

236. Zur Kenntnis der sogenannten «Alkalicarbonyle» III. Die «Alkalicarbonyle» als Substanzgemische einer metallorganischen Verbindung und Metallacetylendiolaten

von W. Büchner

(I. VIII. 63)

Bei der Reaktion von Kohlenmonoxid mit Alkalimetallen, die in flüssigem Ammoniak gelöst sind, entstehen «Alkalicarbonyle» der Bruttozusammensetzung $(MCO)_x$. Im Falle der Kalium-¹⁾, Rubidium- und Cäsiumverbindung²⁾ erwiesen sie sich röntgenographisch als Alkalimetall-acetylendiolate, $MOC\equiv COM$. Ihre Bildung verläuft sicherlich über CO-Radikal-Anionen, die durch Reduktion des Kohlenmonoxids entstehen und sich gemäss folgender Gleichung dimerisieren:



Chemische Untersuchungen ergaben jedoch, dass diese Produkte neben Acetylendiolat noch andere Verbindungen enthalten. In der vorliegenden Arbeit wird über Versuche zur Ermittlung deren Zusammensetzung berichtet. Dabei wird die Bezeichnung «Alkalicarbonyl» für das *Substanzgemisch* beibehalten.

Die Methoden und die Ergebnisse werden für das gelbe «Kaliumcarbonyl»³⁾ ausführlich beschrieben. Die anderen «Alkalicarbonyle» verhalten sich qualitativ gleich, so dass die Folgerungen, die aus der Kaliumverbindung gezogen werden, auf die anderen Alkaliverbindungen übertragen werden können.

«Kaliumcarbonyl» ist wie alle anderen Vertreter dieser Substanzklasse pyrophor und reagiert mit protonenaktiven Substanzen, wie Wasser oder Alkohol, mit halogenhaltigen wie Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform und mit sauerstoffhaltigen wie Nitrobenzol, Dimethylsulfoxid oder flüssigem Schwefeldioxid unter explosionsartiger Zersetzung. Dieses Verhalten weist grosse Ähnlichkeit mit dem metallorganischer Verbindungen auf und deutet das Vorliegen von Produkten mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen im «Kaliumcarbonyl» bzw. den «Alkalicarbonylen» an. Diese Vermutung wird durch den positiven GILMAN-SCHULZE-Test⁴⁾ bestätigt, den sämtliche «Alkalicarbonyle» mit MICHLER's Keton ergeben.

Die sich nunmehr erhebende Frage nach der Menge des metallorganischen Anteils und nach der Zusammensetzung der «Alkalicarbonyle» konnte durch deren schonende Oxydation, durch Umsetzung mit *n*-Butylbromid und durch das quantitative Studium ihrer Hydrolyse geklärt werden.

1) *Hydrolyse der «Alkalicarbonyle»*. Beim direkten Zusammenbringen mit Wasser zersetzen sich die «Alkalicarbonyle» explosionsartig. Im Falle der Kaliumverbindung

¹⁾ E. WEISS & W. BÜCHNER, *Helv.* **46**, 1121 (1963).

²⁾ E. WEISS & W. BÜCHNER, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

³⁾ A. JOANNIS, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **116**, 1518 (1893).

⁴⁾ H. GILMAN & F. SCHULZE, *J. Amer. chem. Soc.* **47**, 2002 (1925).

entstehen dabei elementarer Kohlenstoff ($\sim 50\%$)⁵⁾, Kaliumcarbonat ($\sim 40\%$), Methan (5%), Kohlenmonoxid (3%), Spuren Acetylen und Wasserstoff.

Diese heftige Zersetzung lässt sich vermeiden, wenn man tropfenweise Wasser zu einer Suspension der «Alkalicarbonyle» in Petroläther gibt. Als kohlenstoffhaltige Hydrolyseprodukte werden dabei die im Falle des «Kaliumcarbonyls» bereits von JOANNIS⁶⁾ beobachtete Glykolsäure zusammen mit Ameisensäure, Kohlendioxid und Glyoxal gebildet. Letzteres kann aber nur bei saurer Hydrolyse gefunden werden, da sich Glyoxal in alkalischem Medium, welches bei der Reaktion der «Alkalicarbonyle» mit Wasser entsteht, zu Glykolsäure umsetzt⁷⁾. Die Hydrolyselösungen enthalten ferner eine in alkalischem Medium braungefärbte Substanz, deren Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte. Bei der Hydrolyse der «Alkalicarbonyle» entstehen weder Oxalsäure noch Formaldehyd; Hexahydroxybenzol wird lediglich aus «Natriumcarbonyl» erhalten.

Die angeführten Substanzen wurden wie folgt nachgewiesen: Papierchromatographische Untersuchungen wiesen auf Glykolsäure und Ameisensäure als einzige Carbonsäuren in den Hydrolyselösungen hin; Glykolsäure konnte in Substanz isoliert werden. Ameisensäure wurde durch Umsetzung mit Quecksilber(II)-Chlorid zu Kalomel⁸⁾ und durch ihre spezifische Reduktion zu Formaldehyd, welcher mit Chromotropsäure⁹⁾ leicht nachweisbar ist, identifiziert. Glyoxal liess sich durch die spezifische Reaktion der sauren Hydrolyselösungen mit *o*-Aminophenol in Gegenwart von Calciumoxid¹⁰⁾ ermitteln.

Der Nachweis von Hexahydroxybenzol erfolgte durch Fällung des in neutraler Lösung durch Luftoxydation entstehenden Tetrahydroxybenzochinons¹¹⁾ mit Barium-Ionen; diese Reaktion diente auch für seine quantitative Bestimmung.

Die quantitative Bestimmung von Glykolsäure erfolgte einmal colorimetrisch durch Spaltung mit Schwefelsäure zu Formaldehyd in Gegenwart von Chromotropsäure¹²⁾, wobei Ameisensäure und Glyoxal nicht stören⁹⁾, zum andern permanganometrisch in der Siedehitze nach WIELAND¹³⁾. Ameisensäure, Glyoxal und die unbekannte braune Substanz lassen sich bei niedrigeren Temperaturen mit Kaliumpermanganat oxydieren und stören so nicht. Beide Bestimmungsmethoden ergeben Werte, welche innerhalb von 4–5% übereinstimmen.

Ameisensäure wurde nach Wasserdampfdestillation permanganometrisch titriert¹⁴⁾. Eventuell aus den sauren Hydrolyselösungen überdestilliertes Glyoxal wurde in alkalischem Medium in Glykolsäure übergeführt.

Glyoxal bestimmte man jodometrisch nach dem «Sulfitverfahren» von SCHULEK & MAROS¹⁵⁾, das in Gegenwart von reduzierenden Substanzen anwendbar ist. Ausserdem ergab sich die Menge an Glyoxal aus der Differenz der Glykolsäureausbeuten in den sauren bzw. alkalischen Hydrolyselösungen. Die Werte stimmen überein.

Die Ergebnisse der alkalischen und sauren Hydrolyse des «Kaliumcarbonyls» sind in Tab. 1 zusammengestellt.

⁵⁾ Alle %-Angaben sind auf den Gesamt-Kohlenstoff bezogen.

⁶⁾ A. JOANNIS, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 158, 874 (1914).

⁷⁾ H. DEBUS, Ann. Chem. Pharm. 102, 26 (1857).

⁸⁾ J. W. HOPTON, Analyt. chim. Acta 8, 429 (1953).

⁹⁾ E. EEGRIWE, Z. analyt. Chem. 110, 22 (1937).

¹⁰⁾ F. FEIGL & D. GOLDSTEIN, Z. analyt. Chem. 163, 30 (1958).

¹¹⁾ J. U. LERCH, Ann. Chem. Pharm. 124, 25 (1862); R. NIETZKI & TH. BENCKISER, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 506 (1885).

¹²⁾ P. FLEURY, J. COURTOIS & R. PERLÈS, Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta 36/37, 863 (1951).

¹³⁾ H. WIELAND & W. FRANKE, Liebigs Ann. Chem. 457, 13 (1927).

¹⁴⁾ A. J. VOGEL, Quantitative Inorganic Analysis, II ed., Longmans, London, 1951, S. 289.

¹⁵⁾ E. SCHULEK & L. MAROS, Acta chim. Acad. Sci. hung. 19, 473 (1959).

¹⁶⁾ Jeweils Mittelwerte aus mehreren Bestimmungen.

Tabelle 1. *Hydrolyse von «Kaliumcarbonyl»⁵⁾¹⁶⁾*

Hydrolyseprodukte	Glykolsäure (% C)	Ameisensäure (% C)	Glyoxal (% C)	Kohlendioxid (% C)
alkalisch	82	2		2
sauer	76	2	6 ¹⁷⁾	2

2) *Oxydation der «Alkalicarbonyle» mit Luft; Hydrolyse der «oxydierten Alkalicarbonyle».* Bei plötzlichem Zutritt geringer Mengen Luft explodieren die «Alkalicarbonyle», wobei elementarer Kohlenstoff zusammen mit Alkalicarbonaten und freiem Alkalimetall entsteht.

Leitet man dagegen trockene, kohlendioxidfreie Luft in eine Suspension der «Alkalicarbonyle» in Petroläther, so wird Sauerstoff langsam unter Farbvertiefung absorbiert. Die so erhaltenen «oxydierten Alkalicarbonyle» sind nicht mehr pyrophor, geben jedoch noch einen schwach positiven GILMAN-SCHULZE-Test. Sie reagieren lebhaft mit Wasser, wobei Glykolsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Kohlendioxid und, bei saurer Hydrolyse, Glyoxal gebildet werden.

Oxalsäure wurde als Calciumsalz isoliert und durch dessen spezifische Reaktion mit Diphenylamin zu Diphenylaminblau¹⁸⁾ sowie papierchromatographisch nachgewiesen. Die quantitative Bestimmung erfolgte permanganometrisch über das Calciumsalz.

Die Ergebnisse der alkalischen und sauren Hydrolyse des «oxydierten Kaliumcarbonyls» zeigt Tab. 2.

Tabelle 2. *Hydrolyse des durch Luftoxydation erhaltenen «oxydierten Kaliumcarbonyls»⁵⁾¹⁶⁾*

Hydrolyseprodukte	Glykolsäure (% C)	Oxalsäure (% C)	Ameisensäure (% C)	Glyoxal (% C)	Kohlendioxid (% C)
alkalisch	65	17,5	3		4
sauer	45 ¹⁹⁾	17,5	3	6	4

3) *Quantitative Bestimmung des metallorganischen Teils der «Alkalicarbonyle».* Bekanntlich reagieren metallorganische Verbindungen mit elementarem Sauerstoff unter Einschiebung eines Sauerstoffatoms in die Bindung zwischen Metall und Kohlenstoff. Die lediglich bei der Hydrolyse der «oxydierten Alkalicarbonyle» gebildete Oxalsäure sollte demnach aus einer derartigen Reaktion entstanden sein. Die Ausbeute an Oxalsäure lässt allerdings keine direkte Aussage über die Menge an metallorganischer Verbindung in den «Alkalicarbonylen» zu, da die Oxydation nicht quantitativ verläuft. Es war daher notwendig, den metallorganischen Anteil der «Alkalicarbonyle» nach einer unabhängigen Methode zu ermitteln. Als solche wurde die Umsetzung mit *n*-Butylbromid nach ZIEGLER²⁰⁾ gewählt, die leicht

¹⁷⁾ Die alkalischen Hydrolyselösungen verbrauchen, bedingt durch die unbekannte Substanz, etwas Jod. Dieser Eigenverbrauch ist bei den Glyoxalwerten in Tab. 1 und Tab. 2 berücksichtigt.

¹⁸⁾ F. FEIGL & O. FREHDEN, *Mikrochemie* 18, 272 (1935).

¹⁹⁾ Die permanganometrische und colorimetrische Methode zur Glykolsäurebestimmung ergaben in diesem Falle stark voneinander abweichende Ergebnisse. Der angegebene Wert bezieht sich auf die colorimetrische Bestimmung.

²⁰⁾ K. ZIEGLER, F. CRÖSSMANN, H. KLEINER & O. SCHÄFER, *Liebigs Ann. Chem.* 473, 21 (1929).

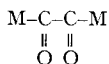
bestimmbares Metallbromid liefert. Dabei werden im Vergleich zur Ausbeute an Oxalsäure höhere Werte für die metallorganische Verbindung gefunden. Ein Zusammenhang zwischen den Ergebnissen dieser beiden Methoden ergibt sich jedoch, wenn man den in den «oxydierten Alkalicarbonylen» verbliebenen Rest der metallorganischen Verbindung mit *n*-Butylbromid bestimmt. Es zeigt sich nämlich, dass die Summe aus Oxalsäure und metallorganischem Rest in den «oxydierten Alkalicarbonylen» der nach ZIEGLER bestimmten Menge an metallorganischer Verbindung in den unoxydierten «Alkalicarbonylen» entspricht, wie aus Tab. 3 hervorgeht. Diese Beziehung wird von allen «Alkalicarbonylen» erfüllt. Sie lässt erkennen, dass die Oxalsäure wirklich aus der metallorganischen Verbindung stammt.

Tabelle 3. *Bestimmung der metallorganischen Verbindung im «Kaliumcarbonyl»⁵⁾¹⁶⁾*

Menge an metallorganischer Verbindung im «Kaliumcarbonyl», bestimmt mit <i>n</i> -Butylbromid	(% C)	19,0
Menge an metallorganischer Verbindung, bestimmt als Oxalsäure aus «oxydiertem Kaliumcarbonyl»	(% C)	17,5
Menge an metallorganischer Verbindung im «oxydierten Kaliumcarbonyl», bestimmt mit <i>n</i> -Butylbromid	(% C)	2,0

4) *Struktur der metallorganischen Verbindung.* Obwohl das experimentelle Material nicht ausreicht, um die Struktur des metallorganischen Teiles der «Alkalicarbonyle» abzuleiten, sollen doch die sich aufzeigenden Möglichkeiten diskutiert werden: Die metallorganische Verbindung in den «Alkalicarbonylen» reagiert mit Sauerstoff bei anschliessender Hydrolyse zu Oxalsäure, mit Wasser dagegen zu Glykolsäure. Dies geht aus der Differenz des Kohlenstoffs der Glykolsäuremengen hervor, welche aus den alkalischen Hydrolyselösungen von «Kaliumcarbonyl» (Tab. 1) und von «oxydiertem Kaliumcarbonyl» (Tab. 2) erhalten werden. Die Differenz entspricht dem als Oxalsäure bestimmten Kohlenstoff der metallorganischen Verbindung (Tab. 3). Sowohl das Gemisch «MCO» als auch sein Hauptbestandteil Alkaliacetylendiolat enthalten M und CO im stöchiometrischen Verhältnis 1:1. Diese Beziehung muss daher auch für den metallorganischen Anteil erfüllt sein. Zusammen mit dem Befund, dass letzterer Glykolsäure und Oxalsäure als Reaktionsprodukte ergibt, lässt sich für das metallorganische Produkt eine Zusammensetzung $M_2C_2O_2$ ableiten. Weiterhin scheint die Verbindung zwei Metall-Kohlenstoff-Bindungen zu enthalten. Dies folgt aus ihrer Reaktion mit *n*-Butylbromid, wobei zwei Mol. Alkalibromid gebildet werden.

Es ist aus diesen Ergebnissen naheliegend, ein «*dimetalliertes Glyoxal*»⁶⁾,

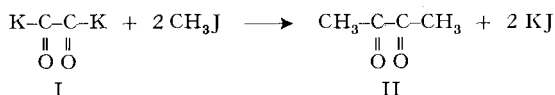


(I) als metallorganische Verbindung anzunehmen.

Gegen I ist allerdings folgendes einzuwenden: Bei der Reaktion mit Wasser sollte aus I Glyoxal entstehen. Die Ausbeute an Glyoxal, welches bei saurer Hydrolyse des «Kaliumcarbonyls» gefunden wird, müsste demnach von der Menge der metallorganischen Verbindung abhängig sein; sie sollte nach Zerstörung der metallorgani-

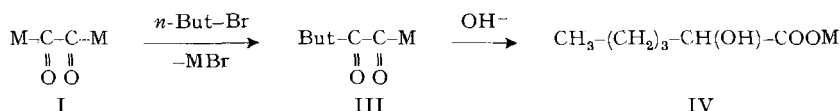
schen Substanz durch Oxydation absinken. Aus Tab. 1 und 2 geht aber hervor, dass die Oxydation des «Kaliumcarbonyls» keinen Einfluss auf die Bildung von Glyoxal ausübt.

Auch das Ergebnis der Umsetzung von «Kaliumcarbonyl» mit Methyljodid ist nicht mit I vereinbar, denn das aus dimetalliertem Glyoxal nach

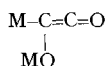


zu erwartende Diacetyl (II) lässt sich nicht nachweisen. Bei dieser Reaktion erhält man vielmehr das auch von SAGER *et al.*²¹⁾ aus schwarzem «Kaliumcarbonyl» – dargestellt aus geschmolzenem Kalium und Kohlenmonoxid – gefundene Produkt $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$. Daneben konnte sowohl aus dem gelben als auch aus dem schwarzen «Kaliumcarbonyl» eine weitere Substanz, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$, isoliert werden. Die Struktur beider Produkte ist unbekannt.

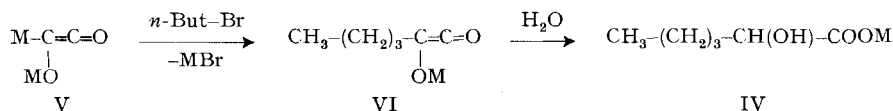
Ein weiterer Einwand gegen I beruht auf der Tatsache, dass als Reaktionsprodukt der Umsetzung von «Alkalicarbonylen» mit *n*-Butylbromid DL- α -Hydroxycapronsäure (IV) gefunden wird. Diese könnte aus I nach folgendem Reaktionsschema entstehen:



Da DL- α -Hydroxycapronsäure aber ebenfalls bei *saurer* Hydrolyse des Reaktionsgemisches aus «Kaliumcarbonyl» und *n*-Butylbromid gebildet wird, wobei der nach einer CANNIZZARO-Reaktion erfolgende Schritt III \rightarrow IV nicht möglich ist, entfällt dieser Reaktionsweg. Die Bildung von DL- α -Hydroxycapronsäure kann dagegen zwanglos aus «metalliertem Glyoxal-Enolat»²²⁾



(V) verstanden werden, wenn man berücksichtigt, dass das entstehende Butylglyoxal-Enolat (VI) als Keten mit Wasser zur entsprechenden Carbonsäure reagiert.



Einen Hinweis auf V gibt das IR.-Spektrum des «Kaliumcarbonyls», welches unter anderem zwei schwache Banden bei 2168 cm^{-1} und 2100 cm^{-1} besitzt. Diese liegen im Absorptionsbereich sowohl der Acetylene als auch der Ketene²³⁾. Da die

²¹⁾ W. F. SAGER, A. FATIADI, P. C. PARKS, D. G. WHITE & T. P. PERROS, J. inorg. nucl. Chemistry 25, 187 (1963).

²²⁾ Metalliertes Glyoxal-Enolat wurde in der Literatur bereits im Zusammenhang mit «Cäsiumcarbonyl» diskutiert: L. HACKSPILL & L. A. VAN ALTENA, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 206, 1818 (1938).

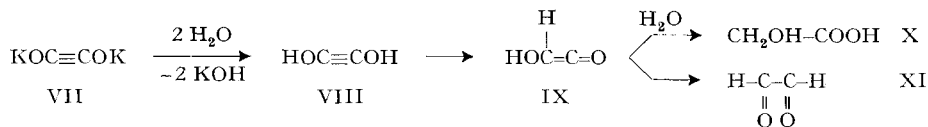
²³⁾ L. J. BELLAMY, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, Methuen, London 1958, S. 59 und 62.

Bande bei 2100 cm^{-1} durch Reaktionen, die für Ketene charakteristisch sind, wie z. B. die Oxydation mit Sauerstoff, stark beeinflussbar ist, kann sie der Ketenstruktur in V zugeschrieben werden.

Die offene Frage nach der Struktur des metallorganischen Teiles der «Alkalicarbonyle» erfordert weitere Untersuchungen, die zeigen sollen, ob eine der diskutierten Verbindungen oder ein Produkt höheren Molekulargewichtes vorliegt, das bei der Hydrolyse in die gefundenen Substanzen mit zwei Kohlenstoffatomen gespalten wird.

5) *Die Zusammensetzung der «Alkalicarbonyle».* Nach Tab. 1 ist das Hauptprodukt der Hydrolyse des «Kaliumcarbonyls» Glykolsäure. Diese stammt einmal aus der metallorganischen Verbindung, zum andern aber aus Acetylendiol. Dessen ungesättigter Charakter liess sich durch Halogenierung des «oxydierten Kaliumcarbonyls» nachweisen. Dabei nimmt 1 Mol des Acetylendiols etwas mehr als ein Mol Halogen auf, wobei ein Produkt gebildet wird, welches mit Wasser keine Glykolsäure mehr ergibt.

Die Hydrolyse des Metallacetylendiols (VII) verläuft vermutlich über das freie Acetylendiol (VIII), welches sich zum tautomeren Glyoxal-Enol (IX) umlagern kann. Dieses wird als Hydroxyketen mit Wasser zu Glykolsäure (X) reagieren, kann sich aber wohl auch zum tautomeren Glyoxal (XI) umlagern:



Der vorgeschlagene Mechanismus der Hydrolyse von Kaliumacetylendiol erklärt die von der metallorganischen Verbindung unabhängige Bildung des Glyoxals bei der sauren Hydrolyse der «Alkalicarbonyle».

Nach diesen Vorstellungen ergibt sich der Anteil der Acetylendiolate in den «Alkalicarbonylen» aus der gesamten Glykolsäuremenge in den alkalischen Hydrolyselösungen abzüglich der Glykolsäure, die aus der metallorganischen Verbindung stammt.

Die Zusammensetzung der «Alkalicarbonyle» in bezug auf Metallacetylendiol, metallorganische Verbindung und Hexahydroxybenzol zeigt Tab. 4.

Tabelle 4. *Zusammensetzung der «Alkalicarbonyle»¹⁶⁾*
% C bezogen auf den Gesamt-Kohlenstoff

	«LiCO» ²⁴⁾	«NaCO» ³⁾	«KCO» ³⁾	«RbCO» ²⁴⁾	«CsCO» ²⁾
Metallacetylendiol	21	37	63	69	28
Metallorganischer Anteil	18	10	19	22	20
Hexahydroxybenzol	0	7	0	0	0

Das «Kaliumcarbonyl» enthält neben den beschriebenen Substanzen noch radikalische Anteile, die ungefähr 0,1% der Substanz ausmachen, wie ESR.-Mes-

²⁴⁾ T. G. PEARSON, *Nature* 131, 166 (1933).

sungen ergaben. Über die Natur der Radikale können keine Aussagen gemacht werden. In Übereinstimmung mit dieser geringen Radikalkonzentration steht der zu

$$\chi_{\text{Mol}}^{293^\circ \text{K}} = - (68 \pm 7) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}, \text{ bzw. } \chi_{\text{Mol}}^{77^\circ \text{K}} = - (67 \pm 7) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

gemessene Diamagnetismus des «Kaliumcarbonyls».

Ich danke Herrn R. CAVIEZEL für experimentelle Mitarbeit, den Herren Dr. E. A. C. LUCKEN für die ESR.-Messungen, Dr. F. HULLIGER für die magnetischen Messungen und Dr. K. NOACK für die IR.-Aufnahmen.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden in einer reinen Stickstoffatmosphäre ausgeführt.

Ausgangsmaterialien: Handelsübliches Kohlenmonoxid wurde bei 70° mit Hilfe eines nicht vollständig reduzierten BTS-Katalysators²⁵⁾ von Sauerstoff, Eisenpentacarbonyl und Wasserstoff befreit. Kohlendioxid und Wasser wurden anschliessend mit Kalilauge, Schwefelsäure, Phosphorpentoxid und Köhlen mit flüssigem Stickstoff entfernt.

Natrium und Kalium reinigte man durch Vakuumdestillation; Lithium²⁶⁾, Rubidium²⁷⁾ und Cäsium²⁸⁾ wurden ohne Destillation eingesetzt. Die Reinigung und Trocknung von Ammoniak erfolgte durch Vorkondensation über Natrium.

1. *Darstellung der «Alkalicarbonyle».* In einem Einhalskolben entsprechender Grösse, der einen seitlichen Hahnansatz zur Stickstoffzufuhr, ein bis nahezu auf den Boden reichendes Einleitungsrohr und ein mit einem Quecksilberventil verbundenes Abgasrohr trug, wurde das entsprechende Metall (Li 0,8 g; Na 1,5 g; K 5 g; Rb 1 g; Cs 1 g) in flüssigem Ammoniak gelöst. In die erhaltene blaue Lösung leitete man bei –40° bis –50° unter häufigem Umschütteln in langsamem Strom Kohlenmonoxid bis zur Entfärbung ein, wobei mit Ausnahme der Natriumverbindung weisse, gelartige Substanzen entstanden. Daraufhin nahm man den Reaktionskolben aus dem Kältebad, entfernte im Stickstoffgegenstrom das Einleitungsrohr, verschloss die Öffnung mit einem an ein Quecksilberventil angeschlossenen Schliffhahn und liess das Ammoniak bei Raumtemperatur abdunsten. Restliches Ammoniak pumpt man bei 10⁻² Torr ab, woraufhin die hartbrockigen Produkte pulverisiert wurden. Beim Herausnehmen des dazu verwendeten Glasstabes war darauf zu achten, dass die anhaftenden, sich beim Kontakt mit Luft sofort entzündenden Substanzteilchen nicht in den Kolben zurückfielen, da schon ein einziger Funke die gesamte Substanz zur Explosion bringt. Der Glasstab wurde daher erst nach Drehen des Kolbens in die Horizontallage ruckartig herausgezogen.

5,16 g Kalium gaben 8,85 g Reaktionsprodukt (ber. 8,86 g) mit einem Kaliumgehalt (mit «Kalignost» bestimmt) von 57,96% (ber. 58,21%).

«Natriumcarbonyl» ist druckempfindlich und konnte nur unter Eiskühlung oder nach Suspendieren in Petroläther oder Benzol verrieben werden. «Lithiumcarbonyl» ist nur mit äusserster Vorsicht zu handhaben, da es schon beim Abpumpen der letzten Reste Ammoniak zu Explosionen kam. Es wurde daher nur in Suspension untersucht.

2. *Abfüllen der «Alkalicarbonyle».* Das Umfüllen der pyrophoren Substanzen in andere Reaktionsgefässe erfolgte mit Hilfe eines rechtwinklig gebogenen, an beiden Enden mit Schliffhülsen versehenen weiten Glasrohres. Dieses setzte man auf das zu füllende Gefäss, das immer einen seitlichen Hahnansatz zur Stickstoffzufuhr trug und verband das freie Ende der Röhre im Stickstoffgegenstrom mit dem Vorratskolben. Daraufhin schüttete man die gewünschte Substanzmenge in das Reaktionsgefäss, trennte dieses in der Horizontallage von der Röhre, die auf dem Vorratskolben verblieb und verschloss beide Teile.

3. *Zersetzung der «Alkalicarbonyle» mit Wasser.* Die zu zersetzende Substanz befand sich in einem 100-ml-Drehhalskolben mit Tropftrichter, der – jeweils über einen Dreiweghahn – auf der einen Seite mit einem ammoniakgefüllten Kolben mit Quecksilberüberdruckventil und auf der

²⁵⁾ BTS-Katalysator der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK A.G.

²⁶⁾ Lithium 99% «FLUKA».

²⁷⁾ Rubidium 99,9% «FLUKA».

²⁸⁾ Cäsium 99,9% «TH. SCHUCHARDT».

anderen Seite mit einer Gasbürette verbunden war, die halbkonzentrierte Schwefelsäure enthielt. Durch mehrmaliges Evakuieren und Füllen mit Ammoniak wurde der gesamte Stickstoff aus der Apparatur entfernt. Sodann liess man aus dem Tropftrichter in raschem Strom Wasser zur Substanz fliessen. Diese explodierte sofort. Die entstandenen Gase (0,2604 g «KCO» ergaben 20,35 ml (NB) Gas) wurden in der Gasbürette aufgefangen und einer Gasanalyse unterworfen. Methan wurde IR-spektroskopisch identifiziert. In der im Reaktionskolben verbliebenen Hydrolyslösung bestimmte man Carbonat und elementaren Kohlenstoff.

4. *Schonende Hydrolyse der «Alkalicarbonyle».* – a) *Alkalisches:* Zu einer Suspension der «Alkalicarbonyle» (0,02–0,03 Mol) in Petroläther, die sich in einem Zweihalskolben befand, tropfte man unter Rühren im Stickstoffgegenstrom langsam Wasser, bis eine klare Lösung entstanden war. Die Petrolätherschicht wurde abgetrennt und die wässrige Phase auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Die darin enthaltenen Carbonsäuren wurden nach Ansäuern mit Schwefelsäure ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers papierchromatographierte man das erhaltene Carbonsäuregemisch nach HOWE²⁹) in *n*-Propanol/2*N* Ammoniak bzw. *n*-Propanol/Schwefeliger Säure als Lösungsmittel. Die *R_f*-Werte der im ersten Fall erhaltenen zwei Flecke (0,36; 0,45) und des im zweiten Fall erhaltenen einzigen Flecks (0,64) stimmten mit denen von Glykolsäure und Ameisensäure in den entsprechenden Laufmittelkombinationen überein.

Die Isolierung von Glykolsäure erfolgte durch Versetzen der mit Salzsäure angesäuerten Hydrolyslösung mit Methanol: Äther (30:70), wodurch nahezu das gesamte Metallchlorid ausfiel, das abfiltriert wurde. Eindampfen des Filtrates im Vakuum ergab ein schmieriges Produkt, aus dem bei 20°/0,5 Torr Glykolsäure vom Smp. 75° sublimierte; Misch-Smp. mit reiner Glykolsäure ohne Depression. Ausbeute 1,99 g (31,1% ber. auf Gesamtkohlenstoff) aus 11,3 g «KCO». Die colorimetrische Bestimmung der Glykolsäure führte man mit einem BECKMAN-Spektralphotometer, Modell G 2400 bei 572 m μ aus, nachdem man die zu bestimmende Lösung zusammen mit chromotropsaurem Natrium und konzentrierter Schwefelsäure 30 Min. auf 100° erhitzt hatte.

Die Bestimmung von Ameisensäure erfolgte nach Ansäuern der Hydrolyslösungen mit Schwefelsäure mittels Wasserdampfdestillation in einer KJELDAHL-Apparatur, wobei das Destillat in vorgelegter Natronlauge aufgefangen wurde.

b) *Sauer:* Die «Alkalicarbonyle» wurden in einen Tropftrichter mit seitlicher Stickstoffzuführung abgefüllt und in Petroläther suspendiert. Die Suspension wurde in mit Äther oder Petroläther bedeckte verdünnte Schwefelsäure unter Rühren eingetroppt. Diese befand sich in einem Zweihalskolben, der mit einer 0,1*N* Natronlauge enthaltenden Waschflasche zur Absorption von Kohlendioxid verbunden war. In der schwefelsauren Hydrolyslösung wurde Glyoxal und Glykolsäure bestimmt.

Zur Bestimmung von Hexahydroxybenzol versetzte man die salzsauren Hydrolyslösungen mit einer 1-proz. Lösung von Bariumchlorid und neutralisierte mit einer 5-proz. Natriumacetat-Lösung. War Hexahydroxybenzol vorhanden, so fiel das Ba-Salz des Tetrahydroxybenzochinons als dunkelroter Niederschlag aus. Um die Fällung zu vervollständigen, rührte man 16 Std. an der Luft. Es wurde ermittelt, dass sich nach dieser Methode Hexahydroxybenzol noch aus 10⁻³–10⁻⁴*M* Lösung fällen lässt.

5. *Oxydation der «Alkalicarbonyle» mit Luft:* «oxydierte Alkalicarbonyle». In eine Suspension des feinpulverisierten «Alkalicarbonyls» in Petroläther leitete man während 20 Std. unter Rühren einen langsamen Strom kohlendioxidfreier, getrockneter Luft. Die Reaktionsprodukte wurden durch vollständiges Abdestillieren des Petroläthers isoliert. Die Gewichtszunahme betrug im Falle der Kaliumverbindung (eingewogen 6,1890 g) 0,5886 g (9,5%, berechnet auf das «Kaliumcarbonyl»).

Die Hydrolyse der «oxydierten Alkalicarbonyle» erfolgte wie oben beschrieben. 0,4284 g «oxydiertes Kaliumcarbonyl» ergaben 0,0456 g Oxalsäure.

6. *Umsetzung der «Alkalicarbonyle» mit *n*-Butylbromid.* Zu einer Suspension der «Alkalicarbonyle» in trockenem Dimethoxyäthan gab man *n*-Butylbromid im Überschuss, rührte 100 Std.³⁰) bei Raumtemperatur und tropfte dann Wasser zu, bis eine klare Lösung entstanden war. Hierauf entfernte man überschüssiges Butylbromid und das Dimethoxyäthan durch Zugabe von Äther und Abtrennen der alkalischen wässrigen Phase. In letzterer wurde das entstandene Alkalibromid

²⁹) J. R. HOWE, J. Chromatography 3, 389 (1960).

³⁰) Reihenversuche zeigten, dass sich die Alkalibromidmenge nach einer Reaktionszeit von 70 Std. nicht mehr änderte.

gravimetrisch mit Silbernitrat bestimmt (0,7720 g «Kaliumcarbonyl» ergaben 0,4185 g AgBr). Ausäthern der angesäuerten Hydrolyselösungen und Papierchromatographie des nach Abdestillieren des Äthers erhaltenen braunen, schmierigen Reaktionsproduktes in *n*-Propanol/Ammoniak, bzw. *n*-Propanol/Schwefliger Säure ergab neben Glykolsäure und Ameisensäure eine Substanz mit den Rf-Werten 0,70 bzw. 0,90, die mit denen reiner DL- α -Hydroxycapronsäure in den entsprechenden Laufmitteln identisch waren.

Behandeln der für DL- α -Hydroxycapronsäure charakteristischen Flecke des Papierchromatogramms mit verdünnter Natronlauge lieferte nach anschliessendem Ansäuern und Ausäthern der alkalischen Extraktionslösungen eine nahezu farblose, schmierige Substanz, deren IR.-Spektrum in CCl₄-Lösung mit demjenigen reiner DL- α -Hydroxycapronsäure vollkommen übereinstimmte.

Die Umsetzung der «oxydierten Alkalicarbonyle» mit *n*-Butylbromid erfolgte in entsprechender Weise.

7. *Umsetzung von «Kaliumcarbonyl» mit Methyljodid.* Eine Suspension von 15,85 g «Kaliumcarbonyl» in 500 ml Dimethoxyäthan rührte man 150 Std. bei Raumtemperatur mit 50 g Methyljodid. Anschliessend wurde von dem entstandenen gelblichen Festkörper (hauptsächlich Kaliumjodid) abgefrittet, dieser mit Dimethoxyäthan gewaschen und das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert. Das Destillat war vollkommen farblos, entfärbte kein Brom und gab einen negativen Test auf Diacetyl³¹⁾. Das nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene braune, flüssige Reaktionsprodukt (5,3 g), das ebenfalls kein Diacetyl enthielt, wurde bei Normaldruck fraktioniert, wobei 2,18 g einer gelben Flüssigkeit vom Sdp. 224–225° erhalten wurden. Das Molekulargewicht bestimmte man kryoskopisch in Benzol zu 177. IR.-Banden: 1770, 1690, 1640 cm⁻¹.

C ₈ H ₁₂ O ₄	Ber. C 55,80	H 7,03	2 OCH ₃	36,05%
(177,2)	Gef. „ 55,83	„ 7,15	„	36,31%

Aus dem Destillationsrückstand liessen sich im Vakuum 0,58 g eines zähflüssigen braunen Öles gewinnen, das bei 129–132°/0,2 Torr siedete. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol zu 255 gemessen. IR.-Banden: 1740, 1690, 1635 cm⁻¹.

C ₁₂ H ₁₈ O ₆	Ber. C 55,81	H 7,03	3 OCH ₃	36,06%
(258,2)	Gef. „ 56,09	„ 7,17	„	36,23%

8. *Bromierung von «oxydiertem Kaliumcarbonyl».* Eine Suspension von «oxydiertem Kaliumcarbonyl» in Tetrachlorkohlenstoff rührte man 12 Std. mit einer genau bekannten, überschüssigen Menge an Brom; der Halogenverbrauch wurde anschliessend durch Rücktitration bestimmt: 0,4903 g «oxydiertes Kaliumcarbonyl» verbrauchten 0,388 mg Br₂.

Nach Entfernen des überschüssigen Broms durch Zugabe von Cyclohexan wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, die wässrige Phase abgetrennt und der Kohlenstoff der Glykolsäure in der Hydrolyselösung zu 1,18% (ber. auf Gesamt-Kohlenstoff) bestimmt.

9. *IR.-Spektren.* Die betreffenden Substanzen wurden unter Stickstoff mit Kaliumbromid durch Vibrieren gut vermischt und nach anschliessendem Pressen ohne Schutzatmosphäre mit einem PERKIN-ELMER-Gerät mit Gitter-Prismen-Austauscheinheit, Mod. 221 vermessen.

Nachstehend die wichtigsten Absorptionsbanden in cm⁻¹; es bedeuten: *vw* sehr schwache, *w* schwache, *m* mittelstarke, *s* starke, *vs* sehr starke Absorption, *sh* Bandenschulter, *br* breite Bande.

«Kaliumcarbonyl»: 3390 *br*, 2930 *w*, 2855 *vw*, 2168 *w*, 2100 *w*, 1580 *s(br)*, 1430 *w*, 1390 *m*, 1273 *vs*, 1095 *m(br)*, 890 *w*, 760 *w*, 690 *w*.

«Natriumcarbonyl»: 3430 *br*, 2925 *w(br)*, 2870 *w(br)*, 2170 *w*, 2110 *w*, 1685 *sh*, 1570 *s(br)*, 1450 *w*, 1395 *m*, 1270 *s*, 1110 *m(br)*, 1065 *sh*, 1035 *w*, 870 *w*, 755 *w*, 700 *w*.

«Oxydiertes Kaliumcarbonyl»: 3400 *br*, 2925 *vw*, 2170 *w*, 1590 *s(br)*, 1440 *m*, 1395 *m*, 1300 *m*, 1085 *m(br)*, 890 *w*, 875 *w*, 760 *w*.

SUMMARY

The pyrophoric products obtained from the alkalimetals lithium, sodium, potassium, rubidium, and cesium with carbon monoxide in liquid ammonia are shown

³¹⁾ F. FEIGL, Spot Tests in Organic Analysis, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York 1960, S. 468.

to be mixtures of the metal acetylene diolates, $\text{MOC}\equiv\text{COM}$, with an organometallic compound, the possible structures of which are discussed.

The amount of the organometallic compound was determined by the reaction of the «metal carbonyl» with *n*-butylbromide. The atmospheric oxidation and the hydrolysis of the «metal carbonyls» have been studied, enabling the ratio of acetylene diolates to organometallic compounds to be determined.

Cyanamid European Research Institute Coligny/Genf

237. Reaktivität von Koordinationsverbindungen IX¹⁾ Zur Bildung von binuclearen μ -peroxo-Kobaltkomplexen

von Oezer Bekâröglü und S. Fallab

(2. VIII. 63)

Im Verhalten von Eisen(II)-Salzen und -Komplexionen gegenüber molekularem Sauerstoff liessen sich unschwer gewisse einfache, auf den spezifischen Einfluss der das Fe^{2+} unmittelbar umgebenden Liganden zurückzuführende Gesetzmässigkeiten erkennen²⁾. Es schien daher interessant zu untersuchen, wieweit sich diese Resultate auf andere Schwermetallkomplexe übertragen lassen. Wir interessierten uns zunächst für die beim Übergang vom d^6 -System zu einer d^7 -Konfiguration eintretenden Veränderungen der erwähnten Reaktivität. Vorversuche mit Kobalt(II)-polyamin-komplexen, z. B. $\text{Co}(\text{Trien})^{2+}$ ³⁾, ergaben, dass die Geschwindigkeit der Autoxydation zu den entsprechenden Kobalt(III)-Chelaten wesentlich von der Natur der noch im Reaktionsmilieu vorliegenden basischen Partikeln abhängig ist⁴⁾. So wird $\text{Co}(\text{Trien})^{2+}$ in einer Acetatpuffer-Lösung relativ rasch zu $\text{Co}(\text{Trien})\text{ac}^{2+}$ oxydiert, währenddem ein Pyridinpuffer vom gleichen pH die irreversible Umsetzung mit O_2 zu einer Kobalt(III)-Partikel anscheinend hemmt. Charakteristisch und grundlegend verändert ist das Verhalten des d^7 -Systems insofern, als der irreversiblen Oxydation in vielen Fällen die reversible Bildung von stabilen O_2 -Addukten vorausgeht⁵⁾.

In der vorliegenden Arbeit soll daher zunächst dieses speziell bei Kobalt(II)-Aminkomplexen beobachtete Reaktionsvermögen genauer untersucht werden. In der Literatur liegen bereits zahlreiche Beispiele von Komplexverbindungen mit O_2 als

1) VIII: S. FALLAB, *Helv. 45*, 1957 (1962).

2) S. FALLAB, *Chimia 16*, 189 (1962).

3) Trien = Triäthylentetramin, vgl. S. CHABEREK & A. E. MARTELL, *Sequestering Agents*, New York 1959, p. 505.

4) Proc. 7th International Conference on Coordination Chemistry, Stockholm 1962, p. 270.

5) Abgesehen von den biologischen Systemen Myoglobin, Hämoglobin, Hemerythrin usw. ist diese Reaktion bei Eisen(II)-Partikeln nur äusserst selten beobachtet worden. J. F. DRAKE & R. J. P. WILLIAMS (*Nature 182*, 1084 (1958)) beschreiben die reversible O_2 -Aufnahme von Bis-(dimethylglyoxim)-Eisen(II). Eigene, bisher unveröffentlichte Versuche mit Eisen(II)-phtalocyanintetrasulfonsäure ergaben, dass dieses System mit O_2 ein reversibles Addukt von bemerkenswerter Stabilität bildet.