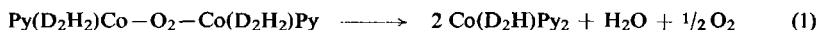


hindeutet. Läßt man auf diese Lösungen Sauerstoff einwirken, so treten in Abhängigkeit von der Basenkomponente verschiedene, intensive Färbungen auf (z. B. mit $\text{B} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ tiefblau, mit Pyridin himbeerrot), die nach einigen Minuten unter Abscheidung von braunen Flocken verschwinden.

⁸⁾ Die Konzentration an paramagnetischen Verbindungen ist dem Quadrat des gefundenen magnetischen Moments proportional.

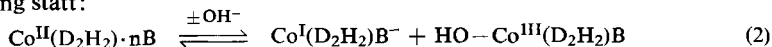
⁹⁾ L. Cambi und C. Coriselli, Gazz. chim. ital. 66, 81 (1936).

Setzt man etwas B-Komponente zu, so lassen sich diese Färbungen (insbesondere im Falle der Phosphincobaloxime) stabilisieren, da dadurch die Abdissoziation der B-Komponente zurückgedrängt wird. Leitet man durch derartige Lösungen ein Inertgas (N₂ oder He), so geht die Farbe wieder in das ursprüngliche Gelbbraun über. Durch wiederholte Einwirkung von O₂ und nachfolgende Verdrängung durch Inertgas läßt sich die Farbänderung mehrmals wiederholen. Die irreversible Oxydation läßt sich allerdings nicht völlig unterbinden. Wie Messungen der Sauerstoffaufnahme und -abgabe z. B. an Py(D₂H₂)Co-Co(D₂H₂)Py ergaben, bildet sich dabei nach Gleichung (1) die gelbe „Anhydrobase“ Co(D₂H)Py₂¹⁰⁾:



Im Falle der Phosphinkomplexe sind die finalen Oxydationsprodukte praktisch phosphinfrei und entsprechen der Anhydrobase Co(D₂H)⁹⁾. Die Cobaloxime(II) sind somit nicht völlig reversible Sauerstoffträger. Die Lösungen der sauerstofftragenden Komplexe zeigen keine ESR-Signale; in Analogie zu den μ -Peroxodecammin-dikobalt(III)-Salzen vom Typ [a₅Co(O₂)Coa₅]X₄ ist daher eine Zweikernstruktur mit Peroxobrücke anzunehmen¹¹⁾.

Die Reduktion der Cobaloxime(II) erfolgt mit Wasserstoff auch ohne Pt-Katalysator und bleibt im alkalischen Medium auf der Stufe der Cobaloxime(I) („Cobaloxim_s“) stehen. Cobaloxime(I) bilden sich jedoch auch, wenn Lösungen der Cobaloxime(II) unter Luftausschluß alkalisch gemacht werden. Es findet somit eine Disproportionierung statt:

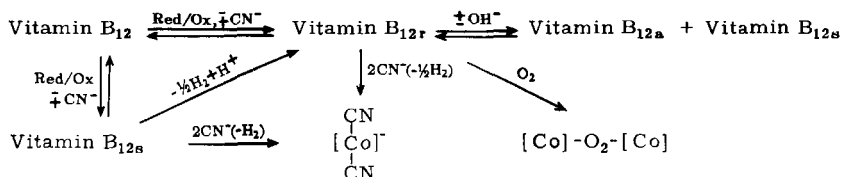


Im neutralen Medium läuft die Reaktion (2) dagegen in umgekehrter Richtung. Bei dieser neuen Bildungsweise der reaktionsfähigen Cobaloxime(I) ist somit kein spezifisches Reduktionsmittel erforderlich. Die charakteristische blaue Farbe des Tributylphosphincobaloxims(I) wird auch beobachtet, wenn man das Phosphin zu einer wäßrig-alkoholischen Suspension von Co(D₂H₂)·2 H₂O zusetzt; wegen der höheren Basizität dieses Phosphins tritt die Disproportionierung auch bereits ohne Zusatz von Alkali ein.

Vergleich mit Vitamin B_{12r}

Einige Reaktionen des Vitamins B_{12r} sind schematisch in Formelschema 2 wiedergegeben¹²⁾. Es fehlen im Falle des Vitamins zwar noch eindeutige Hinweise auf die

Formelschema 2

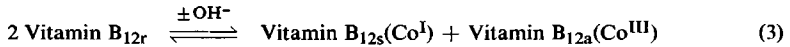


10) Über die Bildung der Anhydrobase bei der Reaktion von Co(D₂H₂)Py₂Cl mit NaOH vgl. A. V. Ablov, J. anorg. Chem. (russ.) 3, 1118 (1958); Engl. Edition 3, 77 (1958).

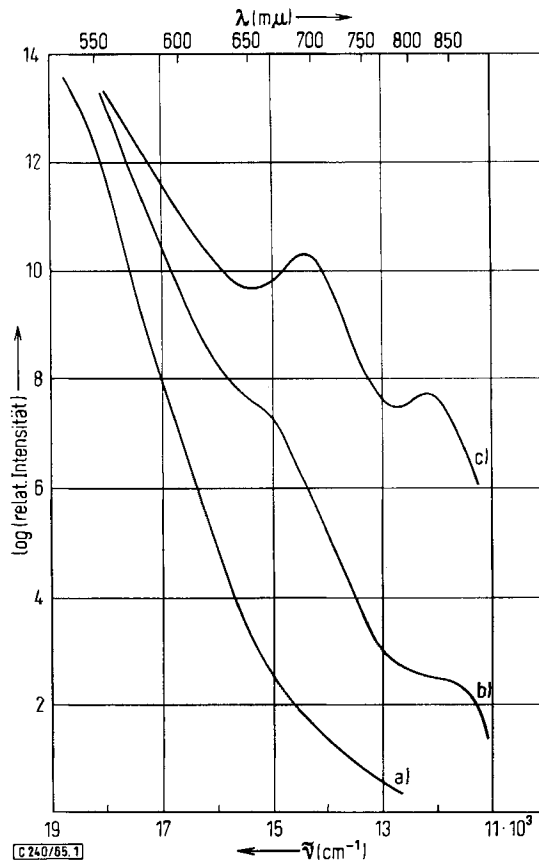
11) vgl. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 58, Tl. B, S. 617 ff., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.

12) Literaturhinweise vgl. Fußnoten in l. c. 2,3).

Existenz eines dimeren Cobalamins mit Kobalt–Kobalt-Bindung (vermutlich nicht existent aus sterischen Gründen); wie ersichtlich, verhält sich jedoch die reduzierte Stufe des Vitamins weitgehend analog den Cobaloximen(II). Es interessierte uns jetzt noch der Nachweis, ob Vitamin B_{12r} in alkalischem Medium ebenfalls disproportioniert (Gl. 3); die umgekehrte Reaktion im neutralen Medium wurde bereits beobachtet¹³⁾.



Der Nachweis konnte spektroskopisch geführt werden. Im Absorptionsspektrum von Vitamin B_{12s} treten im langwelligen Bereich (zwischen 12500 und 22000/cm) d→d- und vermutlich d→π*-Übergänge auf, die in den Spektren von Vitamin B_{12r} und B_{12a} fehlen. Der Zusatz von KOH zu einer Lösung von Vitamin B_{12r} liefert tatsächlich eindeutig Absorptionen in diesem Bereich, die sich beim Zusatz eines Reduktionsmittels (NaBH₄) verstärken (Abbild.).



Elektronenspektren im langwelligen Bereich a) von Vitamin B_{12r} (neutrale Lösung in Wasser), b) in KOH (1*m*) und c) nach Reduktion mit NaBH₄

¹³⁾ Vgl. J. A. Hill, J. M. Pratt und R. J. P. Williams, J. theoret. Biol. 3, 423 (1962), Fußnote auf S. 438.

Nach *Jaselskis* und *Diehl*¹⁴⁾ reagiert Vitamin B_{12r} mit Sauerstoff zu einer dimeren, sauerstofftragenden Verbindung. Nach den Angaben dieser Autoren verhält sich jedoch Vitamin B_{12a} (Hydroxocobalamin) ähnlich, woraus geschlossen wurde, daß hier der erste Fall einer sauerstofftragenden Co^{III}-Verbindung vorliegt. Wir konnten die Befunde an Vitamin B_{12r} bestätigen; die Sauerstoffaufnahme und -abgabe ist allerdings nur teilweise reversibel. Vitamin B_{12a} scheint im reinen Zustand demgegenüber keine Neigung zur Sauerstoffaufnahme zu besitzen. Es ist jetzt noch zu klären, warum das mit SnCl₂/HCl als Reduktionsmittel bereitete Vitamin B_{12r} diamagnetisch sein soll¹⁵⁾. Obwohl Cobaloxime(III) in alkalischer Lösung durch Stannit glatt reduziert werden, ist dies im schwach HCl-sauren Medium jedoch nicht der Fall. Bei der Reaktion von Cl—Co(D₂H₂)Py mit SnCl₂ bildet sich statt dessen eine gelbe Komplexverbindung Cl₃Sn—Co(D₂H₂)Py; über diese und andere Verbindungen mit Co—Metallbindungen werden wir in Kürze ausführlicher berichten¹⁶⁾. An dieser Stelle sei lediglich darauf hingewiesen, daß bei der Reaktion von Vitamin B_{12a} eine analoge Verbindung entstehen könnte, die dann naturgemäß diamagnetisch wäre.

Beschreibung der Versuche

Co(D₂H₂)·2 H₂O: 24.9 g Kobaltacetat (CoC₄H₆O₄·4 H₂O) und 23.2 g Dimethylglyoxim wurden in einem Glaskolben in 400 ccm absol. Methanol 1 Stde. unter Luftausschluß verrührt. Dabei bildeten sich orangefarbene Kristalle von *Co(D₂H₂)·2 H₂O*, die unter Luftausschluß filtriert, mit Methanol gewaschen und schließlich 16 Stdn. bei 20°/1 Torr getrocknet wurden. Ausb. 26 g (80%).

CoC₈H₁₄N₄O₄·2H₂O (325.2) Ber. C 29.56 H 5.54 N 17.23 Gef. C 29.56 H 5.59 N 17.28

Infrarotspektrum (KBr) (die Intensitäten sind in einer von 1–10 reichenden Skala hinter den beobachteten Frequenzen angegeben. br = breit): 3367 (8, br) ν_{OH}; 2293, 2212 (0.8 bzw. 1.0); 1730 (1) ν_{O—H...O}; 1675 (1); 1562 (8) ν_{C=N}; 1447 (3); 1373 (2); 1290 (Schulter); 1221 (8) ν_{NO}; 1076 (8) ν' _{NO}; 1000 (3); 965 (7); 741/cm (3).

Die Verbindung ist paramagnetisch. μ_{eff.} gef. 1.80 B. M. (Gouy-Methode).

Co(D₂H₂): 10 g frisch hergestelltes *Co(D₂H₂)·2 H₂O* wurden 3 Stdn. bei 80°/1 Torr entwässert. Die ursprünglich orangefarbenen Kristalle wurden dabei dunkelviolett. Der Gewichtsverlust hörte nach einiger Zeit auf und betrug insgesamt 1.05 g. Mikroskopisch kleine Kristalle, die sich beim Erwärmen oberhalb von etwa 160° langsam zu zersetzen beginnen.

CoC₈H₁₄N₄O₄ (289.2) Ber. Co 20.38 C 33.22 H 4.88 N 19.38
Gef. Co 19.97 C 33.33 H 5.07 N 18.96

Paramagnetismus nach Gouy μ_{eff.} gef. 1.70 B. M.

Infrarotspektrum in KBr: 2890 (3) ν_{C—H}; 1742 (1) ν_{O—H...O}; 1562 (3, Schulter); 1538 (6) ν_{C=N}; 1428 (3); 1373 (4); 1333 (1); 1218 (8) ν_{NO}; 1123 (1); 1079 (7) ν' _{NO}; 1061 (5, Schulter); 995 (3); 965 (4); 902 (2); 855 (1); 728 (4).

Oxydation von Co(D₂H₂)·2 H₂O: Eine Suspension von 32.5 g *Co(D₂H₂)·2 H₂O* in 100 ccm Wasser wurde mit Sauerstoff geschüttelt und die Aufnahme volumetrisch verfolgt. Die Lösung nahm 0.55 l O₂, entspr. 0.025 Mol, auf und färbte sich dabei tiefbraun. Ein aliquoter Teil

¹⁴⁾ *B. Jaselskis* und *H. Diehl*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2147 (1958).

¹⁵⁾ vgl. l. c.¹³⁾, S. 437.

¹⁶⁾ Vorläufige Mittel.: *G. N. Schrauzer* und *G. Kratel*, Angew. Chem. **77**, 130 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 146 (1965).

wurde mit etwas konz. Bromwasserstoffsäure versetzt. Nach einigen Tagen schieden sich die grünen Kristalle von $H[Co(D_2H_2)Br_2]$ ab. Aus dem verbleibenden Teil der Lösung fielen etwa 200 mg einer braunen Substanz aus, die auf Grund der Analyse ein Gemisch von *Hydroxo-aquacobaloxim(III)* und *Tris(dimethylglyoximato)-kobalt(III)* darstellt. Das Produkt wurde nicht weiter untersucht.

Darstellung der Cobaloxime $Co(D_2H_2) \cdot 2 B$: Man arbeitet wie bei der Darstellung von $Co(D_2H_2) \cdot 2 H_2O$, aber in Gegenwart von überschüss. *B-Komponente*. Die Verbindungen sind durchweg schwerlöslich und werden durch Filtrieren mit nachfolgendem Waschen (CH_3OH) und Vakuumtrocknen rein erhalten.

$Co(D_2H_2) \cdot 2 P(C_6H_5)_3$: Schwarze, praktisch luftstabile Kristalle; $\mu_{eff.} = 1.82$ B. M. Unschärfer Zers.-P. oberhalb von 120° 17).

$CoC_{44}H_{43}N_4O_4P_2$ (813.7) Ber. Co 7.25 C 65.01 H 5.53 N 6.89
Gef. Co 7.28 C 64.83 H 5.41 N 6.77

$Co(D_2H_2) \cdot 2 As(C_6H_5)_3$ besitzt praktisch die gleichen Eigenschaften wie die Triphenylphosphin-Verbindung.

$CoC_{44}H_{43}As_2N_4O_4$ (901.6) Ber. C 58.61 H 4.92 N 6.22 Gef. C 58.38 H 4.89 N 6.09

$Co(D_2H_2) \cdot 1.5$ Dioxan: Diese Verbindung wurde unter den oben angegebenen Bedingungen erhalten. Sharpe und Wakefield⁵⁾ beschrieben demgegenüber ein $Co(D_2H_2) \cdot 2$ Dioxan. In der Verbindung mit 1.5 Dioxan wirkt ein Molekül des Äthers vermutlich bifunktionell: $O(C_2H_4)_2O : Co(D_2H_2) : O(C_2H_4)_2O : Co(D_2H_2) : O(C_2H_4)_2O$.

$(CoC_{14}H_{26}N_4O_7)_2$ (842.8) Ber. Co 13.99 C 39.91 H 6.22 N 13.30
Gef. Co 13.49 C 39.61 H 6.07 N 12.90

$Co(D_2H_2) \cdot 2$ Pyridin: Schwarze Kristalle, stärker luftempfindlich als die übrigen Komplexe dieses Typs.

$CoC_{18}H_{24}N_6O_4$ (447.4) Ber. Co 13.18 C 48.32 H 5.41 N 18.79
Gef. Co 13.16 C 48.23 H 5.37 N 19.03

$Co(D_2H_2) \cdot 2 P(C_6H_5)_3$ aus $Cl-Co(D_2H_2)P(C_6H_5)_3$: 10 g Chlorotriphenylphosphincobaloxim(III) wurden in einer Lösung von 10 g Triphenylphosphin in 100 ccm Methanol zusammen mit 20 ccm Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Es bildeten sich nach einigen Min. schwarze Kristalle des Komplexes. Nach etwa 30 Min. wurde filtriert und das Produkt durch Analyse identifiziert. Ber. C 65.01 H 5.33, Gef. C 65.15 H 5.39.

Darstellung der dimeren Cobaloxime(II): Setzt man bei der Darstellung von $Co(D_2H_2) \cdot 2 H_2O$ nicht einen Überschuß, sondern die ber. Menge *B-Komponente* (Molverhältnis 1:1 zu Kobalt) ein, so erhält man direkt die schwerlöslichen, dimeren Cobaloxime(II), $B(D_2H_2)Co-Co(D_2H_2)B$. Andere Bildungsweisen wurden bereits beschrieben²⁾.

$[Co(D_2H_2) \cdot Pyridin]_2$: Violette, schwach luftempfindliche, schwerlösliche, diamagnetische Kristalle.

$(CoC_{13}H_{19}N_5O_4)_2$ (736.5) Ber. Co 16.00 C 42.40 H 5.20 N 19.02
Gef. Co 15.58 C 42.80 H 5.41 N 18.59

$[Co(D_2H_2) \cdot P(O-p-Tolyl)_3]_2$:

$(CoC_{29}H_{35}N_4O_7P)_2$ (1283.0) Ber. Co 9.19 C 54.29 H 5.50 N 8.73 P 4.83
Gef. Co 8.58 C 53.78 H 5.61 N 8.53 P 4.51

$[Co(D_2H_2) \cdot B]_2$ ($B =$ Triphenylphosphin und Tri-*n*-butylphosphin) wurden auf dem gleichen Wege erhalten und sind bereits beschrieben²⁾.

Oxydation von $[Co(D_2H_2)Py]_2$ zur Anhydrobase $Co(D_2H)Py_2$: Die Suspension von 3.0 g $[Co(D_2H_2)Py]_2$ in 30 ccm Benzol nahm innerhalb von 15 Min. 86 ccm O_2 (NB) auf (entspr.

¹⁷⁾ Das Verhalten der meisten Verbindungen dieses Typs beim Erhitzen ist wenig charakteristisch und ohne diagnostischen Wert. Zers.-Punkte sind daher häufig nicht angegeben.

86% für eine Verbindung $\text{Py}(\text{Co})-\text{O}_2-(\text{Co})\text{Py}$). Die Lösung blieb 40 Min. himbeerrot, gab jedoch wieder 19 ccm O_2 ab und wurde schließlich braun. Durch Zusatz von etwas *Pyridin* wurde das Oxydationsprodukt in die Anhydrobase $\text{Co}(\text{D}_2\text{H})\text{Py}_2$ übergeführt, identisch mit dem bei der Oxydation von $\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2) \cdot 2 \text{Py}$ erhaltenen Produkt (s. u.).

Um das dimere Aquocobaloxim(II) zu erhalten, wurde *Kobaltacetat*·4 H_2O mit *Dimethylglyoxim* in absol. Methanol analog wie bei der Darstellung des Diaquosalzes umgesetzt. Dabei fielen orangefarbene Kristalle aus; auf Grund der Analyse $\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2) \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$.

$\text{CoC}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_6$ (353.2) Ber. C 34.00 H 6.28 N 15.86 Gef. C 34.06 H 6.33 N 16.02

Es wurde dann versucht, das *Diaquocobaloxim(II)* unter schonenden Bedingungen zu entwässern. 10 g des Komplexes wurden in 100 ccm Benzol suspendiert und das Benzol unter ständigem Rühren bei Normaldruck bis zur Hälfte des Volumens abdestilliert. Das dunkelviolette Produkt wurde abfiltriert und bei 20°/1 Torr vom anhaftenden Benzol befreit.

$\text{CoC}_8\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_5$ (307.2) Ber. C 31.32 H 5.24 N 18.22 Gef. C 31.33 H 5.14 N 18.18

Die schwach luftempfindliche Verbindung ist in allen inerten Lösungsmitteln unlöslich. $\mu_{\text{eff.}} = 1.05$ B.M. Aus der Formel $\mu_{\text{eff.}} = (N\beta^2/3k)^{-1/2} (\chi'_{\text{MT}})^{1/2} = 2.84 (\chi'_{\text{MT}})^{1/2}$ und der Annahme von $\mu_{\text{eff.}} = 1.80$ B. M. für die reine paramagnetische Komponente errechnet sich ein Anteil von 66% an spin-gepaarter Substanz $\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{Co}-\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{H}_2\text{O}$.

Einwirkung von Sauerstoff auf $\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2) \cdot 2 \text{Pyridin}$: 2.5 g *Dipyridincobaloxim(II)* wurden in 40 ccm Benzol suspendiert. Beim Durchleiten von *Sauerstoff* wandelte sich das Ausgangsmaterial in einen braungelben Stoff um, der abfiltriert und auf Grund der Analyse, der Eigenschaften und des magnetischen Verhaltens ($\mu_{\text{eff.}} = 0$) als die Anhydrobase $\text{Co}(\text{D}_2\text{H}) \cdot 2 \text{Py}$ identifiziert wurde.

$\text{CoC}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_6\text{O}_4$ (446.4) Ber. Co 13.20 C 48.43 H 5.20 N 18.83
Gef. Co 13.18 C 48.56 H 5.27 N 18.97

Einwirkung von Sauerstoff auf $\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2) \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$: Läßt man auf eine Suspension des Komplexes in Benzol *Sauerstoff* einwirken, so bilden sich braune Flocken eines Co^{III} -Komplexes. Auf Grund der Analyse handelt es sich um ein durch etwas Triphenylphosphin (P qualitativ nachgewiesen) verunreinigtes *Bis(dimethylglyoximato)-kobalt(III)*, $\text{Co}(\text{D}_2\text{H})^9$. Die Substanz ist hygroskopisch.

$\text{CoC}_8\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 0.14 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (325.6) Ber. C 39.03 H 4.66 N 17.21 O 19.66
Gef. C 39.33 H 4.96 N 17.16 O 20.71

Einwirkung von Sauerstoff auf $\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2)$: 3.645 g (entspr. 12.6 mMol) $\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2)$ wurden 48 Stdn. in einer Sauerstoffatmosphäre bei Raumtemperatur stehengelassen. Dabei absorbierte die Substanz 0.356 g O_2 , entspr. 11.1 mMol. Die entstandene schwarze Substanz ist paramagnetisch ($\mu_{\text{eff.}} = 1.20$ B. M.) und gibt den gebundenen Sauerstoff im Vakuum bei Raumtemperatur nicht oder nur langsam ab. Beim Erwärmen trat stürmische Zersetzung unter Selbstentzündung bei etwa 100° ein.

$\text{CoC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6$ (321.2) Ber. C 29.92 H 4.39 N 17.45 Gef. C 30.63 H 4.65 N 17.49

Reaktion von $\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit KCN zu $\text{H}[\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2)(\text{CN})_2]$: 5.0 g $\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurden unter Sauerstoffausschluß mit 5 ccm einer 20 gew.-proz. KCN-Lösung versetzt. Unter Rühren ging der Ausgangskomplex zunächst mit grüner Farbe in Lösung. Als bald setzte jedoch eine Gasentwicklung ein und die Reaktionslösung färbte sich gelbbraun. Das Gas wurde massenspektrographisch als *Wasserstoff* identifiziert. Beim vorsichtigen Ansäuern fielen gelbe Kristalle aus, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurden.

$\text{CoC}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_6\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (358.2) Ber. Co 16.45 C 33.52 H 4.22 N 23.46
Gef. Co 16.10 C 33.89 H 4.77 N 23.22

Die gleiche Verbindung wird erhalten, wenn man zu einer Suspension von 46.4 g *Dimethylglyoxim* und 27 g *KCN* in 400 ccm Methanol eine Lösung von 50 g *Kobaltacetat-tetrahydrat* in 400 ccm Methanol gibt. Die Lösung wird zunächst blau, dann jedoch unter Wasserstoffentwicklung gelb. Nach einer Stde. werden $\frac{3}{5}$ Mol *HCl* zugesetzt, wobei hellgelbe Kristalle ausfallen, die abfiltriert und mit Wasser gewaschen werden (Ausb. 31.8 g). Aus dem Filtrat lassen sich nach Eindampfen zur Trockne und Äthanolextraktion Lösungen gewinnen, aus denen beim Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit 30 ccm konz. Salzsäure (1:1) weitere 30.4 g Produkt isoliert wurden. Die Verbindung erwies sich mit der oben beschriebenen als identisch (IR-Spektrum, N-Analyse: ber. 23.46, gef. 23.6).

Infrarotfrequenzen der Komplexe: — An dieser Stelle geben wir lediglich die $\nu_{\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}}$, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$, ν_{NO} und ν'_{NO} -Frequenzen wieder.

IR-Frequenzen der Komplexe (cm^{-1})

Verbindung	$\nu_{\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	ν_{NO}	ν'_{NO}
[PyCo(D ₂ H ₂)] ₂	1718	1543	1221	1083
[(C ₆ H ₅) ₃ PCo(D ₂ H ₂)] ₂	1724	1533	1225	1086
[(n-C ₄ H ₉) ₃ PCo(D ₂ H ₂)] ₂	1727	1545	1230	1088
„[H ₂ OCo(D ₂ H ₂)] ₂ “	1730	1552	1219	1075
[(p-H ₃ CC ₆ H ₄ O) ₃ PCo(D ₂ H ₂)] ₂	1727	1545	1225	1089
(C ₆ H ₅) ₃ PCo(D ₂ H ₂)P(C ₆ H ₅) ₃	1727	1540	1222	1084
(C ₆ H ₅) ₃ AsCo(D ₂ H ₂)As(C ₆ H ₅) ₃	1727	1517	1223	1085
Co(D ₂ H ₂) · 1.5 Dioxan	1724	1557	1223	1082
H[Co(D ₂ H ₂)(CN)] ₂	1709	1508	1236	1078
Co(D ₂ H) · 2 Py	1718	1536	1222	1081

Disproportionierung von Vitamin B_{12r}: 100 mg *Vitamin B₁₂* (Cyanocobalamin) wurden in 60 ccm Methanol, wie in 1. c.²⁾ angegeben, in *Vitamin B_{12r}* übergeführt. Von dieser Lösung, die unter strengem Luftausschluß gehandhabt wurde, brachte man mittels einer Injektions-spritze aliquote Teile in die UV-Meßküvetten. Die Spektren wurden zunächst im neutralen Medium aufgenommen. Danach wurde KOH bis zur Konzentration 1 *m* zugesetzt. Schließlich wurde ein Überschuß an *NaBH₄* zur vollständigen Reduktion zugegeben. Die Resultate sind in der Abbild. wiedergegeben.

Quantitative Verfolgung der Disproportionierung von Cobaloximen(II): Eine Lösung von *Co(D₂H₂) · 2 P(C₆H₅)₃* in Methanol, die etwas überschüss. *P(C₆H₅)₃* enthielt, wurde in einer UV-Meßküvette mit konz. Kalilauge alkalisch gemacht. Die Bildung von *Co(D₂H₂)P(C₆H₅)₃⁻* wurde an Hand der charakteristischen Absorptionsbanden bei 16892, 19380 und 24510/cm festgestellt. Bei der nachfolgenden Reduktion mit *NaBH₄* erhöhte sich die Absorption dieser Banden um den Faktor 2.08. Damit ist bewiesen, daß die Hälfte des Cobaloxims(II) in *Cobaloxim(I)* übergeht, in Übereinstimmung mit Gl. (2).

Reaktion von Cl—Co(D₂H₂)Py mit SnCl₂: 8.2 g des *Kobaltkomplexes* wurden mit 4.6 g *SnCl₂ · 2 H₂O* in 75 ccm Methanol verrührt, bis sich die Suspension in eine einheitlich gelbe Masse verwandelt hatte. Danach wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 25°/0.1 Torr 60 Stdn. getrocknet.

CoSnC₁₃H₁₉Cl₃N₅O₄ (593.4) Ber. Co 9.94 C 26.31 H 3.25 Cl 17.93 N 11.80

Gef. Co 9.33 C 26.89 H 3.40 Cl 15.10 N 12.18

[240/65]