

6. Der Einfluß des Grenzenabstandes ( $x_2 - x_1$ ).

Tab. 9 enthält das Resultat einer solchen Prüfung bei Mischung VII (Tab. 3) ( $k_1/k_2 = 14.9$ ), Tab. 10 bei den Mischungen der Tab. 7 und 8 ( $k_1/k_2 = 2.7$ ).

Tabelle 9. ( $A = 0.00723$ )

	$x_2 - x_1$	0.00117	0.00240	0.00525
$t = 10$	$A_{II t}$	0.00722	0.00727	0.00731
	$A_{II x}$	0.00723	0.00714	0.00688

Tabelle 10a. ( $A = 0.01074$ )

	$x_2 - x_1$	0.00088	0.00178	0.00363	0.00578
$t = 6$	$A_{II t}$	0.01065	0.01071	0.01073	0.01091
	$A_{II x}$	0.01065	0.01070	0.01070	0.01078

Tabelle 10b. ( $A = 0.00573$ )

	$x_2 - x_1$	0.00111	0.00225	0.00476
$t = 10$	$A_{II t}$	0.00538	0.00542	0.00550
	$A_{II x}$	0.00532	0.00537	0.00529

Aus diesen Tabellen geht hervor: Beide Methoden geben bei einem Grenzenabstand von etwa 10% der totalen Umsetzung identische A-Werte. Bei größerem Abstände bleibt bis zu etwa 20%  $A_{II x}$  praktisch unverändert,  $A_{II t}$  steigt ein wenig.

Lund, Chem. Laborat. d. Universität (organ. Abteil.), Juni 1928.

### 264. Walter Hieber und Georg Bader: Reaktionen und Derivate des Eisencarbonyls, II.: Neuartige Kohlenoxyd-Verbindungen von Eisenhalogeniden.

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

(Eingegangen am 23. Juli 1928.)

In einer vor einiger Zeit erschienenen Untersuchung<sup>1)</sup> konnte gezeigt werden, daß bei der Reaktion von Eisenpentacarbonyl mit organischen Aminen, z. B. mit Äthylendiamin, Derivate des Eisencarbonyls entstehen, in denen das CO — in den untersuchten Fällen teilweise — durch das Amin, und zwar Äthylendiamin, ersetzt ist. Während wir uns einerseits mit der Frage der Existenz solcher reiner „Koordinationsverbindungen“, ihrer Zugänglichkeit und insbesondere ihren recht auffallenden Eigenschaften näher befassen<sup>2)</sup>, haben wir gleichzeitig die Reaktion des Eisenpentacarbonyls mit Halogenen untersucht, mit dem Ergebnis, daß hierbei Substanzen entstehen, die (wenigstens formal) als „Derivate des Eisenpentacarbonyls“, in denen 1 Mol. CO durch 1 Mol. Halogen vertreten ist, d. h. als Tetracarbonyl-Eisen(II)-halogenide, betrachtet werden können:  $Fe(CO)_4X_2$ ,  $X = Cl, Br, J$ .

<sup>1)</sup> B. 61, 558 [1928].

<sup>2)</sup> Weitere Mitteilungen hierüber sollen demnächst folgen.

Obwohl in der Literatur<sup>3)</sup> mehrfach Beobachtungen über Reaktionen des Eisencarbonyls mit Halogenen erwähnt sind, ist von der Existenz kohlenoxyd-haltiger Eisenhalogenide bisher nichts bekannt<sup>4)</sup>, und die auftretenden Erscheinungen werden lediglich qualitativ im Sinne einer unter völliger Entbindung von Kohlenoxyd erfolgenden Bildung von Eisen(II)-halogeniden gedeutet. Dies ist auffallend; denn die Verbindungen  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2$  entstehen bei einigermaßen beobachtetem Ausschluß der Feuchtigkeit stets leicht, selbst wenn das Halogen — gelöst in indifferenten Mitteln — in großem Überschuß zugegen ist. Gleichzeitig wird nur ein Molekül CO frei.

Die Bestimmungen der Gefrierpunkts-Erniedrigung der Lösungen des Bromids und Jodids in indifferenten Mitteln ergeben stets das normale Molekulargewicht. Dies läßt auf direkte Bindung des Halogens mit dem Eisen schließen, wofür übrigens bereits auch die Farbe der Substanzen spricht, die sich in der Reihe Chlorid  $\rightarrow$  Bromid  $\rightarrow$  Jodid von gelb bis dunkel-braunrot vertieft.

In derselben Reihenfolge nimmt auch die Stabilität der Verbindungen zu: das Chlorid ist labil und gibt bereits bei gewöhnlicher Temperatur merklich CO ab, bei tiefen Temperaturen ist es beständiger; das Bromid und Jodid sind dagegen auch unter gewöhnlichen Bedingungen durchaus haltbar. Besonders auffallend ist der Einfluß des Lichtes, das in allen Fällen lebhaft zersetzt<sup>5)</sup>. Unter vergleichbaren Bedingungen ist der Zerfall beim Chlorid am raschesten und in kurzer Zeit völlig beendet; das Jodid besitzt noch wesentlich geringere Zersetzungs-Geschwindigkeit als das Bromid. Endprodukte des Zerfalls sind die betr. Eisen(II)-halogenide, die so leicht und in großer Reinheit zu erhalten sind.

Die Abnahme der Stabilität in der Reihe  $\text{J} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{Cl}$  ist auffallend, bei Komplexen mit direkter Bindung des Halogens an Metall steigt bekanntlich die Haftfestigkeit der Neutralteile in derselben Richtung<sup>6)</sup>. Indessen handelt es sich hier um metastabile Substanzen; es gelingt unter normalen Bedingungen umgekehrt nicht, derartige Verbindungen aus den Komponenten ( $\text{Fe}(\text{II})$ -halogenid + CO) zu erhalten. Jedenfalls besteht so ein prinzipieller Unterschied zwischen diesen sehr CO-reichen Verbindungen und den zahlreichen, namentlich von Manchot untersuchten Metallsalz-Verbindungen des Kohlenoxyds<sup>7)</sup>.

Bemerkenswert ist ferner die Empfindlichkeit der Tetracarbonyl-Ferrohalogenide gegenüber bestimmten, hauptsächlich N- und O-haltigen Agenzien. Besondere Beachtung verdient das Verhalten gegen Wasser, das unter rascher CO-Entwicklung und Bildung einer Ferro-

<sup>3)</sup> z. B. H. Freundlich und Cuy, B. **56**, 2264 [1923]; Dewar und Jones, *Proceed. chem. Soc. London* **76**, A. 558 [1905], **79**, 66 [1907].

<sup>4)</sup> Nach Abschluß des präparativen Teils dieser Arbeit wurde uns bekannt, daß die nämliche Brom- und Jodverbindung neuerdings auch von Zell im Forschungslaboratorium des Werkes Oppau der I.-G. Farbenindustrie, Werk Oppau, dargestellt wurde; vergl. *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 588, 829 [1928].

<sup>5)</sup> Wie überhaupt alle CO-haltigen Fe-Verbindungen; vergl. O. Warburg, *Biochem. Ztschr.* **177**, 471 [1926].

<sup>6)</sup> So besonders bei Ammoniakaten, „Molekül-Ammoniakate“ nach W. Biltz, *Ztschr. anorgan. Chem.* **130**, 110 [1923].

<sup>7)</sup> Auch das  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  stellt vermutlich eine metastabile Verbindung dar; vergl. A. Job und A. Cassal, *Compt. rend. Acad. Sciences* **183**, 58, 392 [1926].

salz-Lösung zersetzt. Ähnlich wirken, wenngleich in verschiedener Weise, Ammoniak, Amine, Alkohole, organische Carbonylverbindungen wie Ester, Ketone, Aldehyde. Häufig verhalten sich Mittel, die die Bromverbindung lebhaft zersetzen, gegenüber der Jodverbindung völlig indifferent.

Von Interesse ist schließlich die Reaktion mit Pyridin, da sich hierbei am deutlichsten die Stabilitäts-Unterschiede zwischen der Brom- und Jodverbindung zeigen. Die erstere verliert bereits bei Einwirkung von nur 2 Mol. Pyridin sämtliches CO; bei der Jodverbindung läßt sich, solange nicht mehr als 3 Mol. Pyridin zugegen sind, leicht das tiefgrüne Dicarboxyl-dipyridin-ferrojodid,  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Pyr}_2\text{J}_2$ , isolieren. Dieses gibt seinerseits bereits im zerstreuten Tageslicht unter Bildung des dunkelbraunen Monocarbonyl-dipyridin-eisensjodids,  $\text{FeCO}\text{Pyr}_2\text{J}_2$ , 1 Mol. CO ab.

Die Existenz und Bildungsweise der Tetracarbonyl-Eisenhalogenide berechtigt unseres Erachtens nicht zu dem Schluß, daß bereits im Eisenpentacarbonyl 1 CO andersartig gebunden sei, z. B. nach  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{CO}^8$ ; denn Substitutions-Reaktionen und Existenz von Derivaten mit gänzlich anderen Stabilitäts-Verhältnissen erlauben keine Aussage über Bindungs- und Konstitutions-Verhältnisse der Stammverbindung. Jedenfalls sind im Eisenpentacarbonyl selbst — wie auch im  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  — die sämtlichen CO-Moleküle einander gleichwertig und als solche direkt mit dem Eisen verbunden; die 5-Zahl ist irgendwie „valenzmäßig“ begründet<sup>9</sup>).

Eine genauere Untersuchung, insbesondere der Stabilitäts-Verhältnisse und der Lichtreaktion, der hier beschriebenen Tetracarbonyl-Eisenhalogenide ist beabsichtigt.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung und Eigenschaften der Tetracarbonyl-Eisenhalogenide.

Die Verbindungen entstehen am einfachsten, indem man in gewissen organischen Mitteln die Komponenten aufeinander einwirken läßt. Zur Darstellung der Jodverbindung arbeitet man in Äther unter Verwendung eines geringen Überschusses von Eisenpentacarbonyl. Beim Eindunsten scheidet sich die Verbindung in mm-großen Krystallen aus.

Über die Krystallform machte uns Hr. cand. rer. nat. W. Noll folgende Angaben: Tafelförmige, vermutlich monokline Blättchen mit sehr kleinem Achsenwinkel und optisch positivem Charakter; Pleochroismus (auf der Basis): parallel  $\alpha$  hellrot, parallel  $\beta$  dunkelbraunrot.

0.2912 g Sbst.: 0.0552 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.1890 g Sbst.: 0.2100 g AgJ.

$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ . Ber. Fe 13.27, J 60.15. Gef. Fe 13.25, J 60.07.

Molekulargewichts-Bestimmung in Nitro-benzol, das nach Hansen<sup>10</sup>) vorbereitet wurde (K = 8.1): 0.1242 g Sbst. in 24.06 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ :  $\Delta = 0.095^\circ$ . Ber. Mol.-Gew. 421.68. Gef. Mol.-Gew. 430.40.

Es wurde noch gasanalytisch die Menge des bei der Reaktion entbundenen CO gemessen, indem ähnlich wie früher<sup>11</sup>) beschrieben verfahren wurde: 0.5000 g  $\text{Fe}(\text{CO})_5$

<sup>8</sup>) vergl. H. Freundlich und W. Malchow, Ztschr. anorgan. Chem. **141**, 323 [1924].

<sup>9</sup>) Die früher, l. c. (Anm. 1), in diesem Sinne angeführte Anschauung ließe sich auch auf die Verbindungen  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2$  sinngemäß übertragen, wenn man für jedes der beiden Halogenatome „homöopolare Bindung“ mit dem Fe-Atom, d. h. nach Lewis ein gemeinsames Elektronenpaar, annimmt.

<sup>10</sup>) Ztschr. physikal. Chem. **48**, 593 [1904].

<sup>11</sup>) B. **61**, 562 [1928]; jedoch ohne Evakuieren des Reaktionsgefäßes.

entwickeln bei der Einwirkung von 2 oder mehr Atomen Jod (in Benzol-Lösung) 56.1 ccm CO (reduz.). Ber. für 1 Mol. CO 56.8 ccm.

Die Bromverbindung wird am bequemsten dargestellt, indem man die Komponenten in Petroläther-Lösung unter Kühlung und Wasser-Ausschluß langsam zusammengibt. Die Substanz fällt sofort als rotbraunes Pulver aus.

0.1754 g Sbst.: 0.0430 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.2682 g Sbst.: 0.3069 g AgBr.

$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ . Ber. Fe 17.04, Br 48.78. Gef. Fe 17.14, Br 48.70.

Molekulargewichts-Bestimmungen (ber. Mol.-Gew. 327.68):

0.1581 g Sbst. in 43.62 g Äthylbromid ( $K = 12.5$ ):  $\Delta = 0.136^\circ$ , gef. Mol.-Gew. 330.7. — 0.2745 g Sbst. in 24.06 g Nitro-benzol ( $K = 8.1$ ):  $\Delta = 0.272^\circ$ , gef. Mol.-Gew. 339.7. — 0.6442 g Sbst. in 21.0 g Eisessig ( $K = 3.9$ ):  $\Delta = 0.370^\circ$ , gef. Mol.-Gew. 323.3.

Es wurde besonders festgestellt, daß selbst bei Einwirkung der 10-fach molekularen Menge Brom auf 1 Mol.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in  $\text{CCl}_4$  Lösung nur 1 Mol. CO frei wird; z. B. 0.5000 g  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  entwickeln 56.7 ccm CO (reduz.); ber. für 1 Mol.: 57.14 ccm.

Das Tetracarbonyl-Eisenchlorid gewinnt man in reiner Form nur bei  $-20^\circ$ , z. B. durch langsames Einleiten von Chlor in die Petroläther Lösung von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Geringe Zersetzung des Petroläthers beeinträchtigt nicht die Reinheit des Präparates. Gelbes Pulver, das bei gewöhnlicher Temperatur bereits reichlich CO entwickelt und dabei einen grauen Farbton annimmt; völlige CO-Abgabe erfolgt jedoch im zerstreuten Tageslicht erst nach mehreren Tagen.

0.1688 g Sbst.: 0.0572 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.3747 g Sbst.: 31.51 ccm  $n_{10}^\circ\text{-AgNO}_3$ .

$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ . Ber. Fe 23.53, Cl 29.80. Gef. Fe 23.70, Cl 30.06.

#### Chemisches Verhalten der Tetracarbonyl-Eisenhalogenide.

Mit Wasser entsteht beim Chlorid und Bromid fast momentan, beim Jodid erst beim Erwärmen unter vollständiger CO-Abgabe die betr. Ferrosalz-Lösung, z. B. 0.1000 g  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ : 27.5 ccm CO (red.), für 1 Mol. ber. 6.83 ccm.

Ebenso lassen sich beim Überleiten von Ammoniak und Auffangen des entwickelten Gases über verd. Schwefelsäure quantitativ 4 Mol. CO nachweisen. Gleichzeitig bilden sich hierbei die betr. Hexammin-Eisen(II)-halogenide.

Das Verhalten gegen organische Mittel wurde bereits erwähnt. Viele Ketone, z. B. Aceton, die das Chlorid und Bromid leicht zersetzen, sind zur bequemen Umkrystallisation des Jodids geeignet. Eisessig ist auch dem Bromid gegenüber auffallend indifferent, während Essigester oder Essigsäure-anhydrid dasselbe zersetzen.

Läßt man auf 1 Mol.  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$  2 Mol. Pyridin einwirken, so tritt momentan Grünfärbung auf, und es entwickeln sich rasch 4 Mol. CO; dasselbe findet noch weit heftiger und ohne sichtbare Grünfärbung beim Chlorid statt. Die blaßgelben Reaktionsprodukte erweisen sich als Dibromo- bzw. Dichloro-dipyridin-eisen,  $\text{FeX}_2\text{Pyr}_2$ .

Die Jodverbindung gibt, wenn 2 Mol. Pyridin auf 1 Mol. Verbindung einwirken, unter Entbindung von genau 2 Mol. CO das tiefgrüne, in gebüschteln Nadeln oder Prismen krystallisierende Dicarbonyl-dipyridin-ferrojodid. Dieselbe Verbindung entsteht übrigens auch noch — neben Tetrapyridin-ferrojodid — bei Anwesenheit von 3 Mol. Pyridin.

0.2670 g  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2 + 2$  Mol. Pyridin (0.100 g in ca. 3 ccm Äther): 28.0 ccm CO (reduz.); ber. 1 Mol. CO : 14.5 ccm. — 0.2136 g Sbst.: 0.0328 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.4164 g Sbst.: 15.9 ccm  $n/10^\circ\text{-AgNO}_3$ .

$\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Pyr}_2\text{J}_2$ . Ber. Fe 10.65, J 48.45. Gef. Fe 10.74, J 48.52.

Beim Versetzen mit Pyridin gibt diese Substanz sämtliches CO ab: 0.3246 g Sbst.: 28,0 ccm CO (reduz.) (ber. 1 Mol. CO : 13.9 ccm). Freiwillig dagegen wird nach einiger Zeit oder auch beim Belichten nur 1 Mol. CO entwickelt unter Bildung des dunkel-rotbraunen Monocarbonyldipyridin-eisenjodids:

0.1750 g  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Pyr}_2\text{J}_2$ : 7.62 ccm CO; ber. 1 Mol. CO : 7.51 ccm. — 0.2542 g Sbst.: 0.0408 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

$\text{Fe}(\text{CO})\text{Pyr}_2\text{J}_2$ . Ber. Fe 11.26. Gef. Fe 11.24.

Das letzte Molekül CO gibt diese Substanz erst beim Belichten der ätherischen Suspension ab, und es bleibt  $\text{FePyr}_2\text{J}_2$  zurück.

Bei Einwirkung von 4 Mol. Pyridin auf  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$  werden zu nächst sofort 2 Mol. CO frei (Grünfärbung!). Die weitere, schließlich vollständige CO-Entbindung erfolgt wesentlich langsamer, so daß aus diesem sprungweisen Verlauf der CO-Abgabe bereits auf die Existenz des Zwischenproduktes mit 2 Mol. CO geschlossen werden kann. Als Endprodukt entsteht hier, wie beim Chlorid und Bromid, das Tetrapyridin-ferrohalogenid.

Bei Anwendung von 6 und mehr Molekülen Pyridin erhält man schließlich aus der Jodverbindung das blaßgelbe Hexapyridin-ferrojodid, während sich Eisen(II)-chlorid und -bromid höchstens mit 4 Mol. Pyridin verbinden. Die Farbe der Tetra-Verbindungen, die sich (vom Chlorid zum Jodid) von kanariengelb bis braun vertieft, läßt auf direkte Bindung des Halogens mit dem Eisen schließen, während das fast farblose Hexapyridin-ferrojodid eine Einlagerungsverbindung mit ionogen gebundenem Jod ist,  $[\text{FePyr}_6]\text{J}_2$ .

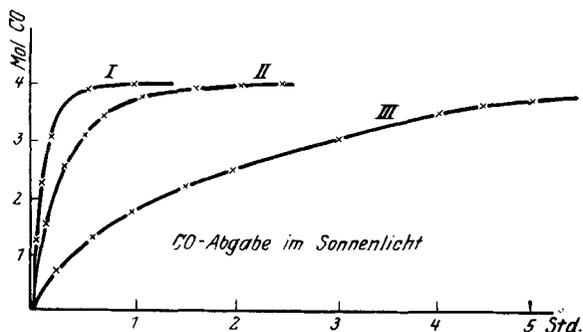
### Belichtungsversuche.

Die Zersetzung der Nitro-benzol-Lösungen von äquimol. Mengen der Substanzen (je  $\frac{1}{2000}$  g-Mol. in 5.0 ccm Nitro-benzol) in der Juli-Sonne erfolgt am raschesten beim Chlorid (s. Fig. auf S. 1722, Kurve I), am langsamsten beim Jodid (Kurve III).

CO-Abgabe in ccm (1 Mol. CO = 11.2 ccm):

$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ (Kurve I) . . .	Min.:	1	5	10	30	
	ccm CO (reduz.):	9.95	25.4	34.3	44.3	
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ (Kurve II) . .	Min.:	5	10	20	30	45
	ccm CO:	8.0	15.6	26.8	34.0	39.2
	Min.:	90	120	180		
	ccm CO:	43.0	44.3	44.3		
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ (Kurve III) . .	Min.:	15	30	60	90	120
	ccm CO:	8.9	13.8	19.5	24.4	28.0
	Min.:	240	270	330	390	450
	ccm CO:	38.9	40.6	43.2	44.1	44.3

Ebenso werden die Lösungen in Eisessig und anderen indifferenten Mitteln im Sonnenlicht rasch zersetzt. Durch Belichten der ätherischen Lösungen bzw. Suspensionen der Tetracarbonyl-Eisenhalogenide lassen



sich leicht die wasser- und CO-freien Eisen(II)-halogenide isolieren. Die letzten Reste Äther werden im Vakuum oder durch gelindes Erwärmen verflüchtigt.

Für die freundliche Überlassung einer größeren Menge Eisencarbonyl sprechen wir der I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Werk Ludwigshafen und Oppau, unseren verbindlichsten Dank aus, ebenso der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg für die zur Durchführung unserer Arbeiten bewilligten Mittel und Apparate.

### 265. Wallace R. Brode:<sup>1)</sup>

#### Beziehungen zwischen Absorptionsspektrum und chemischer Konstitution von Azofarbstoffen, II.: Einfluß der Stellungs-Isomerie auf das Absorptionsspektrum von Nitro-Derivaten des Benzolazo-phenols, Benzolazo-*o*-kresols und Benzolazo-*m*-kresols.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 25. Mai 1928.)

In einer früheren Veröffentlichung dieser Reihe<sup>1)</sup> wurde der Einfluß der Stellungs-Isomerie auf das Absorptionsspektrum von Methyl-Derivaten des Benzolazo-phenols untersucht, unter Berücksichtigung aller möglichen isomeren Mono- und Dimethyl-Derivate, in denen jedoch immer nur ein Methyl in einem Benzolring vorhanden war. Die Ergebnisse lehrten, daß die Absorptionsbanden der alkoholischen und der salzsauren Lösungen dieser Farbstoffe in der Form nahezu identisch sind. Eine Vergrößerung des Molekulargewichts hatte eine Abnahme der Frequenz der Banden zur Folge. Im Vergleich mit der unsubstituierten Verbindung bewirkte Substitution in *p*-Stellung eine Zunahme der Intensität der Hauptabsorptionsbande, Substitution in *o*-Stellung dagegen eine Abnahme des Absorptions-

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc., im Druck [1928].