

88. Walter Hieber und Fritz Sonneckalb: Reaktionen und Derivate des Eisencarbonyls.

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

(Eingegangen am 30. Januar 1928.)

Den Ausgangspunkt zu der vorliegenden Arbeit bildeten zunächst die in der voranstehenden Abhandlung auseinandergesetzten Gesichtspunkte. Die ausgeprägte Bildungs-Tendenz cyclischer Molekül-Verbindungen hat uns veranlaßt, auch beim Eisenpentacarbonyl, das ursprünglich gänzlich anderen Zwecken diente, zu untersuchen, ob sich das Kohlenoxyd mehr oder weniger weitgehend durch andere Molekül-Komponenten substituieren läßt. In erster Linie kommen hierbei solche Addenden in Betracht, die bei dieser Reaktion zur Bildung eines stabilen Nebenvaleanz-Ringes führen. Wenn auch die Versuche vielfach noch nicht abgeschlossen sind, so glauben wir doch, die bisherigen Resultate mitteilen zu dürfen, zumal da sie bereits einen Einblick in die interessanten Reaktionen des Eisencarbonyls gestatten und zur Isolierung neuartiger reiner Nebenvaleanz-Verbindungen des Eisens („nullwertiges Eisen“) geführt haben.

Während Eisenpentacarbonyl mit Ammoniak nicht reagiert — sogar in flüssigem Ammoniak ist es, wie auch das Nona- und Tetracarbonyl, unlöslich — erfolgt mit stark basischen Aminen, wie z. B. Pyridin¹⁾, glatte Mischung, und unter verhältnismäßig lebhafter Kohlenoxyd-Entbindung und intensiver Rotfärbung tritt auch bei gewöhnlicher Temperatur eine mit der Zeit fortschreitende Reaktion ein, die bis zur völligen Zersetzung des Carbonyls führt. Dieselbe stellt vielleicht bereits eine infolge der größeren „spezifischen Affinität“ des Eisens zum (Pyridin-)Stickstoff verursachte Substitutionsreaktion dar, die den Abbau des Carbonyls, wie er an sich schon leicht stattfindet²⁾, noch beschleunigt.

Beständigere Derivate des Eisenpentacarbonyls erwarteten wir zunächst bei der Reaktion mit Hydrazin, dessen Metallsalz-Verbindungen³⁾ bereits durch wesentlich größere Stabilität ausgezeichnet sind als die entsprechenden Metallsalz-Ammoniakate, obwohl sie nur einen dreigliedrigen Nebenvaleanz-Ring enthalten. Die Einwirkung des wasser-freien Hydrazins auf Eisenpentacarbonyl verläuft in der Tat stürmisch unter Bildung eines tiefroten Sirups; gleichzeitig werden auf 1 Mol. Hydrazin bereits 4 Mol. CO frei, wenn das Carbonyl im Überschuß zugegen ist. Es gelang indessen bisher nicht, aus der Reaktionsmasse eine einheitliche Eisenverbindung⁴⁾ zu isolieren. Bemerkenswert ist jedoch die Säure-Zersetzung der zäh-

¹⁾ H. Freundlich und E. J. Cuy, B. **56**, 2264 [1923]; Freundlich und W. Malchow, Ztschr. anorgan. Chem. **140**, 317 [1924]; Kunz und Kreß, B. **60**, 372 [1927].

²⁾ Durch Einwirkung von Sonnenlicht auf $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und in indifferenten organischen Mitteln entsteht unter langsamer CO-Entwicklung das Eisennonacarbonyl; Lit. s. E. Speyer und H. Wolf, B. **60**, 1424 [1927]. — Aber die Angabe (z. B. Kunz, l. c.), daß Eisenpentacarbonyl durch Wasser oder verdünnte Säuren „zersetzt“ werde, ist in dieser Form zum mindesten irreführend; diese Reagenzien zersetzen bei gewöhnlicher Temperatur nicht, oder jedenfalls nicht in anderer Weise als andere indifferente Mittel.

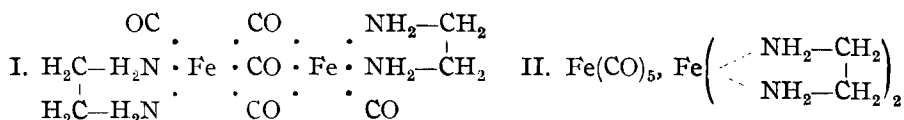
³⁾ Franzen und v. Mayer, B. **39**, 3377 [1906]; Ztschr. anorgan. Chem. **60**, 261 [1908].

⁴⁾ Über die spurenweise Bildung von Semicarbazid s. exper. Teil, S. 562.

flüssigen Masse, bei der unter lebhafter Entwicklung von Kohlenoxyd und reichlich Wasserstoff eine blutrote Lösung entsteht und gleichzeitig Eisen(II)-salz gebildet wird. Dies weist bereits auf die Existenz einer neuen reinen Koordinationsverbindung des Eisens hin, die offenbar neben CO noch Hydrazin enthält.

Wesentlich greifbarere Resultate wurden erst erhalten, als Äthylendiamin mit Eisencarbonyl zur Reaktion gebracht wurde; bei dem hierbei zustandekommenden fünfgliedrigen Nebenvalenz-Ring erreicht die Resultante aus Bildungs-Leichtigkeit und relativer Beständigkeit ein Maximum⁵⁾. Bei Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel und peinlichem Ausschluß von Wasser entstehen ziegelrote monokline Krystalle⁶⁾, die vollkommen luft-beständig sind; gleichzeitig werden — in wesentlich langsamerer Reaktion als beim Hydrazin — auf 2 Mol. Äthylendiamin 5 Mol. CO frei. Die Substanz besitzt die Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{en}_2(\text{CO})_5$ ⁷⁾; sie ist unlöslich in allen gebräuchlichen Mitteln. Ihre große Beständigkeit möchten wir auf die Anwesenheit der 5 Mol. CO zurückführen, ähnlich wie Manchot⁸⁾ die Stabilität der Stickoxyd-Verbindungen an sich labiler Metallsalze der Gegenwart des NO zuschreibt.

Für die Konstitution der Verbindung bieten sich zwei Möglichkeiten:



Es kann ein Derivat des Eisennonacarbonyls vorliegen, in dem je 2 Mol. CO durch 1 Mol. Diamin ersetzt sind (I). Entsprechend dem röntgen-analytischen Ergebnis der Strukturanalyse des Eisennonacarbonyls von R. Brill⁹⁾ handelt es sich um die Verknüpfung zweier Oktaeder mit Eisen als Zentralatom, die eine Fläche (3 K.-St., die mit CO besetzt sind) gemeinsam haben. 2 Mol. CO wären hiernach in ähnlicher Weise 1 Mol. Diamin chemisch äquivalent, wie es Manchot¹⁰⁾ mehrfach für NO und CO gezeigt hat.

Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß lediglich eine Additionsverbindung des Eisenpentacarbonyls mit „Eisen-Diäthylendiamin“ vorliegt (II). Dafür sprechen insbesondere die Reaktionen dieser Substanz, bei denen die eine Molekül-Komponente, das Eisenpentacarbonyl, zum großen Teil glatt regeneriert wird. Von besonderem Interesse ist die große Säure-Empfindlichkeit: bereits verdünnte schwache Säuren zersetzen lebhaft unter Gasentwicklung. Hierbei entsteht neben Eisenpentacarbonyl Eisen(II)-salz, und zwar wird stets genau die Hälfte des Ge-

⁵⁾ Im Sinn der von L. Ruzicka, *Helv. chim. Acta* **9**, 499 [1926], hervorgehobenen Gesichtspunkte.

⁶⁾ Evtl. sogar triklin; also jedenfalls von weit geringerem Symmetriegrad als das hexagonale Eisennonacarbonyl.

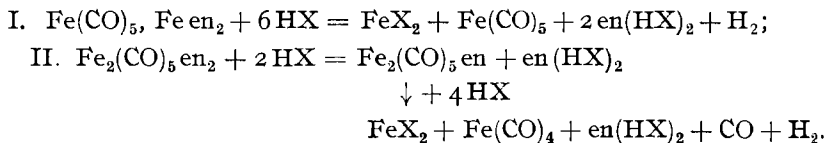
⁷⁾ en = 1 Mol. Äthylendiamin.

⁸⁾ z. B. *B.* **59**, 1056, 1060, 2445 [1926].

⁹⁾ *Ztschr. Krystallogr. Mineral.* **65**, 85 [1927].

¹⁰⁾ *B.* **59**, 1060 [1926], **60**, 2180 [1927]; vergl. hierzu u. S. 561.

samt-Eisens in Ferro-Ion übergeführt. Danach erfolgt die Zersetzung im Sinne folgender Gleichung (I):



Außerdem tritt aber, insbesondere mit verdünnten schwachen Säuren, wie Essigsäure, im Augenblick der Zersetzung Rotfärbung der Lösung auf, die oft schon nach wenigen Minuten in die grüne Farbe des Eisentetracarbonyls umschlägt (Gleichung II). Mit Äther läßt sich die rote Substanz leicht ausziehen. Nur selten gelingt es jedoch, hieraus ein tief braunrotes, krystallines Produkt zu erhalten, das die Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{Fe en}$ bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_4, \text{Fe en}(\text{CO})^{11)}$ besitzt und stets auch noch die Elemente des Wassers enthält. Diese äther-lösliche Substanz ist besonders in feuchtem Zustande unbeständig und leicht oxydierbar. Es liegen offenbar „Bruchstücke“ der ursprünglichen Verbindung $\text{Fe}_2(\text{CO})_5 \text{en}_2$ vor, indem zunächst nur 1 Mol. Diamin durch die Säure in das Diaminsalz verwandelt wird. Dafür spricht die Zersetzung mit konz. starken Säuren, bei der gewöhnlich sofort Eisentetracarbonyl entsteht. Dasselbe tritt aber oft nur in sehr geringer Menge auf neben überwiegend Pentacarbonyl, mitunter jedoch bis zu 60% d. Th.; seine Bildung erfolgt möglicherweise gerade aus dem genannten labilen Zwischenprodukt.

Besonders wichtig ist die Entstehung von Wasserstoff bei der Säure-Zersetzung. Wie auch im einzelnen die Reaktion verläuft, es muß auf alle Fälle die zum gebildeten Eisen(II)-salz äquivalente Menge Wasserstoff frei werden. Es ergab sich jedoch das überraschende Resultat, daß im allgemeinen höchstens $\frac{2}{3}$, meist aber noch viel weniger hiervon entsteht, neben wechselnden, gewöhnlich noch weit geringeren Mengen CO. Dies ließ sich zwar fürs erste leicht dadurch erklären, daß je nach den Bedingungen mehr oder weniger Tetracarbonyl auftritt. Völlig unverständlich blieb dagegen das Fehlen eines großen Teiles des zu erwartenden Wasserstoffs, sofern nicht die Entstehung eines gleichzeitig gebildeten Reduktionsproduktes nachgewiesen werden konnte. Sämtliche in dieser Richtung angestellten Versuche waren ergebnislos, solange sie sich auf die Feststellung von aus CO und naszierendem Wasserstoff etwa gebildeten aliphatischen Verbindungen konzentrierten. Dagegen konnten unter diesen Bedingungen cyclische Kohlenstoffverbindungen vom Typ der insbesondere von Nietzki erforschten hydroxylierten Polychinone (Tetrahydrochinon, Rhodizsäure, Krokonsäure) erwartet werden. Wir sind zu der Ansicht gelangt, daß (farbige) Substanzen dieser Art tatsächlich ganz allgemein aus Metallcarbonylen entstehen, wenn bei deren Zersetzung naszierender Wasserstoff zugegen ist, obwohl es uns noch nicht gelang, dieselben als solche zu isolieren. Über besondere, in dieser Richtung angestellte Versuche berichten wir demnächst.

¹¹⁾ oder auch ein Derivat des $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$, in dem 2 CO durch 1 Diamin ersetzt sind: $\text{Fe}_2(\text{CO})_5 \text{en}$. — Ein Eisenheptacarbonyl ist als solches nicht bekannt.

Die Reaktion des Äthylendiamins mit Eisencarbonyl erinnert in mancher Hinsicht an die von Kunz und Kreß¹²⁾ bei der Einwirkung von Eisencarbonyl auf Indigo gemachten, sehr interessanten Beobachtungen. Die hierbei entstehende Eisenverbindung des Indigos stellt nach der Annahme von Kunz eine reine Koordinationsverbindung vor, in der das Metall lediglich durch 4 Nebenvalenzen an die Imin-Stickstoffatome der beiden Indigo-Moleküle gebunden ist. Abgesehen davon, daß eine solche Betätigung von Nebenvalenzen bei Imin-Stickstoff¹³⁾ an sich schon unwahrscheinlich ist, unterscheidet sich die Eisen-Indigo-Verbindung von Kunz in einer sehr wesentlichen Hinsicht von den von uns beschriebenen diamin-haltigen Koordinationsverbindungen des Eisens: im Gegensatz zu diesen wird durch Säuren, wie wir im Zusammenhang mit unseren Beobachtungen schon vor längerer Zeit feststellten, ohne jegliche Gasentwicklung der Indigo quantitativ und ohne Bildung von Indigweiß zurückgeliefert. Wir sind daher zu der Überzeugung gekommen, daß hier ein Innerkomplexsalz des Eisens mit Indigo vorliegt, in dem an jedem Indigo-Molekül ein Pyrrol-Wasserstoffatom durch Eisen ersetzt ist, ähnlich wie beim α -[α -Pyridyl]-pyrrol von B. Emmert und F. Brandl¹⁴⁾. Das Ausbleiben einer Entwicklung von Wasserstoff bei der Einwirkung des Carbonyls auf den Farbstoff ist vielleicht doch darauf zurückzuführen, daß hierbei ein Teil des angewandten Indigos reduziert wird¹⁵⁾. Wir verzichten auf ein weiteres Eingehen auf die Metall-Indigo-Verbindungen von Kunz, nachdem inzwischen bereits R. Kuhn und H. Machemer¹⁶⁾ eingehend gezeigt haben, daß diesen sämtlichen Indigo-Metallverbindungen tatsächlich eine innerkomplexe Struktur zukommt.

Es entsteht noch die Frage, ob Koordinationsverbindungen des Eisens und anderer Metalle mit Aminen existieren, die infolge weitgehender, letzten Endes völliger Verdrängung des CO neben dem Amin viel weniger oder gar kein Kohlenoxyd mehr enthalten. Derartige bereits wesentlich labilere Substanzen bilden sich auf Grund bisheriger Versuche, wenn z. B. Äthylendiamin direkt, ohne Verwendung eines Lösungsmittels, mit Eisencarbonylen reagiert (S. 564), ähnlich wie bei der beschriebenen Reaktion mit Hydrazin. Im allgemeinen findet aber bei diesen Reaktionen zugleich auch ein Abbau des ursprünglichen Carbonyls statt, ohne daß an Stelle eines jeden Moleküls CO ein Amin-Stickstoff tritt. Die Äquivalenz von Kohlenoxyd und Amin kann daher in diesen Fällen auch nicht direkt aus der Menge CO, die bei der Einwirkung des Amins entweicht, gemessen werden¹⁷⁾. Da an der „nebenvalenz-artigen“ Bindung des stark basischen Amin-Stickstoffs kein Zweifel bestehen kann, so darf jedenfalls in der Existenz und den Eigenschaften der amin-haltigen Eisencarbonyl-Verbindungen eine weitere Stütze für die Anschauung gesehen werden, daß die Metallcarbonyle „reine Koordinationsverbindungen“¹⁸⁾ sind.

Auf elektronen-theoretischer Grundlage kann die folgende, rein formale Beziehung zwischen den flüchtigen Carbonylen der Eisengruppe und dem Edelgas

¹²⁾ Anm. 1), I. c.

¹³⁾ W. Hieber und F. Sonnekalb, A. **456**, 92 [1927]: selbst bei den Phenylhydrazonen betätigt das sekundäre N-atom keine Nebenvalenz.

¹⁴⁾ B. **60**, 2211 [1927].

¹⁵⁾ I.-G. Farbenindustrie A.-G., Deutsch. Reichs-Pat. 441179, Kl. 120, vom 18. I. 1925.

¹⁶⁾ B. **61**, 118 [1928].

¹⁷⁾ vergl. hierzu S. 559 und Anm. 10.

¹⁸⁾ vergl. R. Brill, Ztschr. Krystallogr. Mineral. **65**, 85 [1927]; Manchot, B. **59**, 1063 [1926]. — Insbesondere erscheint auch die Annahme, daß die Carbonyle innere Komplexsalze hypothetischer Pseudosäuren mit verketteten Kohlenstoffatomen seien, gegenstandslos (Reihlen und v. Friedolsheim, A. **457**, 79 [1927]).

Krypton abgeleitet werden¹⁹⁾: Bei den flüchtigen Carbonylen $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ²⁰⁾, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ist die Gesamtzahl der Elektronen, die zum Aufbau eines in sich geschlossenen Systems verfügbar sind, gleich der des Edelgases Krypton ($18 + 8 = 26$ außerhalb der L-Schale), wenn man annimmt, daß von den 10 Valenz-Elektronen im CO je 2 ($= 10 - 8$)²¹⁾ mit in die Außen(M)-Schale der betreffenden Metalle aufgenommen werden. Sie können mit den Elektronen dieser Metalle (für Cr 14, Fe 16, Ni 18 in der M-Schale) zu einem neuen „edelgas-ähnlichen“ Elektronen-System verschmelzen. Das Kobaltpentacarbonyl, das sich dieser Regel scheinbar nicht fügt (insgesamt nur 25 Elektronen), ist tatsächlich nach Molekulargröße ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$), Nichtflüchtigkeit und sonstigen Eigenschaften mit den genannten Carbonylen auch nicht vergleichbar, sondern mit den CO-ärmeren Carbonylen des Eisens.

Jedenfalls darf die Zahl der CO-Moleküle, die sich maximal mit einem Metall verbinden, nicht als rein sterische behandelt werden, sondern sie muß „valenzmäßig“ — wenn auch in anderem Sinn als gewöhnlich — zu deuten sein.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Hydrazin auf Eisenpentacarbonyl.

Versetzt man 2—3 Mol. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (4 g) mit 1 Mol. wasser-freiem Hydrazin (0.3 g), so entsteht fast augenblicklich unter lebhaftem Aufschäumen und erheblicher Wärme-Entwicklung eine blutrote Lösung, die nach dem Erkalten sirup-artige Konsistenz besitzt und auch bei starker Abkühlung nicht kristallisiert. In der blutroten Grundmasse beobachtet man spurenweise farblose, prismatische Krystalle. Sie lassen sich durch Kochen mit Dioxan ausziehen und wurden als Semicarbazid identifiziert. Die Ausbeute an demselben ist bei Verwendung von Hydrazinhydrat, das zwar mit dem Carbonyl weit träger reagiert, wesentlich größer; gleichzeitig tritt intensiver Ammoniak-Geruch auf. Jedenfalls handelt es sich somit bei dieser Reaktion um eine Oxydationswirkung des Wassers²²⁾ auf CO (und das Eisen), während andererseits ein Teil des Hydrazins reduziert wird.

Zersetzt man den Sirup mit Säuren, so entweichen große Mengen Kohlenoxyd und Wasserstoff; ferner entsteht eine rote Lösung, aus der sich die rote Substanz mit Äther leicht ausziehen läßt. Mit konz. Säuren, beim Eindunsten der Äther-Lösung oder bei Verwendung von Trockenmitteln²³⁾ erfolgt jedoch immer spontan Umschlag in die grüne Farbe des Tetracarbonyls, aus neutraler Lösung scheidet sich dabei zugleich Eisen (II)-hydroxyd ab.

Zur quantitativen Bestimmung der CO-Menge, die bei der Reaktion des Hydrazins mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ entweicht, werden die Pyridin-Lösungen der Komponenten in ein mit einem Azotometer verbundenen, zuvor hoch evakuierten Kölbchen durch einen Tropftrichter nacheinander eingelassen. Zur Beendigung der Reaktion wird 15—30 Min. auf 80° erwärmt. Schließlich wird das entwickelte Gas durch Stickstoff oder einfach durch

¹⁹⁾ vergl. hierzu die Vorstellungen über den Bau flüchtiger Hydride, Paneth, B. 58, 1161 [1925]; H. G. Grimm, Handb. d. Physik, herausgeb. von Geiger und Scheel, Bd. XXIV, S. 519 ff.

²⁰⁾ A. Job und A. Cassal, Compt. rend. Acad. Sciences 183, 58, 392 [1926].

²¹⁾ Über spektroskopische Ähnlichkeit des CO mit den Erdalkalien (bes. Mg) s. z. B. R. T. Birge, Nature 117, 300; Phys. Rev. 28, 1157 [1926]. Ferner G. N. Lewis, „Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle“, Samml. „Die Wissenschaft“ 77, 138.

²²⁾ Der eigenartige Reaktionsmechanismus soll noch näher aufgeklärt werden. — Vergl. auch Anm. 15, l. c. (Beispiel 2).

²³⁾ vergl. hierzu die Beobachtung von H. Freundlich und Malchow, l. c. (Anm. 1).

Einlassen von Wasser vollkommen in das Azotometer übergeführt. Die erreichte Genauigkeit ist zur Beurteilung der entwickelten CO-Menge völlig ausreichend (1 Mol = 8.4 ccm bei den unten angewandten Mengen). Zur Auswertung der Beobachtungen muß die CO-Entbindung, die unter den entsprechenden Bedingungen mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ allein schon erfolgt, berücksichtigt werden. Wir fanden sie — entsprechend den früheren Beobachtungen von Kunz — zu 3 ccm/30 Min.

Mit Ausnahme des ersten Versuches kamen bei den in der folgenden Tabelle angeführten Messungen je 0.012 g Hydrazin, gelöst in 2—3 ccm Pyridin, zur Reaktion. Die CO-Menge wurde jeweils durch Absorption in ammoniakalischer CuCl -Lösung bestimmt.

Fe(CO) ₅ in g	Mol. Fe(CO) ₅ auf 1 Mol. N ₂ H ₄	CO-Menge in ccm		Mol. CO
		beobachtet	reduz. ²⁴⁾ (0°, 760 mm)	
0.0735 auf 0.024 g N ₂ H ₄	0.5	12.8 (30 Min.)	11.8	1.39
0.0735	1	13.2 (15 „)	12.2	1.45
0.147	} auf 0.012 g N ₂ H ₄	2	19.6 (15 „)	2.11
0.220		3	37.8 (15 „)	4.09
0.294		4	37.3 (15 „)	4.03
1		> 12	45.8 (25 „)	34.9

Auf 1 Mol. Hydrazin werden also 4 Mol. CO verdrängt, sobald 3 oder mehr Mol. Carbonyl zugegen sind. — Die Beobachtung, daß völlige Umsetzung nur bei Anwesenheit eines relativ großen Überschusses an Carbonyl erfolgt, gilt ganz allgemein bei diesen Reaktionen.

Äthylendiamin und Eisenpentacarbonyl.

Die Darstellung der Verbindung $\text{Fe}_2\text{en}_2(\text{CO})_5$ gelingt nur bei sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit. Sowohl das Pyridin wie auch das Äthylendiamin²⁵⁾ müssen völlig wasser-frei sein. Eine Lösung von 0.7 g Diamin in 10 ccm Pyridin wird mit 4 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ versetzt. Man erwärmt im Wasserbade 4—5 Stdn. auf 80°. Nach Verlauf von ca. 1 Stde. setzt die Gasentwicklung der inzwischen roten Lösung ein, die erst gegen das Ende der Reaktion nachläßt. Nach dem Erkalten wird die in reichlicher Menge ausgeschiedene Substanz durch den seitlichen Ansatz des Reaktionsgefäßes direkt durch ein Glasfilter filtriert und mit Pyridin und absol. Äther gewaschen. Zur endgültigen Reinigung wird nochmals besonders mit Äther verrieben und abgesaugt. Ausbeute 1.3 g (60% d. Th., auf Diamin berechn.). Mehrere Millimeter lange, ziegelrote, monokline (oder trikline) Prismen mit starkem Oberflächenglanz, die sich in organischen Mitteln, auch in Pyridin, nicht lösen und recht beständig sind.

0.1445 g Sbst.: 0.0621 g Fe_2O_3 . — 8.958 mg Sbst.: 1.17 ccm N (24°, 750 mm). — 4.878 mg Sbst.: 5.21 mg CO_2 , 1.96 mg H_2O .

$\text{Fe}_2(\text{CO})_5, 2 \text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$. Ber. Fe 30.04, C 29.11, H 4.31, N 15.05.

Gef. „ 30.06, „ 29.16, „ 4.50, „ 14.81.

²⁴⁾ d. h. nach Abzug der CO-Menge, die durch die Carbonyl-Zersetzung an sich schon frei wird, Kunz und Kreyß, l. c.

²⁵⁾ Das Äthylendiamin „Kahlbaum“ genügt dieser Bedingung. Bei Verwendung von Äthylendiamin-Hydrat entsteht u. a. die *N*-[β-Amino-äthyl]-carbamidsäure, vergl. hierzu Anm. 22.

Es wurde noch besonders gasanalytisch die Menge des entbundenen CO bestimmt, indem ähnlich wie beim Hydrazin angegeben verfahren wurde.

0.0328 g Diamin in 3 ccm Pyridin entwickeln nach 4 Stdn. bei 80° mit 0.3 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 57.8 ccm CO. Dies entspricht, nach Abzug der CO-Menge, die das Carbonyl unter gleichen Bedingungen für sich schon entwickelt (3 ccm in 30 Min.), 33.8 ccm CO (18°, 760 mm), somit 5.17 Mol. CO auf 2 Mol. Diamin (1 Mol. CO = 6.12 ccm).

Das nach der Darstellung der Verbindung vorhandene Pyridin ist tiefrot gefärbt und enthält zweifellos diamin- oder pyridin-haltige Produkte, in denen das CO weitgehend durch diese Komponenten ersetzt ist. Dies erklärt auch die relativ geringe Ausbeute an der schwerlöslichen Äthylendiamin-Verbindung.

Solche Substanzen mit relativ mehr Diamin konnten bisher noch nicht in einheitlicher Form isoliert werden. Arbeitet man ohne Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel, so bildet sich ein Sirup. Bei nachträglichem Behandeln mit Pyridin und Erwärmen setzt erneut Gasentwicklung ein, und es hinterbleibt ein tiefbraunes Pulver, das mit Äther gewaschen wird. Es enthält 32.37% Fe (ber. für $\text{Fe}(\text{CO})_2$ en 32.48% Fe).

Produkte, die sich unter reichlicher CO-Entbindung bei der Einwirkung von Aminen auf Eisencarbonyl gebildet haben, sind nach den bisherigen Befunden luft- und feuchtigkeits-empfindlich. So brennt der bei Einwirkung von Hydrazin auf Eisencarbonyl erhaltene, tiefrote Sirup mitunter schließlich unter Aufglühen ab, wenn er an der Luft auf einem Tonteller oder rascher durch gelindes Erwärmen eingetrocknet ist. Besonders auch bei Gegenwart von relativ wenig Carbonyl bei den beschriebenen Versuchen entstehen in Pyridin-Lösung Produkte, die nach Entfernung des Pyridins an der Luft verglimmen. Sie enthalten vermutlich auch noch Pyridin in koordinativer Bindung mit dem Eisen²⁶⁾.

Reaktionen des Eisen-diäthylendiamin-Eisenpentacarbonyls.

Die Substanz wird durch verd. Laugen und Wasser, insbesondere beim Erwärmen zersetzt. Es entsteht eine braunrote, trübe Lösung, aus der sich zugleich ein weißlich-bräunlicher, krystalliner Niederschlag abscheidet. Die Zersetzung gleicht der von Freundlich und Malchow²⁷⁾ beschriebenen Einwirkung von Natriumalkoholat auf Eisencarbonyl.

Die große Säure-Empfindlichkeit der Verbindung wurde bereits im allgemeinen Teil erwähnt. Aus der bei Zersetzung mit verd. Säuren und Ausschütteln mit Äther erhaltenen, tiefroten, klaren Lösung gelang es in wenigen Fällen, besonders bei Ausschluß des Luft-Sauerstoffs, durch Abdunsten jeweils kleiner Mengen Äther Spuren einer tief braunroten, krystallinen Substanz zu isolieren, deren Analyse zu der Zusammensetzung $\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ en, $3\text{H}_2\text{O}$ führt.

0.1391 g Sbst.: 0.0607 g Fe_2O_3 . — 5.297 mg Sbst.: 4.45 mg CO_2 , 2.01 mg H_2O . — 3.125 mg Sbst.: 0.218 ccm N (18°, 751 mm).

$\text{Fe}_2(\text{CO})_5$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2$, $3\text{H}_2\text{O}$. Ber. Fe 30.53, C 22.97, H 3.86, N 7.66.
Gef. „ 30.52, „ 22.91, „ 4.25, „ 8.06.

Die etwas zu hohen Werte für Wasserstoff und Stickstoff sind möglicherweise durch einen sehr geringen Mehrgehalt an Äthylendiamin verursacht (der Kohlenstoffwert würde dadurch am wenigsten beeinflußt).

²⁶⁾ Es ist uns inzwischen gelungen, gut krystallisierte Pyridin-Derivate des Eisenpentacarbonyls zu isolieren, die sehr luft-empfindlich sind.

²⁷⁾ l. c., Anm. 1).

Nach dem Verschwinden der roten Farbe tritt stets Eisentetracarbonyl auf, jedoch in wechselnden Mengen, oft auch nur spurenweise. Es ergaben z. B. 0.2614 g Sbst. beim Versetzen mit verd. Schwefelsäure 0.0638 g $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (nach Eindunsten aus chloroformischer Lösung) = 54 % d. Th. Daneben scheidet sich stets — meist in wesentlich größerer Menge — Eisenpentacarbonyl ab, das vom Eisentetracarbonyl durch Verkochen bequem entfernt werden kann.

Die saure Lösung enthält Ferrosalz, und zwar wird stets genau die Hälfte des Gesamteisens in $\text{Fe}(\text{II})$ -Ion übergeführt:

37.1 mg Sbst.: 1.0 ccm n_{10} - MnO_4K . — 0.1111 g Sbst.: 2.98 ccm n_{10} - MnO_4K .
 $\text{Fe}_2\text{en}_2(\text{CO})_6$. Ber. Fe 30.04. Gef. Fe 15.05, 14.97.

Es wurden ferner gasanalytisch die Mengen CO und H_2 bestimmt, die bei der Säure-Zersetzung (mit 10-proz. Schwefelsäure) entstehen. Zunächst wird das CO durch ammoniakalische Kupferchlorür-Lösung absorbiert, sodann muß das immer in merklicher Menge vorhandene $\text{Fe}(\text{CO})_5$ durch Absorption in rauchender Schwefelsäure und darnach in Kalilauge entfernt werden. Schließlich bestimmt man den Wasserstoff-Gehalt in der Explosions-Pipette.

0.3530 g Sbst.: 6.4 ccm CO , 14.1 ccm H_2 (ber. 21.3 ccm H_2). — 0.2742 g Sbst.: 1.4 ccm CO , 9.9 ccm H_2 (ber. 16.5 ccm H_2).

Mitunter konnte sogar mit Kalilauge bei der Explosion offenbar gebildetes Kohlendioxyd in sehr geringer Menge nachgewiesen werden (z. B. 1.0 ccm CO_2 bei den angeführten Fällen).

Bei anderen Versuchen, besonders beim Zersetzen mit konz. Schwefelsäure oder Eisessig, wurde gewöhnlich viel weniger Wasserstoff gefunden neben wechselnden, oft relativ großen Mengen CO . Letztere werden unter Umständen durch gleichzeitig stattfindende Zersetzung des entstehenden $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gebildet.

Es gelang nicht, bei der Zersetzung etwa entstehenden Formaldehyd nachzuweisen; ebenso verliefen andere Versuche zum Nachweis aliphatischer Reduktionsprodukte des Kohlenoxyds stets negativ. Erst weitere Versuche, über die in anderem Zusammenhang zu berichten sein wird, ergaben die Bildung farbiger Substanzen vom Typ der hydroxylierten Polychinone, sofern bei gleichzeitiger Zersetzung des Eisencarbonyls Wasserstoff entsteht.

Einwirkung von Eisencarbonyl auf Indigo.

Nach dem von Kunz und Kress angegebenen Verfahren wurde durch Einwirkung von Indigo auf Eisencarbonyl in sorgfältig getrocknetem Pyridin die Eisen-Indigo-Verbindung dargestellt. Die Reaktion verläuft wesentlich leichter, wenn das Carbonyl in noch größerem Überschuß (4 g Carbonyl auf 3 g Indigo) zugegen ist. Die Zersetzung durch verd. Säuren wurde in der Schlenkschen Apparatur unter peinlichem Sauerstoff-Ausschluß vorgenommen. Dabei wird ohne jegliche Gasentwicklung der Indigo völlig regeneriert; das Filtrat enthält das gesamte Eisen als $\text{Fe}(\text{II})$ -Ion, die Bildung einer Küpe wird dagegen nicht beobachtet. Die ganz analoge Säure-Zersetzung des Kupfer-Indigos wurde von Kuhn und Machemer¹⁶⁾ festgestellt.

Für die freundliche Überlassung des Eisencarbonyls sprechen wir der I.-G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Werk Ludwigshafen, unseren verbindlichsten Dank aus.