

0.1911 g Subst.: 0.1429 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . —  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3\text{NCINa}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Na 24. 53. Gef. Na 24.22.

Die entsprechende aus absolutem Alkohol hergestellte Verbindung ergab folgendes Analysenresultat:

0.1585 g Subst.: 0.0972 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3\text{CINa}_2 + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Ber. Na 17.81. Gef. Na 17.60.

#### 412. W. Manchot und J. König: Über Verbindungen von Kohlenoxyd mit Rutheniumsalsen.

[Aus d. Anorg. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 15. November 1924.)

Meine Studien über die Verbindungen des Kohlenoxyds mit Eisen<sup>1)</sup>-, Kupfer<sup>2)</sup>- und Quecksilbersalzen<sup>3)</sup> führten zu der Frage, ob nicht Salze von mehr Elementen, als bisher bekannt geworden ist, Kohlenoxyd addieren. In Verfolgung dieses Gedankens haben wir kürzlich gefunden, daß Silbersalze<sup>4)</sup> unter bestimmten Bedingungen Kohlenoxyd addieren. Zuzufolge den nachstehenden Versuchen kommt jetzt das Ruthenium neu hinzu.

Joly<sup>5)</sup> hat i. J. 1892 gefunden, daß die Chlorierung von Ruthenium-Metall viel besser vonstatten geht, wenn dem Chlor Kohlenoxyd beigemischt ist. Er hat auch die Vermutung ausgesprochen, daß diese Erleichterung des Chlor-Angriffes durch die Entstehung einer Kohlenoxyd-Verbindung verursacht sei; aber, obgleich seitdem eine ganze Anzahl von Forschern die Chlorierung von Ruthenium unter Beimischung von Kohlenoxyd benutzt haben, ist etwas Bestimmtes über die Rolle, welche das Kohlenoxyd hierbei spielt, nicht bekannt geworden.

Wir haben nun gefunden, daß die Trihalogenide des Rutheniums,  $\text{RuX}_3$ , bei etwa 250° Kohlenoxyd aufnehmen, wobei Verbindungen vom Typus  $\text{RuX}_2(\text{CO})_2$  entstehen. Es wird also bei der Reaktion ein Halogenatom abgespalten:  $\text{RuX}_3 + 2 \text{CO} = \text{RuX}_2(\text{CO})_2 + \text{X}$ .

Diese Umsetzung erfolgt glatt und quantitativ bei dem Trijodid  $\text{RuJ}_3$ , etwas weniger glatt und meist nicht vollständig bei dem Tribromid  $\text{RuBr}_3$ , sehr langsam und unvollständig bei dem Trichlorid  $\text{RuCl}_3$ . Letzteres hängt wohl damit zusammen, daß das Chlor entsprechend seiner größeren Affinität der Abspaltung am meisten Widerstand entgegengesetzt. Auch Lösungen des Chlorides und Bromides in Wasser oder Alkohol nehmen Kohlenoxyd auf (vergl. unten).

#### Beschreibung der Versuche.

Rutheniumdijodid-Kohlenoxyd,  $\text{RuJ}_2(\text{CO})_2$ .

Rutheniumtrijodid, nach Angaben von Gutbier<sup>6)</sup> durch Umsetzen von Trichlorid mit Jodkalium bereitet, wird im Kohlenoxyd-Strom allmählich auf 250° erhitzt. Ab ca. 130° treten Joddämpfe auf, die bei weiterer Temperatursteigerung zunehmen. Bei ca. 240—250° wird die Jod-Entwicklung sehr stark, und die ursprünglich samtschwarze Substanz verwandelt sich in kurzer Zeit in ein ockerfarbiges Pulver. Damit ist die Jod-Abspaltung

<sup>1)</sup> B. 45, 2869 [1912], 46, 3514 [1913].

<sup>2)</sup> A. 359, 100 [1908].

<sup>3)</sup> B. 53, 984 [1920], 54, 571 [1921].

<sup>4)</sup> B. 57, 1157 [1924].

<sup>5)</sup> C. r. 114, 291 [1892].

<sup>6)</sup> Z. a. Ch. 45, 166 [1905].

beendet. Die Umsetzung von 1 g Rutheniumtrijodid erfordert bei dieser Temperatur weniger als eine halbe Stunde.

Zur Bestimmung von Kohlenstoff und Ruthenium wurde die Substanz im Sauerstoff-Strom bei vorgelegter Silberspirale verbrannt und der hinterbleibende Rückstand durch Glühen im Wasserstoff-Strom zu Metall reduziert. Für die Jod-Bestimmung wurde die Substanz mit halogen-freiem Ätznatron geschmolzen und das Jod in Form von Jodsilber gewogen. Die Substanz ist etwas hygroskopisch und daraus, sowie aus einem geringen Wassergehalt des zur Verbrennung benutzten Sauerstoffs ist die Spur Wasser zu erklären, welche bei der Verbrennung auftrat.

0.2583 g Sbst.: 0.0644 g Ru, 0.0520 g CO<sub>2</sub>, 0.0025 g H<sub>2</sub>O. — 0.2337 g Sbst.: 0.0571 g Ru, 0.0484 g CO<sub>2</sub>, 0.0016 g H<sub>2</sub>O. — 0.1248 g Sbst.: 0.0307 g Ru, 0.0262 g CO<sub>2</sub>, 0.0010 g H<sub>2</sub>O. — 0.1520 g Sbst.: 0.0340 g CO<sub>2</sub>, 0.0014 g H<sub>2</sub>O. — 0.1568 g Sbst.: 0.1786 g AgJ. RuJ<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>. Ber. Ru 24.72, C 5.83, J 61.68. Gef. Ru 25.2, 24.6, 24.8, C 5.5, 5.7, 5.8, 6.1, J 61.6.

Die Substanz ist in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich. Gegen chemische Agenzien ist sie sehr widerstandsfähig. Rauchende Salzsäure greift selbst beim Erhitzen kaum an, und sogar konz. Schwefelsäure macht erst bei starkem Erhitzen langsam Jod frei. Das Kohlenoxyd ist also sehr fest gebunden, und es gelang bisher nicht, es durch chemische Einwirkung zur Abspaltung zu bringen, wobei allerdings die Kostbarkeit des Materials Versuche größeren Umfanges ausschloß (vergl. beim Chlorid). Beim Eintragen der festen Substanz in ammoniakalisch-alkalische Silberlösung wird letztere reduziert. Beim Erhitzen im Sauerstoff-Strom verglimmt die Verbindung und liefert Kohlendioxyd zugleich mit Joddämpfen. Der hierbei hinterbleibende Rückstand erwies sich als Rutheniumdioxyd, RuO<sub>3</sub>. Die Gewichtsabnahme des letzteren beim Glühen im Wasserstoff-Strom entsprach nämlich 2 Atomen Sauerstoff.

0.0565 g Rückstand: 0.0430 g Metall. Gewichtsabnahme. Ber. 23.93. Gef. 23.9.

#### Rutheniumdibromid-Kohlenoxyd, RuBr<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>.

Wird Rutheniumtribromid im Kohlenoxyd-Strom erhitzt, so beginnt bei ca. 220° ein hellorangefarbiges Produkt zu sublimieren. Die Reaktion erreicht ihr Maximum bei 270–290°, wobei das Sublimat den ganzen Querschnitt des Rohres erfüllt. Bei weiterer Temperatursteigerung auf 350–400° tritt teilweise Zersetzung ein. Eine ganz vollständige Umsetzung wie beim Jodid ist hier schwerer zu erreichen. Die Trennung vom Unveränderten geschieht von selbst durch das Sublimieren des Produktes. Die erhaltene Substanz ist ebenfalls in Wasser und allen Lösungsmitteln unlöslich und enthält wiederum das Kohlenoxyd sehr fest gebunden. Ammoniakalisch-alkalische Silberlösung wird von ihr reduziert. Beim Verbrennen im Sauerstoff-Strom glimmt sie auf und liefert Kohlendioxyd.

0.01507 g Sbst.: 0.00504 g CO<sub>2</sub>. — 0.01070 g Sbst.: 0.00353 g CO<sub>2</sub> (Mikroanalysen). — 0.1000 g Sbst.: 0.0335 g Ru. — 0.0832 g Sbst.: 0.0262 g Ru. — 0.1747 g Sbst.: 0.2058 g AgBr.

RuBr<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>. Ber. Ru 32.03, C 7.56, Br 50.34. Gef. Ru 33.5, 31.5, C 9.1, 9.0, Br 50.1.

Für die Analyse stand nur wenig Substanz zur Verfügung, woraus sich die Abweichungen von den theoretischen Werten für C und Ru erklären, zumal die mit etwas mehr Substanz ausgeführte Brom-Bestimmung gut stimmt. Eine weitere Beschäftigung mit dem Bromid wurde zunächst unterlassen, weil sich inzwischen gezeigt hatte, daß die Reaktion mit dem Jodid viel glatter zu verwirklichen ist.

#### Rutheniumdichlorid-Kohlenoxyd, RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>.

Beim Erhitzen von Rutheniumtrichlorid im Kohlenoxyd-Strom bemerkt man ab ca. 210° das Auftreten eines sehr hellen, citronengelben und

ziemlich flüchtigen Sublimates, dessen Menge bis  $270^0$  noch zunimmt. Auch bei dieser günstigsten Temperatur von  $270^0$  ist die Umsetzung jedoch nur eine unvollständige und langsame. Der Versuch mußte 8 Stdn. gehen, um einige Zentigramm des Produktes zu erhalten. Durch höheres Erhitzen läßt sich die Kohlenoxyd-Wirkung zwar beschleunigen, aber gleichzeitig wird auch die Zersetzung der Kohlenoxyd-Verbindung stärker, sodaß höhere Reaktionstemperatur kaum einen Vorteil bringt.

Man war deshalb für die Kohlenstoff-Bestimmung auf die Mikroanalyse angewiesen, welche wie beim Bromid Hr. Dr. M. Schubert, Assistent am organischen Laboratorium unserer Hochschule, die Freundlichkeit hatte, für uns auszuführen.

0.01687 g Sbst.: 0.00770 g  $\text{CO}_2$ . — 0.01415 g Sbst.: 0.00612 g  $\text{CO}_2$ , 0.00073 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
— 0.0608 g Sbst.: 0.0264 g Ru. — 0.1387 g Sbst.: 0.0585 g Ru. — 0.1046 g Sbst.: 0.0448 g Ru.

$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2$ . Ber. Ru 44.48, C 10.50. Gef. Ru 43.4, 42.2, 42.8, C 12.5, 11.8.

Für die Beurteilung der Analysen gilt das beim Bromid Gesagte. Über die Zusammensetzung der Substanz lassen sie nicht im Zweifel. Auch hier veranlaßten uns die günstigen Erfahrungen mit dem Jodid, die langwierige Darstellung von noch mehr Kohlenoxyd-Chlorverbindung, von welcher unsere Versuche ihren ersten Anfang nahmen, zunächst zurückzustellen.

Das Verhalten der Substanz ist dem für die Brom- und Jodverbindung beschriebenen analog. Sie ist in Wasser und anderen Lösungsmitteln unlöslich. Gegen chemische Angriffe ist sie sehr widerstandsfähig und enthält das Kohlenoxyd sehr fest gebunden. Sie reduziert ammoniakalische Silberlösung. Erhitzt man sie im Kohlensäure-Strom auf hohe Temperatur, so wird sie zersetzt unter Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes, während der Gasstrom vorgelegte ammoniakalische Silberlösung schwärzt. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt die Substanz unter Hinterlassung eines schwarzen Pulvers.

Wird bei der Darstellung dieser Substanz höhere Temperatur angewendet, so überzieht sich die Rohrwand mit einem glänzenden Spiegel von Ruthenium-Metall. Damit ist zugleich eine Erklärung für die von Joly beobachtete Erleichterung der Chlorierung durch Gegenwart von Kohlenoxyd gegeben. Einerseits wird durch die Flüchtigkeit der Kohlenoxyd-Chlorverbindung eine Umhüllung des Metalles durch das nichtflüchtige Chlorid verhindert, andererseits wird durch die hohe Temperatur ( $360-440^0$ ), welche Joly anwandte, die Bildung der Kohlenoxyd-Chlorverbindung, aber zugleich auch ihre Zersetzung beschleunigt (vergl. oben). Dies führt zu dem Effekt, daß das Ruthenium in einen Zustand sehr feiner Verteilung gelangt, in welchem es — bei Vorherrschen des Chlors — weit schneller chloriert wird als in Abwesenheit von Kohlenoxyd. Tatsächlich wandert das Ruthenium hierbei aus dem Schiffchen heraus und bedeckt die Rohrwände, offenbar in Folge der intermediären Bildung der flüchtigen Kohlenoxyd-Verbindung.

Was die Konstitution dieser Verbindungen anlangt, so weist die außerordentlich feste Bindung des Kohlenoxyds darauf hin, daß ein Komplex mit der Koordinationszahl 4 vorliegt.

Auch in wäßriger und alkohol. Lösung nehmen Rutheniumtrichlorid und -tribromid Kohlenoxyd auf, jedoch sehr langsam (das Jodid ist zu schwer löslich).

0.3550 g Trichlorid absorbierten in Wasser in 4 Tagen bei öfterem Umschütteln 8.6 ccm Kohlenoxyd, entsprechend 5 l auf ein Gramm-Atom Ruthenium. In Alkohol war der Verlauf ein ganz ähnlicher: 0.9946 g Trichlorid, in 50 ccm absol. Alkohol gelöst,

absorbierten in 4 Wochen 93 ccm Kohlenoxyd (red.), entspr. 19.5 l pro Atom Ruthenium, wobei ca. 90% des Kohlenoxyds in den ersten 8 Tagen aufgenommen wurden. Die Reaktion schien dann, soweit dies bei ihrer langen Dauer zu erkennen war, zum Stillstand gekommen zu sein. 0.4149 g Bromid, in Alkohol gelöst, absorbierten in 4 Wochen 33.4 ccm (red.) Kohlenoxyd, entspr. 27.5 l pro Atom Ruthenium.

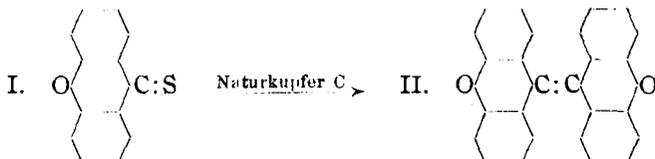
Es ist wohl möglich, daß in den Lösungen zunächst eine andere Kohlenoxyd-Verbindung entsteht wie bei der oben beschriebenen Reaktion, etwa ein Additionsprodukt von Kohlenoxyd an das Trichlorid bzw. Tribromid, und daß dies die erste Phase der Einwirkung ist, während bei höheren Temperaturen vermehrte Aufnahme von Kohlenoxyd erfolgt unter Verdrängung von Halogen. Es ist auch denkbar, daß diese Halogen-Verdrängung sich unter gewissen Bedingungen noch weiter treiben läßt und man so zu einem halogen-freien Carbonyl gelangen würde. Ein solches Carbonyl glaubt Mond<sup>7)</sup> durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Ruthenium-Metall erhalten zu haben. Die Reaktion trat jedoch erst unter 350—450 Atm. CO-Druck bei 300° ein und lieferte ein gelbes, zur Analyse nicht ausreichendes, zugleich eisen-haltiges Produkt, welches von unserer Kohlenoxyd-Chlor-Verbindung jedenfalls verschieden ist.

#### 413. A. Schönberg: Über die Darstellung von Dixanthylen aus Xanthion. (Vorläufige Mitteilung.)

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 15. November 1924.)

Nach einer soeben veröffentlichten Mitteilung versuchten F. Arndt und Mitarbeiter<sup>1)</sup> vergeblich, Xanthion (I) in Dixanthylen (II) über-



zuführen. Mit der gleichen Frage mich schon einige Zeit beschäftigend, teile ich mit, daß dies leicht in folgender Weise<sup>2)</sup> gelingt:

Man leitet Kohlensäure durch ein Kölbchen, welches im Gemisch von 4 g Xanthion und 15 g Kupferpulver (Naturkupfer C von Kahlbaum) enthält, und erwärmt es in einem Bade 1 Stde. auf 200° (gemessen in der Badflüssigkeit). Nach Erkalten löst man die Schmelze in heißem Benzol, filtriert, engt auf 15 ccm ein und versetzt in der Wärme mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung. Nach 48 Stdn. haben sich 2.2 g Dixanthylen abgeschieden (Misch-Schmelzpunkt-Probe<sup>3)</sup>).

0.1626 g Sbst.: 0.5151 g CO<sub>2</sub>, 0.0659 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 86.66, H 4.44. Gef. C 86.40, H 4.50.

Ich bitte, die Übertragung dieser Reaktion auf eine Anzahl 4-Thio-benzopyrone mir bis auf weiteres zu überlassen.

<sup>7)</sup> Z. a. Ch. 68, 218 [1910].

<sup>1)</sup> B. 57, 1903 [1924].

<sup>2)</sup> Nach Versuchen von H. Krüll.

<sup>3)</sup> mit einem Präparat, dargestellt nach B. 28, 2311 [1895].