

255. Edmund Speyer und Hans Wolf: Über die Bildungsweise von Eisen-nonacarbonyl aus Eisen-pentacarbonyl.

(Eingegangen am 18. Mai 1927.)

Über die Bildung von Eisen-nonacarbonyl aus Eisen-pentacarbonyl liegen bereits zahlreiche Literatur-Angaben¹⁻⁴⁾ vor. Es finden sich jedoch nirgends genaue Versuchsbedingungen angegeben, die gestatten, das Eisen-nonacarbonyl in nennenswerter Ausbeute und in absoluter Reinheit bequem zu erhalten. Gelegentlich einer Untersuchung über Eisen-pentacarbonyl fanden wir, daß eine Lösung desselben in Eisessig in einer Wasserstoff-Atmosphäre dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, sich in kürzester Zeit in das Eisen-nonacarbonyl umwandelt, das sich in schönen, großblättrigen, orangeroten Krystallen abscheidet. Auch in einer Lösung von Essigsäureanhydrid tritt in gleicher Reinheit und in gleicher Ausbeute die Umwandlung zu Nonacarbonyl ein. In beiden Fällen kann auch die Wasserstoff-Atmosphäre durch Vakuum ersetzt werden.

Verwendet man andere Lösungsmittel für das Eisen-pentacarbonyl, wie z. B. Chloroform, Aceton, Äther usw., so tritt wohl zuerst die Bildung von Nonacarbonyl ein; es entstehen jedoch bei der Sonnen-Belichtung braunrote, schmierige Nebenprodukte, welche die Reinheit und die Ausbeute des Präparates wesentlich beeinträchtigen.

Eigenartig ist die Nebelbildung, die spontan eintritt, sobald die Lösung von Eisen-pentacarbonyl in Eisessig bzw. in Essigsäureanhydrid im Vakuum oder in einer Wasserstoff-Atmosphäre dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt wird. Das erhaltene Eisen-nonacarbonyl ist eine bei gewöhnlicher Temperatur beständige Verbindung. Diese Beständigkeit zeigt sie auch, im Gegensatz zu den Angaben von R. Brill⁵⁾, bei längerer Belichtung im Sonnenlicht, vorausgesetzt, daß man die Erwärmung vermeidet.

Beschreibung der Versuche.

20 g Eisen-pentacarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, wurden in einer Schüttel-Ente in 40 ccm Eisessig gelöst und in einer Wasserstoff-Atmosphäre dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Schon nach einer Belichtungszeit von 1 Min. setzt Nebelbildung und Krystallisation des Eisen-nonacarbonyls ein. Da bei der Reaktion Kohlenoxyd abgespalten wird, entsprechend der Gleichung: $2 \text{Fe}(\text{CO})_5 = \text{Fe}_2(\text{CO})_9 + \text{CO}$, wurde dafür Sorge getragen, daß von Zeit zu Zeit das gebildete Kohlenoxyd durch Wasserstoff verdrängt wurde. Nach ca. 7-stdg. Belichtung wurde das entstandene Eisen-nonacarbonyl abfiltriert, mit Alkohol und Äther ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Mindestausbeute: 5 g. Setzt man die Mutterlauge unter den gleichen Bedingungen erneut dem Sonnenlicht aus, so lassen sich weitere Krystall-Ausscheidungen von Eisen-nonacarbonyl bewirken.

¹⁾ Dewar und Jones, *Proceed. Roy. Soc. London* **76**, 558 (A) [1905], **79**, 66 (A) [1907].

²⁾ Mond und Langer, *Chem. News* **64**, 294 [1891]; *Journ. chem. Soc. London* **59**, 1090 [1891].

³⁾ Freundlich und Cuy, *B.* **56**, 2264 [1923]; Freundlich und Malchow, *Ztschr. anorgan. Chem.* **141**, 317 [1924].

⁴⁾ *Ztschr. Krystallogr.* **65**, 85 [1927].

⁵⁾ *Ztschr. Krystallogr.* **65**, 92 Fußnote [1927].

0.6463 g Sbst. (lufttrocken): 0.2838 g Fe₂O₃. — 0.4025 g Sbst. (lufttrocken): 0.1759 g Fe₂O₃. — 0.1857 g Sbst. (lufttrocken): 0.2009 g CO₂.

Fe₂(CO)₉ (363.68). Ber. Fe 30.71, C 29.70. Gef. Fe 30.71, 30.57, C 29.51.

Das Ausgangsmaterial wurde uns durch Vermittlung des Hrn. Prof. Dr. Sieverts, Frankfurt a. M., von der I.-G. Farbenindustrie A.-G. Ludwigshafen in liebenswürdiger Weise überlassen.

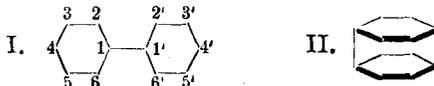
Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.

256. Jakob Meisenheimer und Maria Höring: Zur Stereochemie des Diphenyls.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 16. Mai 1927.)

Den Anstoß zu raumchemischen Untersuchungen auf dem Gebiete des Diphenyls gaben einige Mitteilungen von F. Kaufler¹⁾, der auf Grund älterer und eigener Versuche festgestellt zu haben glaubte, daß das Benzidin durch eine überraschend große Neigung zu Ringschluß-Reaktionen ausgezeichnet sei. Da solche leichten Ringschluß-Bildungen mit der üblichen „gestreckten“ Diphenyl-Formel (I, zwei Benzolkerne mit gemeinsamer Achse und um diese Achse beliebig drehbar) unvereinbar sind, brachte Kaufler die „geknickte“ Formel II in Vorschlag. Wenn dieses Modell



richtig war, mußte bei geeigneter Substitution des Diphenyls *cis-trans*-Isomerie auftreten, und in der Tat sind in den folgenden Jahren eine ganze Reihe von *cis-trans*-isomeren Derivaten des Diphenyls beschrieben worden²⁾, so daß die Formel II eine Zeitlang wohl begründet erschien. Aber alle diese Arbeiten hielten den kritischen Nachprüfungen nicht stand: Die angeblichen Ringschlüsse fanden eine andere Deutung³⁾, und die vermeintlichen *cis-trans*-Isomeren erwiesen sich als Stellungs-Isomere⁴⁾. Ferner zeigten

¹⁾ A. **351**, 151 [1907]; B. **40**, 3250 [1907]; F. Kaufler und H. Borel, B. **40**, 3253 [1907]. — Beobachtungen gleicher Art sind später noch mitgeteilt von J. C. Cain, A. Coulthard und F. M. G. Micklethwait, Journ. chem. Soc. London **103**, 2074 [1913], **105**, 1437 [1914]; vergl. auch R. Adams, J. E. Bullock und W. C. Wilson, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 521 [1923]; C. L. Butler jr. und R. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2610 [1925].

²⁾ J. C. Cain und Mitarbeiter, Journ. chem. Soc. London **101**, 2298 [1912], **103**, 586 [1913], **103**, 2074 [1913], **105**, 1442 [1914]. — J. Kenner und W. V. Stubbings, Journ. chem. Soc. London **119**, 593 [1921].

³⁾ E. E. Turner, Journ. chem. Soc. London **107**, 1495 [1915]; C. V. Ferriss und E. E. Turner, Journ. chem. Soc. London **117**, 1140 [1920]; H. G. Dennett und E. E. Turner, Journ. chem. Soc. London **1926**, 478; R. J. W. Le Fèvre und E. E. Turner, Journ. chem. Soc. London **1926**, 2476.

⁴⁾ H. G. Dennett und E. E. Turner, Journ. chem. Soc. London **1926**, 476; C. H. Christie, A. Holderness und J. Kenner, Journ. chem. Soc. London **1926**, 671; H. H. Hodgson und F. C. Gorowara, Journ. chem. Soc. London **1926**, 1754; R. J. W. Le Fèvre und E. E. Turner, Journ. chem. Soc. London **1926**, 1759.