

WERNER BÜCHNER

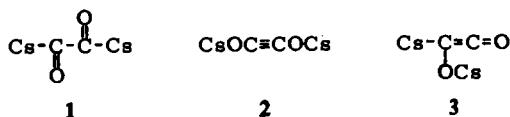
Zur Kenntnis der sogenannten „Alkalicarbonyle“, VII¹⁾

Die Reaktion von Kohlenmonoxid mit geschmolzenem Rubidium und Caesium

Aus dem Cyanamid European Research Institute, Cologny/Genf, Schweiz
(Eingegangen am 11. März 1965)

Die Reduktion von Kohlenmonoxid durch geschmolzenes Rubidium und Caesium führt zu Substanzgemischen. Bei Reaktionstemperaturen wenig oberhalb der Schmelzpunkte der Metalle besteht dieses aus den jeweiligen Metallacetylenolaten, $\text{MeOC}\equiv\text{COMe}$, und metallorganischen Verbindungen gleicher Bruttozusammensetzung. Reaktion bei höheren Temperaturen führt zu Hexahydroxybenzolsalzen. Ein Vergleich mit dem entsprechenden Kaliumsystem zeigt, daß die Maximalausbeute an Hexahydroxybenzol mit zunehmender Größe der Metalle vom Kalium zum Caesium hin sinkt.

In Fortführung der Arbeiten zur Aufklärung der aus Kohlenmonoxid und Alkalimetallen entstehenden „Alkalicarbonyle“ wurden die Umsetzungen von geschmolzenem Rubidium und Caesium mit Kohlenmonoxid bei Normaldruck untersucht. Beide Metalle reagieren in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel unter Bildung der entsprechenden Metallacetylenolate und metallorganischer Verbindungen gleicher Bruttozusammensetzung²⁾. In *geschmolzenem* Zustand war bisher lediglich Caesium mit Kohlenmonoxid umgesetzt worden. Nach *Hackspill* und *van Altena*³⁾ entsteht dabei ein gelbes Produkt der Bruttozusammensetzung $(\text{CsCO})_n$, welches auf Grund von bei saurer Hydrolyse gefundenem Glyoxal als dimetalliertes Glyoxal (**1**) bzw. als Caesiumacetylenolat (**2**) formuliert wurde. Die später bei der Hydrolyse gefundene Glykolsäure führte dazu, $(\text{CsCO})_n$ als metalliertes Glyoxalenolat (**3**) aufzufassen. Das blaue **3** soll sich bei Anwesenheit von Spuren Sauerstoff in gelbes **1** umlagern^{4,5)}.



Die chemische Verwandtschaft von Rubidium und Caesium mit ihrem niedrigeren Homologen Kalium ließ jedoch vermuten, daß die Reaktionen von geschmolzenem Rubidium bzw. Caesium mit Kohlenmonoxid sich analog dem System geschmolzenes

1) VI. Mitteil.: *W. Büchner* und *E. A. C. Lucken*, *Helv. chim. Acta* **47**, 2113 (1964).

2) *W. Büchner*, *Helv. chim. Acta* **46**, 2111 (1963).

3) *L. Hackspill* und *L. A. van Altena*, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **206**, 1818 (1938).

4) *R. Setton*, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **238**, 2323 (1954).

5) *R. Setton*, *J. Lecomte* und *L. Hackspill*, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **238**, 2472 (1954).

Kalium/Kohlenmonoxid⁶⁾ verhalten werden. Demnach sollten die entsprechenden Metallacetylendiolate, metallorganischen Verbindungen und Hexahydroxybenzolsalze in im wesentlichen von der Reaktionstemperatur abhängigen Mengen entstehen. Dies wird durch die im folgenden mitgeteilten Ergebnisse bestätigt.

Einwirkung von Kohlenmonoxid auf geschmolzenes Rubidium und Caesium nach den früher beschriebenen Methoden⁶⁾ ergibt bei *allen* Reaktionstemperaturen erwartungsgemäß Produkte der Bruttozusammensetzung $(\text{MeCO})_n$ ($\text{Me} = \text{Rb, Cs}$). Der Reaktionsablauf gleicht mehr oder weniger demjenigen des entsprechenden Kaliumsystems. So vergrößert sich die Oberfläche der reagierenden Metalle während der zu Beginn der Umsetzung auftretenden Induktionsperiode, wobei farblose Nadeln aus den ziemlich rasch erstarrenden Metallschmelzen wachsen. Auf die Induktionsperiode folgt eine Reaktionsphase starker Kohlenmonoxid-Absorption. Die Reaktionsgeschwindigkeiten beider Reaktionsphasen nehmen erwartungsgemäß vom Kalium über Rubidium zum Caesium hin stark ab. Wie beim Kaliumsystem sinken auch bei den hier besprochenen Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeiten mit wachsender Reaktionstemperatur zunächst ab. Nach Erreichen einer „kritischen Reaktionstemperatur“ ($\text{Rb} \sim 200^\circ$, $\text{Cs} \sim 230^\circ$), bei welcher die Umsetzung nur sehr langsam verläuft, steigen sie dann mit zunehmender Temperatur.

Knapp oberhalb der Schmelztemperaturen der Metalle (39.0 bzw. 28.5°) entstehen blaue, pyrophore Substanzen, welche neben den metallorganischen Komponenten die entsprechenden Metallacetylendiolate als Hauptbestandteile enthalten (siehe Tab.). Hexahydroxybenzolsalze sind bei diesen Temperaturen nicht vorhanden, dagegen läßt sich nach Hydrolyse spurenweise 1.2.4.5-Tetrahydroxy-benzol nachweisen.

Zusammensetzung von $(\text{RbCO})_n$ und $(\text{CsCO})_n$, dargestellt bei den jeweiligen Schmelztemperaturen der Metalle

| | Metallacetylendiolat (% C) ⁷⁾ | Metallorganische Verbindung (%) | 1.2.4.5-Tetrahydroxy-benzol (%) |
|-------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|
| $(\text{RbCO})_n$ | 77 | 18 | 1—2 |
| $(\text{CsCO})_n$ | 76 | 20 | 1—2 |

Die metallorganischen Verbindungen verhalten sich chemisch wie diejenigen der in flüssigem Ammoniak dargestellten „Rubidium- bzw. Caesiumcarbonyle“²⁾, so daß ihnen gleiche Struktur zuzuschreiben ist. Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der verschiedenen Komponenten der Reaktionsmischungen dienten die früher beschriebenen Methoden^{1, 2, 6)}.

Die Menge des im Hinblick auf die *Hackspillsche* Arbeit³⁾ und den daraus gezogenen Folgerungen interessierenden Glyoxals, welches bei saurer Hydrolyse der entsprechenden „Alkalicarbonyle“ gebildet wird, beträgt rund 10 %. Das Glyoxal stammt, wie im Falle des „Kaliumcarbonyls“, nicht von einer metallorganischen Verbindung, denn seine Ausbeute ist unabhängig von der Menge der metallorganischen Komponenten in den untersuchten „Alkalicarbonylen“.

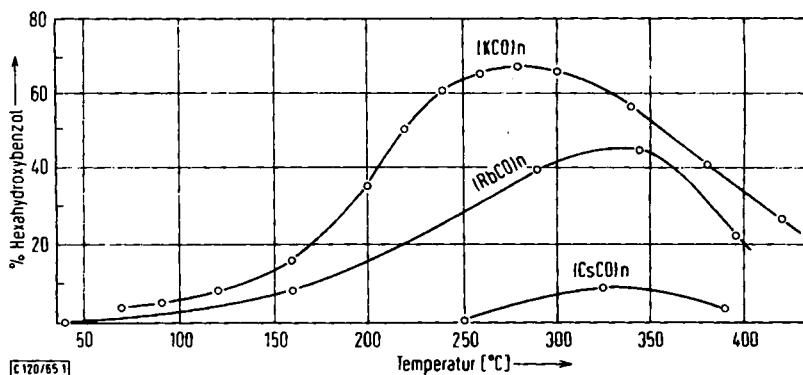
Erhöhung der Reaktionstemperatur vermindert den Anteil der metallorganischen Verbindungen in beiden „Alkalimetallcarbonylen“ dahingehend, daß bei Tempera-

6) *W. Büchner* und *E. Weiß*, *Helv. chim. Acta* **47**, 1415 (1964).

7) Alle Prozentangaben beziehen sich auf den Gesamtkohlenstoff.

turen oberhalb von 300° praktisch keine metallorganischen Produkte mehr vorhanden sind; die ab 250° braun gefärbten $(\text{MeCO})_n$ -Produkte sind nicht mehr pyrophor. Auch die Menge der Metallacetylendiolate nimmt in beiden „Carbonylen“ mit steigenden Reaktionstemperaturen nahezu linear ab. Bei Reaktionstemperaturen oberhalb von 300° sind lediglich noch Spuren vorhanden.

Erwartungsgemäß wächst in beiden Systemen die Ausbeute an Hexahydroxybenzolsalzen mit steigender Temperatur (Abbild. 1). Der oberhalb von ungefähr 350° einsetzende Ausbeuterückgang ist wie bei der entsprechenden Kalium-Reaktion einer thermischen Zersetzung der Reaktionsprodukte zuzuschreiben. Interessanterweise erweisen sich die Ausbeuten an Hexahydroxybenzolsalzen bei gleichen äußereren

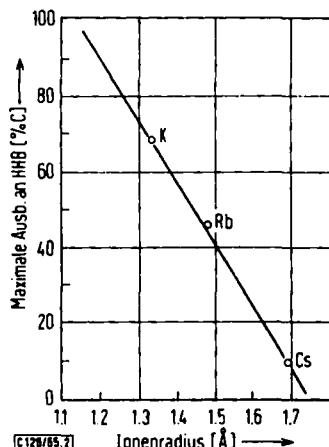


Abbild. 1. Hexahydroxybenzol-Gehalt der $(\text{MeCO})_n$ -Produkte in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

Bedingungen — die zur Umsetzung gebrachten Mengen an Alkalimetallen, die Größe des Reaktionskolbens sowie der Kohlenmonoxid-Partialdruck wurden für alle Systeme gleich gehalten — abhängig von den Alkalimetallen. Dies zeigt ein Vergleich der aus geschmolzenem Rubidium bzw. Caesium erhaltenen Hexahydroxybenzol-Mengen mit der in Abbild. 1 ebenfalls aufgenommenen Hexahydroxybenzol-Ausbeute des Kaliumsystems. Nach Abbild. 2 sinkt die Maximalausbeute an Hexahydroxybenzol-Alkalimetallsalzen mit steigendem Ionenradius der Metalle nahezu linear ab.

Die Bildung von Hexahydroxybenzol ist demnach einem starken sterischen Einfluß der Metalle unterworfen. Dieser scheint dahingehend zu wirken, daß Metalle mit großem Radius die für die Bildung von Hexahydroxybenzol verantwortlichen, in ihrer Zusammensetzung und Struktur unbekannten Zwischenprodukte daran hindern, sich so nahe zu kommen, daß neue Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen geknüpft werden können.

Über die Natur der Zwischenprodukte können keine positiven Aussagen gemacht werden. Es handelt sich jedenfalls, in Übereinstimmung mit dem entsprechenden Kaliumsystem, nicht um die Metallacetylendiolate und metallorganischen Verbindungen der „Alkalicarbonyle“. Dies geht aus der Tatsache hervor, daß beim Aufheizen von „Rubidium-“ bzw. „Caesiumcarbonylen“, welche bei der Schmelztemperatur der jeweiligen Metalle dargestellt wurden, kein Hexahydroxybenzol gebildet wird.



Abbild. 2. Maximale Hexahydroxybenzol(HHB)-Ausbeuten in Abhängigkeit von den Ionenradien⁸⁾ der Alkalimetalle

Nach Abbild. 2 sollte die Umsetzung von Kohlenmonoxid mit geschmolzenem Natrium, dessen Ionenradius mit 0.95 \AA wesentlich kleiner ist als der von Kalium ($r = 1.33 \text{ \AA}$), die maximale Hexahydroxybenzol-Ausbeute weiter anwachsen lassen. Entsprechende Untersuchungen, welche die Angaben von Hoffmann et al.⁹⁾ bestätigen, ergaben jedoch, daß metallisches Natrium im Temperaturbereich zwischen dem Schmelzpunkt und 400° nicht mit Kohlenmonoxid reagiert, solange der Kohlenmonoxid-Partialdruck *eine* Atmosphäre nicht überschreitet. Lediglich bei höheren Drucken und hohen Temperaturen reduziert Natriummetall Kohlenmonoxid zu Hexahydrobenzolnatrium⁹⁾. Auch metallisches Lithium, welches in einer Metallapparatur zur Umsetzung gelangte, reduziert bei keiner Reaktionstemperatur Kohlenmonoxid von Normaldruck.

Der aus den genannten Befunden hervorgehende krasse Unterschied im Reaktionsverhalten gegenüber Kohlenmonoxid zwischen metallischem Kalium bzw. seinen höheren Homologen und metallischem Natrium dürfte mit der unterschiedlichen Reduktionskraft der Metalle in Zusammenhang stehen. Tatsächlich weisen die Ionisationspotentiale der Alkalimetalle einen starken Sprung zwischen Kalium und Natrium auf, wohingegen die Unterschiede zwischen Kalium, Rubidium und Caesium klein und regelmäßig sind¹⁰⁾. Verallgemeinernd läßt sich der Schluß ziehen, daß lediglich die elektropositivsten Metalle mit einem Ionisationspotential kleiner als rund 5 eV in der Lage sind, Kohlenmonoxid in der Metallschmelze zu reduzieren.

Frau R. Kleiner sei für Ihre Mitarbeit herzlich gedankt.

⁸⁾ Die Ionenradien der Alkalimetalle sind entnommen: L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, S. 514, Cornell University Press, Ithaca, New York 1960.

⁹⁾ U. Hoffmann, O. Schweitzer und K. Rinn, Amer. Pat. 2 736 752 (1956), C. A. 50, 10130c (1956).

¹⁰⁾ W. Finkelnburg, *Einführung in die Atomphysik*, 5/6. Aufl., S. 139, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1958.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Operationen wurden in einer reinen Stickstoffatmosphäre ausgeführt.

Ausgangsmaterialien: Handelsübliches Kohlenmonoxid wurde bei 70° mit Hilfe eines nicht vollständig reduzierten BTS-Katalysators¹¹⁾ von Sauerstoff, Eisenpentacarbonyl und Wasserstoff befreit. Kohlendioxid entfernte man mit 50-proz. Kalilauge; getrocknet wurde das Gas mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxid.

Rubidium¹²⁾ und Caesium¹³⁾ wurden ohne weitere Reinigung in Glasampullen abgefüllt und umgesetzt. Natrium reinigte man durch Vakuumdestillation. Lithium wurde unter Petroläther von seiner Oxidschicht befreit und ohne weitere Reinigung zur Reaktion gebracht.

Im folgenden werden lediglich die Umsetzungen von Caesium mit Kohlenmonoxid beschrieben, diejenigen mit Rubidium erfolgten analog.

1. *Reaktion von geschmolzenem Caesium mit Kohlenmonoxid*: Eine Ampulle mit 1.0560 g (7.95 mg-Atom) Caesium wurde in einem 100-ccm-Zweihalskölbchen, welches mit einer Gasbürette verbunden war, mit Hilfe eines Glasstabes zertrümmert. Nach Aufheizen auf die gewünschte Reaktionstemperatur (siehe Abbild. 1) evakuierte man das Reaktionsgefäß und füllte es mit reinem Kohlenmonoxid, dessen Absorption volumetrisch mit Hilfe der Gasbürette verfolgt wurde. Bei Beginn der Kohlenmonoxid-Aufnahme färbte sich das Metall silberglänzend und wurde sehr rasch (bei 0.5% CO-Aufnahme) fest. Unter starker Vergrößerung der Metalloberfläche wuchsen farblose, nadelförmige Gebilde aus dem Metall (bei ~3% CO-Aufnahme), welche allmählich grau wurden (bei 10% CO-Aufnahme). Während der sich anschließenden, stark exothermen Kohlenmonoxid-Absorption färbte sich das Reaktionsprodukt bei Temperaturen unterhalb von ~230° blau bis schwarz, bei höheren Temperaturen dagegen braun.

Die blauen Reaktionsprodukte sind äußerst pyrophor und reagieren explosionsartig mit protonenaktiven Substanzen, wie z. B. Wasser. Bei der Aufarbeitung ist deshalb Vorsicht geboten!

2. Bestimmung der verschiedenen Reaktionskomponenten

a) Metallorganisches Produkt

Mit *n-Butylbromid*¹⁴⁾: Zur quantitativen Bestimmung der metallorganischen Reaktionskomponente füllte man 0.3210 g (1.99 mMol) „CsCO“ mit Hilfe eines U-förmig gebogenen Rohres¹⁵⁾ in ein 100-ccm-Zweihalskölbchen, suspendierte es in 40 ccm Dimethoxyäthan und versetzte es mit einem Überschuß (5 ccm) an *n-Butylbromid*. Nach 100stdg. Röhren wurden 20 ccm Wasser zugegeben und das unumgesetzte *n-Butylbromid* zusammen mit Dimethoxyäthan ausgeäthert. In der alkalischen wäsr. Phase bestimmte man die Bromid-Ionen, welche der Menge an metallorganischer Verbindung entsprechen, gravimetrisch mit Silbernitrat. Bei einer Reaktionstemperatur von 29° entstanden 76.2 mg AgBr (entspr. 20.3% Cs).

Durch *Luf oxydation und Überführen in Oxalsäure*¹⁴⁾: In eine Suspension von 0.284 g (1.76 mMol) „CsCO“ in 100 ccm Petroläther leitete man während 20 Stdn. unter Röhren einen langsamem Strom kohlendioxidfreier, getrockneter Luft. Nach Versetzen mit 10 ccm Wasser und Auffüllen der wäsr. Phase auf 25 ccm bestimmte man die Menge an *Oxalsäure* gravime-

¹¹⁾ BTS-Katalysator der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG.

¹²⁾ Rubidium 99.9% (Fluka).

¹³⁾ Caesium 99.9% (Th. Schuchardt).

¹⁴⁾ I. c. 2), S. 2118.

¹⁵⁾ I. c. 2), S. 2117.

trisch mit Calciumchlorid. Bei einer Reaktionstemperatur von 29° enthalten 20 ccm der Hydrolyselösung 18.4 mg $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (17.8% C⁷).

b) *Caesiumacetylendiolat*: Die Menge an Caesiumacetylendiolat erhält man durch Subtraktion der Menge an metallorganischer Verbindung (in % C) von der Glykolsäure-Ausbeute (in % C), welche bei der Hydrolyse von „CsCO“ entsteht¹⁶. Zur Hydrolyse wurden 0.3850 g (2.39 mMol) „CsCO“ bei 29° dargestellt, in 50 ccm Petroläther suspendiert und unter Röhren langsam 20 ccm Wasser zugetropft. Nach Abtrennen der wäßr. Phase und Auffüllen auf 50 ccm ermittelte man den Glykolsäure-Gehalt der Lösung colorimetrisch¹⁷ durch Spaltung mit Schwefelsäure zu Formaldehyd in Gegenwart von Chromotropsäure. Ausb. 88.1 mg (96.6% C⁷) Glykolsäure.

c) 1.2.4.5-Tetrahydroxy-benzol: Tetrahydroxybenzol in den Hydrolyselösungen von „CsCO“-Produkten wurde nach Luftoxydation in alkalischer Lösung als 2.5-Dihydroxy-1,4-benzosemichinon mit Hilfe von Elektronenspinresonanz-Messungen nachgewiesen¹⁸. Die quantitative Bestimmung von Tetrahydroxybenzol erfolgte jodometrisch¹⁹. Dazu wurden die Hydrolyselösungen nach Ansäuern mit verd. Salzsäure mittels Zinkstaub reduziert. Nach Versetzen mit Natriumhydrogencarbonat titrierte man die Summe aller reduzierenden Substanzen mit 0.1 n Jodlösung. Das beim darauffolgenden Ansäuern in Freiheit gesetzte Jod, welches der Menge an 1.2.4.5-Tetrahydroxy-benzol entspricht, wurde mit 0.1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bestimmt. 0.3850 g (2.39 mMol) „CsCO“, dargestellt bei 29°, ergaben 1.021 mg (1.8% C⁷) 1.2.4.5-Tetrahydroxy-benzol.

d) Hexahydroxybenzol: Die quantitative Bestimmung von Hexahydroxybenzol durch Luftoxydation zu Tetrahydroxybenzochinon¹⁴) wurde wegen der Zersetzunglichkeit von Hexahydroxybenzol in alkalischer Lösung unmittelbar nach der Hydrolyse von „CsCO“-Produkten ausgeführt. Dazu wurden die Lösungen mit verd. Salzsäure angesäuert, mit Bariumchloridlösung (2-proz.) versetzt, mit Natriumacetat gepuffert und 2 Std. an der Luft gerührt. Ausb. an ausgefallenem rotem Bariumniederschlag ($\text{BaC}_6\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) 23.05 mg, entsprechend 12.0 mg (9.7% C⁷) Hexahydroxybenzol bei einer Einwaage von 0.684 g (4.25 mMol) „CsCO“ (Darstellungstemperatur 325°).

3. *Umsetzung von geschmolzenem Natrium mit Kohlenmonoxid*: Entsprechend der unter 1. gegebenen Vorschrift wurden 1.43 g (0.0621 g-Atom) Natrium bei verschiedenen Temperaturen mit Kohlenmonoxid in Kontakt gebracht. Es ließ sich keine Kohlenmonoxid-Absorption feststellen.

4. *Umsetzung von geschmolzenem Lithium mit Kohlenmonoxid*: In einer normalerweise zur Destillation von Lithium benutzten Metallapparatur²⁰, welche aus einem Eisenrohr mit seitlichem Flansch, einem V2A-Tiegel und einem Kühlfinger aus Stahl bestand, wurden nach Evakuieren der Apparatur 3.8 g (0.55 g-Atome) Lithium auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Man füllte anschließend mit Kohlenmonoxid, welches aus einer an den Flansch über einen Dreiegehahn angeschlossenen Gasbürette entnommen wurde. Es wurde kein Kohlenmonoxid absorbiert.

16) I. c. 2), S. 2116.

17) P. Fleury, J. Courtois und R. Perles, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 36/37, 863 (1951).

18) I. c. 1), S. 2116.

19) H. Wieland, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 715 (1910).

20) G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, S. 816, Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart 1960. [120/65]