

213. W. Hieber, F. Mühlbauer und E. A. Ehmann: Derivate des Kobalt- und Nickelcarbonyls (XVI. Mitteil. über Metallcarbonyle¹).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]
(Eingegangen am 27. Mai 1932.)

Das Kobalttetracarbonyl ist eine namentlich in chemischer Hinsicht noch recht wenig untersuchte Substanz²). Es nimmt in der Reihe der Metallcarbonyle eine Mittelstellung zwischen Eisenpentacarbonyl und Nickelcarbonyl ein³): wie dieses besitzt es 4 CO-Moleküle pro Metallatom, ist aber andererseits, wie Molekulargewichts-Bestimmungen nach der kryoskopischen Methode in indifferenten organischen Mitteln oder in Eisenpentacarbonyl als Lösungsmittel ergaben, bimolekular, so daß ihm die folgenden Konstitutionsformeln mit 1, 2 oder 3 „CO-Brücken“ zwischen den Kobaltatomen zugeschrieben werden können⁴):

I. $(CO)_4Co(CO)Co(CO)_3$; II. $(CO)_3Co(CO)_2Co(CO)_3$; III. $(CO)_3Co(CO)_5Co(CO)_2$.

Nach I ist eines der Kobaltatome, wie das Eisen im $Fe(CO)_5$, mit 5, das andere wie Nickel im $Ni(CO)_4$ mit 4 CO-Molekülen verbunden; nach II oder III liegen nur noch koordinativ 5- bzw. 6-wertige Kobaltatome vor. Eine Entscheidung hierüber ist vielleicht röntgen-analytisch möglich; die sehr gut ausgebildeten, luft-empfindlichen, orangeroten Krystalle, die bei ca. 40° im CO- oder N_2 -Strom leicht sublimieren⁵), besitzen aber nur geringen Symmetriegrade. Andere formal mögliche Konstitutionen sind mit dem Diamagnetismus des Kobaltcarbonyls, der auf die Ausbildung symmetrischer Elektronen-Systeme von 18 oder 16 Elektronen zwischen den Co-Atomen und CO-Molekülen hinweist, kaum vereinbar⁶).

Bereits bei 53° zersetzt sich das Kobalttetracarbonyl langsam unter Kohlenoxyd-Abgabe; nach 2-tägigem Erhitzen auf 60° haben sich schwarze, äußerst luft-empfindliche Krystalle von Kobalttricarbonyl gebildet, die in indifferenten organischen Mitteln nur sehr wenig löslich sind. Es gelang aber bei Verwendung von Eisenpentacarbonyl als Lösungsmittel mit genügender Genauigkeit festzustellen, daß diese Substanz tetramere Struktur besitzt: $[Co(CO)_3]_4$ ⁷).

¹) XV. Mitteil. s. voranstehende Abhandlung.

²) Literatur s. R. L. Mond, Journ. Soc. chem. Ind. **49**, 271 [1930].

³) B. **61**, 562 [1928]. — In gleicher Weise läßt sich voraussehen, daß das noch unbekannte Mangancarbonyl als Übergangsform zwischen Chromhexa- und Eisenpentacarbonyl ein dimeres Pentacarbonyl, entspr. $[Mn(CO)_5]_2$, sein muß.

⁴) Formeln mit mehr als 3 CO-Brücken sind räumlich — allgemein bei mehrkernigen Komplexen — nicht wahrscheinlich. — Die Formeln von A. Blanchard und W. Gilliland, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 879ff [1926], müssen heute als überholt bezeichnet werden.

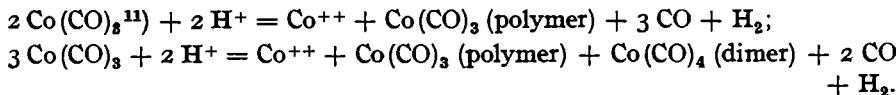
⁵) Der Dampfdruck beträgt bei 15° nur 0.072 mm Hg, L. Mond, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **68**, 213 [1910]. Das Kobaltcarbonyl ist somit zu den schwerer flüchtigen Metallcarbonylen zu rechnen, vergl. die Systematik der Metallcarbonyle: W. Hieber, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **190**, 194 [1930], B. **61**, 562 [1928] (dort lies 34 mm v. o. „Schwerflüchtigkeit“ statt „Nichtflüchtigkeit“).

⁶) vergl. hierzu die magnetochemischen Betrachtungen von W. Klemm und Mitarb., Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **201**, 1 [1931], bes. S. 10ff.

⁷) Auch hierfür sind verschiedene Konstitutionsformeln mit 2 und 3 CO-Brücken zwischen den Kobaltatomen denkbar.

Die Kobaltcarbonyle neigen somit in besonders ausgeprägtem Maße zur Polymerisation. Beim Eisen sind die polymeren Carbonyle, namentlich das trimere Eisentetracarbonyl⁸⁾, durch große Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet. Dies ist auch beim dimeren Kobalttetracarbonyl und ebenso beim Tricarbonyl der Fall: seine Reaktion mit Pyridin verläuft ziemlich stürmisch und führt in kurzer Zeit zur Entbindung von 1.5 Mol. CO pro Atom Co. Aus der zähflüssigen, tiefroten Reaktionslösung krystallisiert schließlich eine Verbindung $\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{Pyr}_4$ mit nur noch 2.5 Mol. CO/Co. Wesentlich leichter verläuft, im Sinne der früher⁹⁾ hervorgehobenen Gesichtspunkte, die Substitutionsreaktion mit *o*-Phenanthrolin, das selbst in verd. Methanol-Lösung auf das Kobaltcarbonyl einwirkt, indem sich unter lebhafter CO-Entwicklung das in prächtigen, braunen, ziemlich beständigen Prismen krystallisierende Tricarbonyl-*o*-phenanthrolinkobalt, $\text{Co}(\text{CO})_3\text{Phthr}$, bildet: $\text{Phthr}(\text{CO})_2\text{Co}(\text{CO})_2\text{Co}(\text{CO})_2\text{Phthr}$ ¹⁰⁾. Die CO-Entbindung ist also bei der Reaktion des Kobaltcarbonyls mit *o*-Phenanthrolin, wie beim Eisen, nicht so weitgehend wie bei der Einwirkung von Pyridin. *o*-Phenanthrolin-haltige Verbindungen mit nur 2.5 Mol. CO/Co erhält man nur indirekt durch Umsetzung solcher Derivate mit *o*-Phenanthrolin.

Die Verbindungen werden, wie die meisten Derivate der Eisencarbonyle, durch Einwirkung von Brom unter CO-Entbindung zersetzt (CO-Bestimmung). Auch ihr Verhalten gegen Säuren ist prinzipiell dem der entsprechenden Eisencarbonyl-Verbindungen analog. Es entstehen hierbei nicht einfach Kobalt(II)-Ion, Kohlenoxyd und Wasserstoff, sondern unter wechselseitigem Kohlenoxyd-Austausch bildet sich Kobalttetracarbonyl zurück, während sich aus der sauren Lösung in wesentlicher Menge Kobalttricarbonyl abscheidet, ähnlich wie die Derivate der Eisencarbonyle mit Säuren gewöhnlich Pentacarbonyl und Tetracarbonyl neben Eisen(II)-Ion geben, z. B.:



Die Menge entstehenden Kobalt(II)-Ions, das in der sauren Lösung mit dem *o*-Phenanthrolin teilweise das komplexe Ion $[\text{Co}(\text{Phthr})_3]^{++}$ gibt, ist gewöhnlich nur gering. Selbst die primäre Bildung einer Carbonylverbindung mit am Metall fixiertem Wasserstoff (Kobaltcarbonylwasserstoff), durch deren Zerfall erst sekundär die reinen Kobaltcarbonyle neben relativ geringen Mengen CO und H_2 entstehen^{11a)}, muß hierbei nach den bisherigen Beobachtungen in Betracht gezogen werden, bedarf aber noch der Nachprüfung. Es läßt sich stets leicht nachweisen, daß bei diesen Reaktionen

⁸⁾ W. Hieber u. E. Becker, B. 63, 1405 [1930].

⁹⁾ Voranstehende, 15. Mitteil. über Metallcarbonyle, S. 1083.

¹⁰⁾ Bimolekulare Konstitution mit koordinativ 6-wertigen Co-Atomen, vergl. die analoge Formulierung der entspr. Eisenverbindung, voranstehende Abhandlung S. 1085.

¹¹⁾ Unter Weglassung der Neutralteile.

^{11a)} W. Hieber u. F. Leutert, B. 64, 2832 [1931].

eine flüchtige, äußerst empfindliche Kobaltcarbonyl-Verbindung von widerlichem Geruch entsteht^{12).}

Besonders charakteristisch für die Reaktionsfähigkeit des trimeren Eisentetracarbonyls war sein Verhalten gegen Alkohole, die auf dasselbe — im Gegensatz zum monomeren Pentacarbonyl — unter Bildung von Tricarbonyl-Derivaten einwirken^{8).} Auch in dieser Hinsicht schließt sich das dimere Kobalttetracarbonyl sinngemäß dem Eisentetracarbonyl an. Die Reaktion setzt zwar nicht, wie mit Pyridin, spontan bei gewöhnlicher Temperatur ein, jedoch schon bei gelindem Erwärmen, und führt bei Einwirkung von Methyl- und Äthylalkohol langsam bis zur Entbindung von annähernd 1.5 Mol. CO pro Atom Kobalt. Die Derivate lassen sich durch Eindunsten der tiefroten alkohol. Lösungen als krystalline, schwarzglänzende Substanzen gewinnen. In ihrer Zusammensetzung erweisen sie sich als Dikobalt-pentacarbonyl-Verbindungen, $\text{Co}_2(\text{CO})_5 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_5 \cdot 1.5 \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$, sie enthalten also 2 Atome Kobalt im Molekül, die durch CO-Moleküle miteinander verbunden sein müssen. Damit hängt es wohl zusammen, daß diese Verbindungen in Wasser oder anderen indifferenten Mitteln nur sehr wenig löslich sind, im Gegensatz zu den entsprechenden Eisencarbonylen, in deren Lösungen sich monomeres Tricarbonyl befindet. Molekulargewichts-Bestimmungen in Eisessig, in dem sich die alkohol-substituierten Kobaltcarbonyle ohne chemische Zersetzung gut lösen, deuten auf eine Dissoziation der Verbindungen in diesem Mittel hin. Der Dissoziationsgrad ist jedoch relativ gering und wird bei größerer Konzentration noch mehr vermindert. Die Ergebnisse sprechen daher noch einwandfrei für die der Formel entsprechende Molekulargröße mit 2 Atomen Kobalt im Molekül. Das Verhalten der Verbindungen gegen Säuren entspricht durchaus dem der genannten Tricarbonylderivate, nur wird unter nur sehr geringer Gasentwicklung (CO und H_2) ganz überwiegend Kobalttri- und -tetracarbonyl gebildet.

Das Kobalttetracarbonyl besitzt somit in vielerlei Hinsicht Ähnlichkeit mit den Eisencarbonylen, insbesondere ist es als dimere Metallcarbonyl-Verbindung in seiner chemischen Reaktionsfähigkeit mit dem polymeren Eisentetracarbonyl vergleichbar. In beiden Fällen zeigen sich dieselben Abstufungen bei den Substitutionsreaktionen mit *o*-Phenanthrolin, Pyridin oder Alkoholen, sowie in der Stabilität der betr. Derivate. Selbst mit der Existenz einer Carbonylverbindung mit am Kobalt fixiertem Wasserstoff, die eine wichtige Rolle bei den Reaktionen der Kobaltcarbonyle — ähnlich wie beim Eisen — spielen, ist zu rechnen. Andererseits ist aber hervorzuheben, daß die Kobaltcarbonyle selber durch weit größere Empfindlichkeit als die Eisencarbonyle ausgezeichnet sind. Die für das ganze chemische Verhalten der Eisencarbonyle, zumal des Eisentetracarbonyls, so überaus charakteristische Erscheinung des wechselseitigen Kohlenoxyd-Austausches tritt naturgemäß nur noch bei den Reaktionen der wenigen CO-ärmeren Derivate des Kobaltcarbonyls auf, schon weil es keine Verbindungen mit mehr als 4 Mol. CO/Co gibt. Besonders „starr“ ist auch das Verhalten bei der Reaktion mit freien

¹²⁾ Noch unveröffentlichte Untersuchungen über die Basen-Reaktion des Kobaltcarbonyls ergaben in Übereinstimmung damit die Existenz eines wasserstoffhaltigen Kobaltcarbonyls, dessen stöchiometrische Zusammensetzung $(\text{Co}(\text{CO})_4 \text{H}_2?)$ in dessen noch nicht völlig aufgeklärt ist.

Halogenen, die das Kobalttetracarbonyl vollkommen unter Bildung von Kobalt(II)-halogeniden zersetzen: $\text{Co}(\text{CO})_4$ (dimer) + $\text{Br}_2(\text{J}_2) = \text{CoBr}_2(\text{CoJ}_2) + 4 \text{CO}$; eine nur teilweise Substitution des CO durch Halogen, wie sie beim Eisenpentacarbonyl unter Bildung der Tetracarbonylhalogenide, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hal}_2$, eintritt, erfolgt hierbei nicht¹³⁾.

Das Kobaltcarbonyl stellt nun in chemischer Hinsicht durchaus das Mittelglied zwischen dem Eisenpentacarbonyl und dem Nickelcarbonyl dar. Beim Nickelcarbonyl ist die chemische Wandlungsfähigkeit noch erheblich geringer als beim Kobaltcarbonyl. Mit Pyridin, mit dem sich das Carbonyl zwar leicht mischt, erfolgt — volliger Luft- und Feuchtigkeits-Ausschluß vorausgesetzt — beim Erwärmen auf 40° zunächst Gelbfärbung. Die partielle Substitution des Kohlenoxyds durch Pyridin ist aber ganz erheblich schwieriger erreichbar als beim Eisenpentacarbonyl, da das Gleichgewicht $\text{Ni}(\text{CO})_4 + x \text{Pyr} = \text{Ni}(\text{CO})_{4-x} + x \text{CO}$ ($x < 4$) beim Erkalten des Reaktionsgemisches überaus leicht unter Rückbildung von Nickelcarbonyl nach links verschoben wird. Das Kohlenoxyd muß daher ständig entfernt werden, wobei aber auch das Carbonyl zum größten Teil flüchtig geht. Als Primärprodukte krystallisieren schließlich aus der inzwischen braunen Lösung in geringer Menge höchst luft-empfindliche, tiefbraune Verbindungen $\text{Ni}_2(\text{CO})_4\text{Pyr}_3$ und $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{Pyr}$ mit 2 Mol. CO/Ni, denen in Analogie zu den pyridin-substituierten Eisen-carbonylen¹⁴⁾ bimolekulare Konstitution mit koordinativ 4-wertigem Nickel zukommt: $\text{Pyr}(\text{CO})\text{Ni}(\text{CO})_2\text{Ni}(\text{CO})\text{Pyr}$. Erheblich besser erreicht man jedoch die Substitution durch fortlaufende Hochvakuum-Destillation der Lösung der beiden Komponenten in einer geeigneten, im exper. Teil (S. 1099) beschriebenen Apparatur, bei der dafür Sorge getragen wird, daß das zunächst nicht umgesetzte Carbonyl mit dem Pyridin dauernd kondensiert wird, während das freie CO ständig aus dem System entweicht. Beim Eindunsten der Reaktionslösung bei gewöhnl. Temperatur krystallisiert sodann in reichlicher Menge das Dinickel-dipyridin-tricarbonyl, $\text{Ni}_2(\text{CO})_3\text{Pyr}_2$, in gelbraunen, höchst pyrophoren Nadelchen. Die Substanz verdient insofern besonderes Interesse, als sie mit nur 1.5 Mol. CO pro Metallatom die CO-ärmste amin-substituierte Carbonylverbindung darstellt¹⁵⁾. Sie kann nur mit koordinativ 4-wertigem Nickel und 3 CO-Brücken .CO. zwischen den beiden Metallatomen formuliert werden: $\text{Pyr}.\text{Ni}.\text{CO}.\text{Ni}.\text{Pyr}.\text{CO}$.

Weder mit Methanol, noch mit wasser-freiem Äthylendiamin¹⁶⁾ entstehen unter ähnlichen Bedingungen derartige substituierte Nickelcarbonyle.

¹³⁾ vergl. hierzu 14. Abhandl. über Metallcarbonyle, W. Hieber u. H. Kaufmann, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **204**, 176 [1932]. — Die Frage nach der Existenz von Carbonylhalogeniden des Co (und Ni) ist damit keineswegs erledigt, sondern muß noch offen bleiben; sie wird in anderem Zusammenhang experimentell studiert.

¹⁴⁾ W. Hieber u. Mitarb., B. **63**, 974 [1930].

¹⁵⁾ vergl. hierzu W. Hieber u. F. Leutert, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **204**, 145 [1932].

¹⁶⁾ Die Reaktion mit Äthylendiamin-Monohydrat, bei der ein Teil des Nickels und des CO oxydiert wird, wird in anderem Zusammenhang beschrieben.

Besonders glatt verläuft die Reaktion mit *o*-Phenanthrolin, das auf das Carbonyl selbst in dessen verd. Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur unter langsamer CO-Entbindung und Bildung von *o*-Phenanthrolin-dicarbonyl-Nickel einwirkt. Die prächtige, rubinrote, in cm-langen Nadeln und Prismen krystallisierende Verbindung zeichnet sich durch erhebliche Beständigkeit aus. Sie ist, wie $\text{Ni}(\text{CO})_4$ diamagnetisch¹⁷⁾; die CO-Moleküle wie die beiden N-Atome sind somit mit dem Metallatom durch Atombindung verbunden. Der Beständigkeit der Substanz entspricht ihr relativ geringes Molvolumen von 197 ($d_4^{25} = 1.494$), das sich auch additiv aus dem Nullpunkts-Volumen des Nickelcarbonyls¹⁸⁾ (= 95) nach Abzug des Raumes für 2 Mol. CO ($95 - 2 \times 22 = 51$) und dem Volumen des *o*-Phenanthrolins in dessen stabilen, besonders engräumigen Komplexen¹⁹⁾ (145 bis 150) ergibt.

Die Säure-Zersetzung der substituierten Nickelcarbonyle — untersucht wurde in dieser Hinsicht besonders die Phenanthrolin-Verbindung — erfolgt im wesentlichen nach Gleichung I (unter Weglassung der organischen Komponente): I. $\text{Ni}(\text{CO})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ni}^{++} + 2\text{CO} + \text{H}_2$; II. $2\text{Ni}(\text{CO})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{Ni}^{++} + \text{H}_2$. Nur zu einem geringen Teil, gewöhnlich zu 10—15 %, tritt hierbei auch Nickelcarbonyl auf (II). Bei der Reaktion mit Schwefelsäure werden auch ca. 95 % des hiernach zu erwartenden CO frei, während vom Wasserstoff nur ca. 80—85 % der zum Nickel-Ion äquivalenten Menge festgestellt werden. Dies beruht jedoch wesentlich nur auf der Oxydationswirkung der Schwefelsäure (besonders auf Wasserstoff), die zur Zersetzung der sehr stabilen Phenanthrolin-Verbindung in einer Konzentration von 70—80 % angewandt werden mußte. Mit konz. Salzsäure entstehen dagegen unter sonst gleichen Bedingungen sowohl vom CO wie vom H_2 nur 60—65 % der dem Nickel-Ion entsprechenden Menge. Eine Fixierung des Wasserstoffs am Metall, wie sie beim Eisen und sogar möglicherweise beim Kobalt unter Bildung der Metallcarbonylwasserstoffe eintritt, kommt wohl schwerlich in Frage, zumal ein Nickelcarbonylwasserstoff — im Unterschied von den Verhältnissen bei den Eisen- und Kobaltcarbonylen — überhaupt nicht zu existieren scheint²⁰⁾. Es bleibt aber noch die Möglichkeit, daß CO und nascierender Wasserstoff unter den Versuchs-Bedingungen sekundär miteinander reagieren, wie dies bereits früher²¹⁾ mehrfach diskutiert wurde. Hierüber sollen neue Versuche angestellt werden.

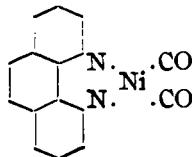
¹⁷⁾ vergl. loc. cit., Anm. 6.

¹⁸⁾ W. Hieber u. G. Bader, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **190**, 223f. [1930].

¹⁹⁾ Aus noch unveröffentlichten Dichte-Messungen von G. Bader an solchen Komplexen, z. B. $\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$: Mol.-Vol. 482.4; Vol. *o*-Phthrl. 146.7; $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$: Mol.-Vol. 478.5; Vol. *o*-Phthrl. 146.6. In anderen Komplexen ist die Raum-Beanspruchung des *o*-Phenanthrolins wesentlich größer und erreicht den Wert 160.

²⁰⁾ W. Hieber u. H. Kaufmann, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **204**, 174 [1932].

²¹⁾ vergl. Anm. 14, l. c., und die dort (S. 976) zit. Literatur.



Beschreibung der Versuche.

I. Versuche mit Kobaltcarbonyl.

Das Kobalttetracarbonyl²²⁾ wird durch Umkristallisieren aus Pentan, Petroläther (Sdp. bis 40°) oder absolut. Äther unter sorgfältigstem Sauerstoff-Ausschluß gereinigt und dadurch zugleich vom in den genannten Mitteln kaum löslichen Kobalttricarbonyl, das sich aus dem Tetracarbonyl bei langerem Aufbewahren stets bildet, sowie von Spuren Eisennpentacarbonyl, die das technische Produkt stets enthält, befreit. Die Molekulargewichts-Bestimmungen der Kobaltcarbonyle wurden infolge ihrer großen Empfindlichkeit in Stickstoff-Atmosphäre in einem Kryoskop mit elektromagnetischem Rührer und eingeschliffenem Beckmann-Thermometer durchgeführt. Das Tetracarbonyl erweist sich in Benzol wie in Eisennpentacarbonyl als dimer:

0.1268 g Sbst. in 17.58 g C₆H₆ (K = 51.2): Δ = 0.110°. — 0.0770 g Sbst. in 29.2 g Fe(CO)₅ (K = 76): Δ = 0.058°.

Co₂(CO)₈. Ber. Mol.-Gew. 341.9. Gef. Mol.-Gew. 335.7, 345.5.

Das durch thermische Zersetzung aus dem Tetracarbonyl bei 60° erhaltenen Kobalttricarbonyl wird zur Reinigung aus Benzol oder Pentan, in denen es — ähnlich wie Eisentetracarbonyl — nur sehr wenig löslich ist, umkristallisiert. Größer ist seine Löslichkeit in Fe(CO)₅. Kleine, pech-schwarz glänzende Krystalle.

Co(CO)₃. Ber. Co 41.23. Gef. Co 40.98.

Das Kobalt wird, auch in sämtlichen folgenden Fällen, nach Zersetzung der Substanz mit Bromwasser als Sulfat bestimmt.

0.1120 g, 0.1462 g Sbst. in 29.2 g Fe(CO)₅: Δ = 0.050°, 0.065°.

Co₃(CO)₁₂. Mol.-Gew. ber. 571.7, gef. 587.0, 589.4.

Die Kobaltcarbonyle werden durch Halogene unter quantitativer CO-Entbindung völlig zersetzt. Während diese Reaktion mit Jod, auch bei Verwendung konz. Benzol-Lösungen, bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam, aber kontinuierlich zu Ende geht, muß das Brom zur Mäßigung der stürmischen Reaktion in verd. Eisessig-Lösung angewandt werden: 0.1083 g Co₂(CO)₈ entwickeln mit Brom-Eisessig 56.24 ccm CO (ber. 56.79 ccm).

Dikobalt-tetrapyridin-pentacarbonyl.

Zur Darstellung der Verbindung läßt man in einer „Carbonyl-Apparatur“ auf 3—4 g Kobalttetracarbonyl 8 ccm reinstes, wasser-freies Pyridin einwirken. Die Reaktion setzt sofort unter lebhafter CO-Entwicklung ein, die durch vorsichtiges Erwärmen auf ca. 40° beendet wird. Die tiefrote Reaktionslösung wird im Vakuum bis zur sirup-artigen Konsistenz eingedunstet. Die Entfernung der letzten, nicht gebundenen Mengen Pyridin erreicht man erst, indem man mehrfach mit leichtsiedendem (40°) Petroläther versetzt und diesen jeweils im Vakuum (11 mm) abdestilliert, wobei das restliche freie Pyridin mitverdampft. Durch Trocknen am Hochvakuum erhält man schließlich ein ockergelbes, höchst pyrophores, feinkristallines Pulver, das sich in Pyridin und Eisessig leicht ohne Zersetzung löst, sonst aber in organischen Mitteln unlöslich ist.

0.2807 g Sbst.: 0.1516 g CoSO₄. — 0.2254 g Sbst.: 19.1 ccm N (17°, 756 mm).

Co₂(CO)₈(C₅H₅N)₄. Ber. Co 20.53, N 9.76. Gef. Co 20.54, N 9.89.

²²⁾ Für die Überlassung des Kobalt- und Nickelcarbonyls sprechen wir der I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Werk Ludwigshafen a. Rh., unseren verbindlichsten Dank aus.

Die Stickstoff-Bestimmung wurde nach der früher²³⁾ beschriebenen Methode durchgeführt. — CO-Bestimmung durch Zersetzung mit Brom oder Jod in Pyridin-Lösung: 0.1868 g Sbst.: 34.65 ccm CO (reduz.), ber. 36.45 ccm. — Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß bei der Einwirkung des Pyridins auf das Carbonyl die bei der Reaktion zu erwartende CO-Menge frei wird: 0.1076 g $\text{Co}_3(\text{CO})_8$ lieferten 21.24 ccm CO (ber. für 1.5 Mol. 21.05 ccm).

Tricarbonyl-*o*-phenanthrolin-kobalt.

Man versetzt eine bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoff frisch bereitete Lösung von Kobalttetracarbonyl in Methylalkohol mit einer Lösung der äquimolekularen Menge *o*-Phenanthrolin in demselben Mittel. Nach kurzem Erwärmen tritt Krystallisation unter Gasentbindung ein. Nach dem Absaugen wird mit Methylalkohol und Äther gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Glänzend gelbbraune, oft mehrere mm lange Nadeln und Prismen, die an der Luft relativ beständig sind. Die Verbindung ist im allgemeinen unlöslich in indifferenten organischen Mitteln, dagegen leicht löslich in Pyridin und Aceton.

20.245 mg Sbst.: 9.693 mg CoSO_4 . — 4.452 mg Sbst.: 0.3410 ccm N (18°, 746 mm).
 $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$. Ber. Co 18.26, N 8.67. Gef. Co 18.21, N 8.80.

Die Brom-Zersetzung in der üblichen Anordnung²³⁾ liefert gewöhnlich 90—95 % des Kohlenoxyds, da ein kleiner Teil infolge Verkleisterung der Substanz zurückgehalten wird oder Bromphosgen bildet.

Die Säure-Zersetzung der Verbindung wurde mit ca. 50-proz. Schwefelsäure in der üblichen Anordnung unter Zwischenschaltung von 2 Fallen (—40° und —80°) zwischen Reaktionsgefäß und Quecksilberpumpe durchgeführt. In der schwefelsauren Lösung scheidet sich Kobalttricarbonyl ab, das von der Co^{++} -Lösung abgesaugt und für sich bestimmt wird. Ein wesentlicher Teil des Kobalts geht ferner beim Abpumpen mit dem Wasserdampf als Tetracarbonyl (neben wasserstoff-haltigem Kobaltcarbonyl?) flüchtig und wird in den Kühlvorlagen als feiner, gelber Beschlag kondensiert; bei ungenügender Kühlung gelangt sogar ein Teil des Carbonyls bis in die Pumpenkammer. Beim qualitativen Versuch tritt, ähnlich wie beim Eisencarbonylwasserstoff, ein widerlicher, äußerst intensiver Geruch auf.

Die quantitative Untersuchung ergab: 8.06 % Co(II)-Ion, entspr. 44.3 % vom Ges.-Co; 4.76 % flüchtiges Carbonyl-Co (Tetracarbonyl), entspr. 25.6 % vom Ges.-Co; 5.39 % Tricarbonyl-Co, entspr. 29.6 % vom Ges.-Co. Gleichzeitig wurden 74.4 % des Gesamt-CO und 70.3 % der zum Co-Ion äquivalenten Wasserstoffmenge festgestellt.

Eine *o*-Phenanthrolin-Verbindung mit nur 2.5 Mol. CO/Co erhält man durch Umsetzung der Pyridin-Verbindung $\text{Co}_3(\text{CO})_8\text{Pyr}_4$ mit *o*-Phenanthrolin in Pyridin-Lösung; die tief braunrote Substanz ist aber infolge wechselnden Gehalts an Krystall-Pyridin nicht einheitlich. Ebensowenig konnten äthylendiamin-haltige Kobaltcarbonyle definierter Zusammensetzung gefaßt werden; die aus pyridinischer Lösung erhaltenen Substanzen entsprechen etwa der Formel $\text{Co}_3(\text{CO})_8\text{en}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{Pyr}$ und sind höchst pyrophore, braune Pulver.

Kobalttetracarbonyl und Methylalkohol.

Kobalttetracarbonyl entwickelt mit Methyl- und Äthylalkohol bereits bei 0° sehr langsam Kohlenoxyd. Zur Darstellung der alkohol-substituierten

²³⁾ loc. cit. (Anm. 14), S. 980, 983.

Kobaltcarbonyle verfährt man ähnlich wie bei den entsprechenden Versuchen mit Eisentetracarbonyl. Die durch allmähliche Zugabe von Methanol auf Kobaltcarbonyl erhaltene, dunkelrote Lösung wird so lange auf 35° erwärmt, bis die Gasentwicklung nachgelassen hat. Die filtrierte Reaktionslösung wird sodann vorsichtig am Vakuum (11 mm, 35°) eingedunstet, zuletzt durch mehrfaches Digerieren und Abdestillieren mit leichtflüchtigem Petroläther (S. 1095). Feinkristallines, schwarzglänzendes, pyrophores Pulver, das in Methanol und den meisten organischen Mitteln kaum löslich ist; Eisessig löst leicht ohne chemische Zersetzung.

0.1117 g Sbst.: 0.1178 g CoSO_4 .

$\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{OH}$. Ber. Co 40.66. Gef. Co 40.10.

Es wurde ferner, ähnlich wie bei der Reaktion mit Pyridin, quantitativ festgestellt, daß bei der Einwirkung von Methanol auf Kobalttetracarbonyl 1.5 Mol. CO/Co frei werden; die letzten Mengen Kohlenoxyd werden jedoch erst beim vollständigen Eindunsten der Lösung im Vakuum entbunden.

0.1717 g Sbst. in 22.0 g Eisessig ($K = 3.9$): $\Delta = 0.141^\circ$.

$\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{OH}$. Mol.-Gew. ber. 289.9, gef. 215.1 (Dissoziat.-Grad 58%).

Zur gleichen Lösung wurden 0.0769 g Sbst. zugewogen: $\Delta = 0.05^\circ$.

Mol.-Gew. Gef. 271.7 (auf die zugewogene Menge berechnet).

Kobalttetracarbonyl und Äthylalkohol.

Der Reaktionsverlauf erfolgt ähnlich wie bei der Einwirkung von Methanol; auch die Isolierung des Äthanol-Derivats und dessen Eigenschaften sind analog wie bei der Methanol-Verbindung. Die Substanz enthält aber 1.5 Mol. Äthylalkohol.

0.2186 g Sbst.: 0.2114 g CoSO_4 .

$\text{Co}_2(\text{CO})_8(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH})_{1.5}$. Ber. Co 36.89. Gef. Co 36.77.

0.1907 g Sbst. (Brom-Zersetzung): 64.9 ccm CO (reduz.), ber. 65.3 ccm.

Die Molekulargewichts-Bestimmung der Verbindung in Eisessig spricht dafür, daß $\frac{1}{2}$ Mol. Alkohol (s. Formel) völlig abdissoziiert, der Rest nur zu einem kleinen Teil; denn es werden annähernd $\frac{2}{3}$ des auf die Formel berechneten Molekulargewichtes gefunden:



0.1662 g, 0.2446 g Sbst. in 19.4 g Eisessig: $\Delta = 0.162^\circ$, 0.249°.

Mol.-Gew. Gef. 206.6, 197.9. Ber. für $\text{Co}_2(\text{CO})_8(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH})_{1.5}$ 327 ($\frac{2}{3} = 218$).

Säure-Zersetzung der alkohol-substituierten Kobaltcarbonyle.

Zur Bestimmung des bei der Säure-Zersetzung der Alkohol-Verbindungen unter nur geringer Gasentwicklung entstehenden Kobalt(II)-Ions und Carbonyl-Kobalts werden in einem Scheidetrichter im Stickstoffstrom die carbonylhaltigen Zersetzungprodukte nach der Reaktion mit 20-proz. Schwefelsäure mit Äther ausgezogen, in dem sich auch das an sich im Äther schwer lösliche Kobalttricarbonyl infolge seines hydrophoben Charakters suspendiert. Nach Abtrennung der wäßrigen Lösung (nachgewaschen mit verd. Säure!) werden Co(II)-Ion und Carbonyl-Co, letzteres nach vorausgehender Zersetzung mit Bromwasser, als Sulfat bestimmt.

Methanol-Verbindung: Gef. 9.09 % Co(II)-Ion; 30.37 % Carbonyl-Co, entspr. 22.35 % Co-Ion und 74.70 % Carbonyl-Co vom Gesamt-Co (Rest flüchtiges Tetracarbonyl).

Äthanol-Verbindung: Gef. 5.71 % Co-Ion; 31.04 % Carbonyl-Co, entspr. 15.50 % Co-Ion und 84.14 % Carbonyl-Co vom Gesamt-Co.

Die Säure-Zersetzungen wurden ferner zur Messung der hierbei entstehenden Gase in der üblichen Anordnung (mit 20-proz. Schwefelsäure) durchgeführt. Die Reaktionslösung wird nicht über 40° erwärmt; die Kondensation der flüchtigen, carbonyl-haltigen Substanzen, wesentlich Kobalttetracarbonyl neben Wasserdampf, erfolgt in 2 Fallen bei -80°. Bei ungenügender Kühlung gelangt ein Teil des Tetracarbonyls (möglicherweise aus Carbonylwasserstoff) als gelber Beschlag bis in die Pumpen-Kammer.

Methanol-Verbindung: Gef. 4.66 % Co-Ion, entspr. 11.5 % vom Ges.-Co; 32.60 % Tricarbonyl-Co, entspr. 80.2 % vom Ges.-Co. Eine geringe Menge Tetracarbonyl befand sich im wässrigen Kondensat der Fallen; ferner wurden 59.6 % der zum Co (II)-Ion äquivalenten Menge Wasserstoff neben sehr wenig CO (0.04 Mol.) festgestellt.

Äthanol-Verbindung: Gef. 5.72 % Co-Ion und 30.21 % Carbonyl-Co, entspr. 15.5 % bzw. 81.9 % vom Gesamt-Co; 56.6 % H₂ d. Th.

Versuche mit Nickelcarbonyl^{24).}

Nickeldicarbonyl-Pyridin-Verbindungen.

In einer „Carbonyl-Apparatur“ von 25 ccm Inhalt werden unter peinlichstem Ausschluß des Luft-Sauerstoffs und der Feuchtigkeit 2.6 ccm reinstes, trocknes Nickelcarbonyl und ca. 7 ccm Pyridin gemischt, wobei eine citronengelbe Lösung entsteht. Sobald die sofort einsetzende, schwache, aber anfangs gut sichtbare Gasentwicklung nachgelassen hat, wird in sehr langsamem, regelmäßigm Stickstoffstrom auf 35°, schließlich bis auf 45° erwärmt. Wesentliche Mengen Nickelcarbonyl gehen hierbei flüchtig. Nach 60—70 Stdn. hat sich aus der nunmehr rotbraunen Lösung in geringer Menge ein feinkristalliner Niederschlag abgeschieden, der am seitlich angesetzten Mikro-schlifffilter abgesaugt, mit Petroläther gründlich gewaschen und am Hochvakuum getrocknet wird. Feine, höchst pyrophore, braune Nadelchen, die in indifferenten organischen Mitteln unlöslich sind; sehr groß ist ihre Löslichkeit in Pyridin.

8.520 mg Sbst.: 12.63 mg Ni(DH)₂. — 0.2400 g Sbst.: 15.6 ccm N (17°, 737 mm).
Ni(CO)₂(C₅H₅N). Ber. Ni 30.30, N 7.24. Gef. Ni 30.12, N 7.42.

Bemerkung zur Analyse: Die Nickel-Bestimmung wird mikro-analytisch nach Zersetzung der Substanz mit Bromwasser und Fällung des Metalls mit Dimethylglyoxim unter Verwendung des Saugstäbchens durchgeführt. Die Abwägung der Substanz erfolgt in einem Mikro-wägeröhrchen mit eingeschliffenem Stopfen unter Stickstoff. Bei einiger Übung ist es auch leicht möglich, die abgewogene Substanz im Platinschiffchen mit Bromwasser zu zersetzen und in der Muffel das Nickel (wie Co u. a.) als Sulfat zu bestimmen. — Stickstoff wird durch Schmelzen der Substanz mit Bichromat im CO₂-Strom bestimmt²³⁾, oder mikro-analytisch nach Pregl nach Abwägen und Einfüllen in das Verbrennungsrohr in CO₂-Atmosphäre.

Eine pyridin-reichere, in ihrer Zusammensetzung dem bekannten pyridin-substituierten Eisencarbonyl, Fe₂(CO)₄Pyr₃, analoge Verbindung wird erhalten, wenn bei dem beschriebenen Versuch die Substanz nur sehr kurz mit Petroläther gewaschen und nicht am Hochvakuum getrocknet wird. Sie besitzt sonst dieselben Eigenschaften wie die beschriebene Verbindung.

11.91 mg Sbst.: 10.10 mg Ni(DH)₂. — 0.1880 g Sbst.: 15.0 ccm N (16°, 740 mm).
Ni₂(CO)₄(C₅H₅N)₃. Ber. Ni 25.16, N 9.01. Gef. Ni 24.93, N 9.17.

²⁴⁾ Reinigung des Nickelcarbonyls und Arbeitsmethode vergl. loc. cit. (Anm. 13), S. 177.

Dinickel-dipyridin-tricarbonyl.

Die Verbindung entsteht wie die vorige nach erheblich längerem Erwärmen (bis zu 120 Stdn.) der Reaktionslösung im Stickstoffstrom auf 45°, so daß die Lösung annähernd zur Trockne eindunstet. Vor der Isolierung wird der ganze Ansatz mit reichlich Petroläther versetzt, abgesaugt usw. Wesentlich rascher und mit besserer Ausbeute erhält man jedoch die Verbindung, indem man das Reaktionsgemisch — bestehend aus gleichen Volumteilen (3–6 ccm) beider Komponenten — bei gewöhnlicher Temperatur einer fortlaufenden Hochvakuum-Destillation zwischen 2 im Kreise hintereinander geschalteten Fallen unterwirft (Fig. 1). Zur Kondensation des nicht umgesetzten Carbonyls wird jeweils die eine der Fallen (F) auf –190° gekühlt.

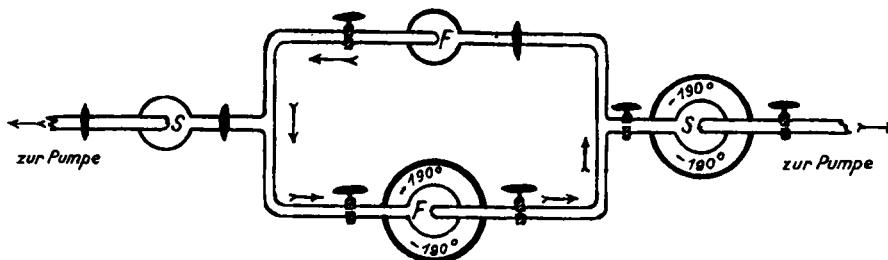


Fig. 1.

Jede der Vorlagen ist mit Hochvakuum-Hähnen versehen; in der zwischen beiden Fallen angesetzten Hochvakuum-Leitung, die abwechselnd durch sinngemäße Hahnstellung auf der einen oder andern Seite mit der Apparatur verbunden wird, befindet sich noch eine Schutzvorlage (S; –190°), in der sich immer noch ein kleiner Teil des Carbonyls, soweit es mit dem fortgesetzten entweichenden Kohlenoxyd flüchtig geht, kondensiert. Beim jeweiligen völligen Eindunsten der schließlich tiefbraunen Reaktionslösung krystallisiert die analysenreine Substanz in immer zunehmender Menge aus. Gelbbraune bis dunkel rotbraune, verfilzte, höchst pyrophore Nadelchen, die durch die meisten organischen Mittel zersetzt werden und selbst in reinem Pyridin kaum löslich sind. Auffallend ist aber ihre relativ große Löslichkeit in mit einer Spur Nickelcarbonyl versetztem Pyridin.

Versuche, die Verbindung durch Überhitzen der Reaktionslösung der Komponenten im Einschmelzrohr darzustellen, waren präparativ nicht besonders vorteilhaft, bieten aber in anderer Hinsicht Interesse: Das Bombenrohr wird nach dem früher²⁵⁾ beschriebenen Verfahren mit Carbonyl und Pyridin (je 3–6 ccm) beschickt und unter Ausfrieren des Reaktionsgemisches bei –80° am Hochvakuum abgeschmolzen. Carbonyl und Pyridin bilden zunächst 2 Schichten, die sich erst bei gewöhnlicher Temperatur allmählich zur homogenen Flüssigkeit vermischen. Selbst nach mehrstündigem Erhitzen bis auf 80° tritt noch keine weitere Änderung der gelben Lösung ein, und nach dem Erkalten herrscht im Rohr kein Druck. Erst nach mehrstündigem Erhitzen auf 125° erfolgt geringe Zersetzung unter Abscheidung eines dünnen Metallspiegels, nach dem Erkalten steht die Bombe unter mäßigem CO-Druck. Die Umsetzung war also nur zu einem geringen Grade erfolgt; im Vergleich zum Versuch mit Eisenpentacarbonyl liegt das Gleichgewicht erheblich zugunsten des unveränderten Carbonyls (S. 1093).

²⁵⁾ Voranstehende Mitteil. S. 1089.

Aus der vorhandenen Reaktionsflüssigkeit kann nach dem beschriebenen Prinzip durch wiederholtes Umdestillieren das Pyridincarbonyl gewonnen werden.

6.506 mg Sbst.: 10.435 mg $\text{Ni}(\text{DH})_3$. — 0.2351 g Sbst.: 15.6 ccm N (15° , 752 mm).

$\text{Ni}_2(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2$. Ber. Ni 32.68, N 7.81. Gef. Ni 32.70, N 7.78.

0.0842 g Sbst. (Brom-Zersetzung): 15.6 ccm CO (reduz.) (ber. für 3 Mol. 15.75 ccm).

Dicarbonyl-*o*-phenanthrolin-nickel.

Die Verbindung entsteht leicht aus den Lösungen der äquimolekularen Mengen der Komponenten in Pyridin, Aceton, absolut. Alkohol u. a. Mitteln. Der sehr bald einsetzenden CO-Entwicklung geht eine blutrote Färbung der Reaktionslösung voraus. Mit fortschreitender Gasentwicklung scheidet sich die Substanz in rubinroten, cm-langen Nadeln von starkem Oberflächenglanz aus. Nach dem Absaugen wird zur Entfernung anhaftenden Phenanthrolins mit absolut. Alkohol, darnach mit Petroläther gewaschen.

Die Verbindung ist durch große Beständigkeit ausgezeichnet; an der Luft wird sie nur bei Anwesenheit von Feuchtigkeit langsam unter Grünfärbung zersetzt. In indifferenten organischen Mitteln und in Eisenpentacarbonyl ist sie unlöslich; Pyridin löst nur in frisch isoliertem Zustand. Äther und halogen-haltige Mittel, wie Chloroform, zersetzen. Halogene entbinden das Kohlenoxyd quantitativ. NO wirkt dagegen nicht ein.

13.216 mg Sbst.: 6.903 mg NiSO_4 . — 4.993 mg Sbst.: 0.4125 ccm N (15° , 744 mm).

$\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2$. Ber. Ni 19.92, N 9.51. Gef. Ni 19.81, N 9.58.

0.3310 g Sbst. (Jod in Pyridin): 50.06 ccm CO (reduz.) (ber. 50.32 ccm).

Die Dichte-Bestimmung wurde nach dem Hochvakuum-Verfahren von W. Biltz und Mitarbeitern mit einer hochsiedenden Fraktion eines flüssigen Paraffins als Sperrflüssigkeit durchgeführt. 2 Messungen ergaben: $d_4^{20} = 1.484, 1.504$; Mittel: 1.494 ± 0.010 .

Die Säure-Zersetzung der Verbindung mußte mit 75-proz. Schwefelsäure durchgeführt werden, da verdünntere Säure keine völlige Zersetzung bewirkte. Das bei der Reaktion gebildete Nickelcarbonyl wird in zwischen Reaktionsgefäß und Pumpe eingeschalteten Fallen (-40° bis -80°) ausgefroren; seine Menge wird durch Nickel-Bestimmung mit Dimethyl-glyoxim nach Zersetzung des Carbonyls mit Brom-Eisessig-Lösung festgestellt.

I. 0.2812 g Sbst.: 0.0389 g $\text{Ni}(\text{DH})_2$ aus $\text{Ni}(\text{CO})_4$, entspr. 14.1 % Carbonyl-Ni vom Gesamt-Ni (Rest = 85.9 % als Ni-Ion). — 29.3 ccm CO (reduz.) = 96.5 % d. Th.; 15.5 ccm $\text{H}_2 = 84.7$ % d. Th. — II. 0.3724 g Sbst.: 0.0346 g $\text{Ni}(\text{DH})_2$ aus $\text{Ni}(\text{CO})_4$, entspr. 9.47 % Carbonyl-Ni vom Gesamt-Ni (90.53 % Ni-Ion). — 43.4 ccm CO = 94.5 % d. Th.; 20.0 ccm $\text{H}_2 = 78.1$ % d. Th.

Bei der Zersetzung mit 30-proz. Salzsäure wird mit CO und H_2 stets auch Chlorwasserstoffgas abgepumpt, das vor der Gasanalyse durch wenig Wasser absorbiert wird. Es wurde hierbei ferner festgestellt, daß aus der salzauren Ni(II)-Ion-Lösung fast genau $\frac{1}{2}$ des Gesamt-Nickels der Verbindung nicht mit Dimethyl-glyoxim gefällt wird; es bildet mit dem vorhandenen *o*-Phenanthrolin (Ni: *o*-Phthr = 1:1) das sehr stabile komplexe Ion $[\text{Ni}(\text{Phthr})_3]^{++}$, in dem das Metall selbst gegen Dimethyl-glyoxim maskiert ist.

0.4760 g Sbst.: 0.0640 g $\text{Ni}(\text{DH})_2$ aus $\text{Ni}(\text{CO})_4$, entspr. 13.72 % Carbonyl-Ni vom Gesamt-Ni. — 0.2538 g $\text{Ni}(\text{DH})_2$ aus Ni-Ion entspr. 54.39 % vom Gesamt-Ni (Rest = 31.89 % vom Gesamt-Ni (ca. $\frac{1}{3}$) als $[\text{Ni}(\text{Phthr})_3]^{++}$). — 34.07 ccm CO = 64.9 % d. Th.; 18.96 ccm $\text{H}_2 = 59.4$ % d. Th.

Bei der Berechnung der theoretisch zu erwartenden Menge Kohlenoxyd muß vom Gesamt-Kohlenoxydgehalt der angewandten Substanz zuvor die CO-Menge in Abzug gebracht werden, die im gefundenen Nickelcarbonyl gebunden ist.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die die Arbeiten durch Überlassung von Mitteln und Gewährung eines Forschungs-Stipendiums an den einen von uns (F. Mühlbauer) unterstützte, sind wir zu außerordentlichem Dank verpflichtet. Auch der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg und der I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Ludwigshafen und Oppau, danken wir für ihre wertvolle Unterstützung.

214. D. Vorländer und Alfons Apel: Die Richtung der Kohlenstoff-Valenzen in Benzolabkömmlingen (II.)^{1).}

[Mitteilung a. d. Chemischen Institut d. Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 25. Mai 1932.)

Wir haben Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon mit *p*-Phenetolazoxy-benzoësäure esterifiziert, um die krystallin-flüssigen (kr.-fl.) Eigenschaften der Ester in Beziehung zu bringen mit den Richtungen der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen in den 3 isomeren Dioxy-benzolen. Die bisher unbekannte *p*-Phenetolazoxy-benzoësäure — wir nennen sie der Kürze wegen Phenobenzoësäure — entsteht durch Kuppelung von *p*-Diazobenzoësäure mit Phenol, durch Äthylierung der gebildeten *p*-Oxybenzolazo-benzoësäure und durch Oxydation der Phenetolazo-benzoësäure mit Wasserstoffsuperoxyd. Sie ist sehr stark krystallflüssig, schmilzt nach vorangehender Sublimation (205°) bei etwa 234° zur kryst. Flüssigkeit, die sich bei stärkerem Erhitzen allmählich zersetzt; die amorphe Schmelze ist kaum zu erreichen^{2).} Die aus konz. Essigsäure umkrystallisierte Säure (prismatische Täfelchen) läßt sich in gut krystallisierende Ester, Amide usw. verwandeln und scheint zur Kennzeichnung von Alkoholen, Phenolen und Aminen besser als alle anderen Carbonsäuren geeignet zu sein, denn hier dienen außer den gewöhnlichen Schmelzpunkten noch die kr.-fl. Eigenschaften zur Charakterisierung der Verbindungen.

Wir erhielten die Mono-phenobenzoyl-ester der drei Dioxy-benzole HO.C₆H₄.O.OC.C₆H₄.N₂O.C₆H₄.OC₂H₅, sowie deren Acetyl- und Benzoylabkömmlinge, z. B. CH₃.CO.O.C₆H₄.O.OC.C₆H₄.N₂O.C₆H₄.OC₂H₅, und auch die Bis-phenobenzoyl-ester C₂H₅O.C₆H₄.N₂O.C₆H₄.CO.O.C₆H₄.O.OC.C₆H₄.N₂O.C₆H₄.OC₂H₅.

Von diesen letzteren sind die Bis-ester des Hydrochinons, wie zu erwarten war, bei weitem am stärksten kr.-fl., während die isomeren Bis-ester des Resorcins und Brenzcatechins infolge der Winkelbildung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen am Benzol viel schwächer kr.-fl. auf-

¹⁾ B. 62, 2831 [1929].

²⁾ Ztschr. Krystallogr. 79, 288 [1931]; eine ausführlichere Beschreibung der Säure folgt später an anderer Stelle.