

**141. W. Hieber, F. Sonnekalb und E. Becker:
Derivate des Eisencarbonyls (V. Mitteil.)¹⁾.**

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

(Eingegangen am 10. März 1930.)

Die Anwendung des Prinzips der Stabilisierung chemischer Verbindungen durch Komplexbildung mit Aminen, wie Pyridin oder Äthylendiamin, als Molekül-Komponenten auf die Metallcarbonyle hatte bereits früher die prinzipielle Möglichkeit ergeben, daß das Kohlenoxyd im Eisenpentacarbonyl durch andere Moleküle, wie die genannten Amine, substituierbar ist. Es gelang so, neuartige Derivate von Metallcarbonylen, insbesondere das Dieisen-diäthylendiamin-pentacarbonyl²⁾, $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{en}_2$, zu erhalten, deren chemisches Verhalten infolge der besonderen Bindung des Metallatoms ausschließlich an neutrale Moleküle in verschiedener Hinsicht Beachtung verdient. Die lebhafteste Kohlenoxyd-Entwicklung unter intensiver Rotfärbung, die bei der Einwirkung von Pyridin auf Eisenpentacarbonyl in der Wärme auftritt, ist so gleichfalls als eine durch Pyridin verursachte Substitutions-Reaktion zu deuten, die den Abbau des Carbonyls hervorruft. Die quantitative Untersuchung dieser Reaktion hatte ergeben, daß die Menge des Kohlenoxyds, die Eisenpentacarbonyl in Pyridin-Lösung abgibt, begrenzt und stöchiometrisch bestimmt ist: sie beträgt bei ca. 80° maximal 3 Mol. CO auf 1 Mol. $\text{Fe}(\text{CO})_5$, unter dem Einfluß des Lichts werden sogar bereits bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol. CO entwickelt³⁾. Diese Verhältnisse machen bereits die Existenz von definierten pyridin-substituierten Eisencarbonylen wahrscheinlich, die im Minimum nur noch 2 Mol. CO auf 1 Atom Eisen enthalten.

Versuche zur Isolierung derartiger „Pyridin-Eisencarbonyle“, von deren chemischem Verhalten sich am ehesten nähere Aufschlüsse über die Natur der Eisen-Bindung in diesen Substanzen, sowie über die Besonderheiten des Systems Eisencarbonyl-Pyridin erwarten lassen, verliefen jedoch lange ergebnislos⁴⁾. Dies war umso auffallender, als die Darstellung des Dieisen-diäthylendiamin-pentacarbonyls nur bei Anwesenheit von Pyridin gelingt, während das Äthylendiamin allein in direkter Reaktion CO im Eisenpentacarbonyl nicht zu substituieren vermag, und erst in der Wärme in sehr träger Reaktion lediglich zur Bildung einer Additionsverbindung, $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{en}$, führt. Das Pyridin ist somit für den Eintritt des Äthylendiamins geradezu notwendig, indem es die Verdrängung des CO erst ermöglicht.

Die sehr charakteristische Wirkung des Pyridins als sog. „Schrittmacher“⁵⁾ zeigt sich hier ganz allgemein. So reagiert unter gewöhnlichen Bedingungen Ammoniak-Gas nicht mit Eisenpentacarbonyl, das sogar gegenüber flüssigem Ammoniak — wie gegen Wasser oder verd. Mineralsäuren — indifferent und darin unlöslich ist. Erst wenn man unter Ausschluß des Luft-Sauerstoffs bei 60—70° längere Zeit Ammoniak-Gas in Pentacarbonyl einleitet, bildet sich in geringer Menge die Anlagerungsverbindung $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{NH}_3$. Eine Substitution gegen den Eintritt von NH_3 -Molekülen findet aber erst statt, wenn das Carbonyl durch einen geringen Zusatz von

¹⁾ IV. Mitteil.: Sitzungsber. d. Heidelberg. Akademie d. Wiss., Math.-naturwiss. Kl. 1929, 3. Abhandl.; C. 1929, I 2029.

²⁾ B. 61, 558 [1928].

³⁾ B. 61, 2421 [1928].

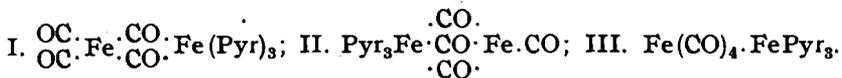
⁴⁾ B. 62, 422 [1929].

⁵⁾ W. Biltz, Naturwiss. 13, 500 [1925].

Pyridin gewissermaßen „aktiviert“ wird. Es entsteht dann bei Einhaltung bestimmter Temperatur- und Konzentrations-Verhältnisse unter Verdrängung von 2 Mol. CO das Diammin-tricarbonyleisen, $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2$. An Stelle eines jeden CO-Mol. tritt somit hier je eine NH_3 -Stickstoff-Valenz in Erscheinung; ein weiterer Abbau des Pentacarbonyls erfolgt erst bei Anwesenheit von viel Pyridin und bei höherer Temperatur.

Unter den im experimentellen Teil beschriebenen Bedingungen gelang es schließlich, durch direkte Einwirkung von 4–5 Mol. Pyridin auf 1 Mol. Eisenpentacarbonyl unter peinlichstem Sauerstoff-Ausschuß ein pyridinhaltiges Substitutionsprodukt der Zusammensetzung $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Pyr}_3$ zu erhalten. Es krystallisiert in tief rotbraunen, derben Prismen, wenn nach 50–60-stdg. Erwärmen auf ca. 85° insgesamt erst 2 Mol. CO (ber. auf die Gesamtmenge Carbonyl) frei geworden sind. Die tiefrote Reaktionslösung muß somit noch CO-reichere, offenbar leichter lösliche Pyridin-Carbonyl enthalten.

Die Substanz stellt ein Derivat des (unbekannten) Heptacarbonyls $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ dar, in dem 3 Mol. CO durch je 1 Mol. Pyridin ersetzt sind. Für ihre Konstitution bieten sich verschiedene Möglichkeiten:



Es liegt ein Dieisen-tripyridin-tetracarbonyl vor, in dem die beiden Eisenatome durch „CO-Brücken“ miteinander verbunden sind. In formaler Hinsicht erinnert die Reaktion an die bekannten Verhältnisse der Einwirkung des Äthylendiamins auf die Pyridin-Lösung des Pentacarbonyls⁶⁾; insbesondere findet in beiden Fällen ein Abbau des Pentacarbonyls statt, der hier entsprechend dem quantitativen Verlauf der CO-Entbindung noch viel weitergehend ist, denn auf 1 Atom Fe kommen nur noch 2 Mol. CO. Selbstverständlich ist auch die Existenz von Solvaten mit mehr als 3 Mol. Pyridin in der Pyridin-Lösung der Verbindung denkbar.

Das Pyridin-Carbonyl unterscheidet sich jedoch durch seine viel größere Reaktionsfähigkeit ganz erheblich von der früher beschriebenen Äthylendiamin-Verbindung. Diese Verschiedenheiten beruhen wesentlich auf dem besonderen Charakter der Pyridin-Stickstoff-Bindung an Eisen und sind nicht ausschließlich auf die cyclische Struktur bei der Äthylendiamin-Verbindung zurückzuführen. So ist die Pyridin-Verbindung — im Unterschied von dem sehr stabilen Dieisen-diäthylendiamin-pentacarbonyl — durch enorme Sauerstoff-Empfindlichkeit ausgezeichnet. An der Luft bildet sich unter Aufglühen rasch Fe_2O_3 , das pseudomorph nach der ursprünglichen Carbonyl-Verbindung ist⁷⁾.

Während sich ferner die Äthylendiamin-Verbindung völlig beständig gegen Ammoniak-Gas erweist, wird in dem Pyridin-Carbonyl das Pyridin leicht durch Ammoniak verdrängt. Es bildet sich ohne Entbindung von CO eine Substanz der (angenäherten) Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NH}_3$. Dieses (vermutlich polymere) Monammin ist unter Rückbildung des Tripyridin-carbonyls in Pyridin löslich und wie dieses überaus sauerstoff-empfindlich.

⁶⁾ B. 61, 558 [1928].

⁷⁾ Über den gesetzmäßig verlaufenden Oxydations-Mechanismus des Systems Pentacarbonyl-Pyridin wird in anderem Zusammenhang berichtet.

Ähnlich wie Ammoniak reagieren auch andere Amine und insbesondere Hydrazin, das aus der Pyridin-Carbonyl-Verbindung ebenfalls kein CO substituiert, obwohl es in besonderem Maße auf Eisen-pentacarbonyl eine CO-entbindende Wirkung ausübt⁹⁾. Auffallend ist ferner das Verhalten gegen Methylalkohol, der das Pyridin-Carbonyl mit größter Leichtigkeit und intensiv roter Farbe löst. Dies beruht auf der Bildung von methylalkohol-haltigen Carbonylen, z. B. $\text{Fe}_2(\text{CO})_4 \cdot x\text{CH}_3\text{OH}$, die sich im Unterschied von Pyridin-Carbonylen häufig durch Löslichkeit in Äther und anderen indifferenten Mitteln auszeichnen⁹⁾.

Besondere Beachtung verdient das Verhalten des Tripyridin-tetracarbonyls gegen Kohlenoxyd, welches sogar von dessen Pyridin-Lösung bei 50–60° unter Rückbildung von Eisenpentacarbonyl leicht absorbiert wird. Letzteres läßt sich daher aus der Pyridin-Lösung der Dicarbonyl-Verbindung im CO-Strom direkt abdestillieren. Es liegt also eine typische Gleichgewichts-Reaktion vor: $\text{Fe}(\text{CO})_5 + x\text{Pyr} = \text{Fe}(\text{CO})_{5-x}\text{Pyr}_x + x\text{CO}$ ($x \leq 3$). Es erklärt sich so, daß die Substitution des CO durch Pyridin im Eisenpentacarbonyl erst bei höherer Temperatur (oberhalb 80°) eintritt und durch Fortführung des CO-Gases wesentlich begünstigt wird; im eingeschmolzenen Röhrchen ändert sich die (gelbe) Pyridin-Lösung des Pentacarbonyls überhaupt nicht, unter dem Einfluß des Lichts erfolgt höchstens Rotfärbung ohne Krystall-Ausscheidung.

Bei den bisher genannten Reaktionen des Tripyridin-tetracarbonyls bleiben die CO-Mol. am Eisen gebunden, und es findet lediglich ein Ersatz des Pyridins durch andere Moleküle statt. Im folgenden werden Reaktionen beschrieben, die zu einer Substitution des CO in dieser Verbindung führen. Versuche über die Einwirkung von Stickoxyd haben auffallenderweise ergeben, daß hierbei in außerordentlich lebhafter Reaktion sämtliches Kohlenoxyd und gleichzeitig ein Teil des Pyridins verdrängt wird. Dies beruht auf einer primär stattfindenden Substitution des Kohlenoxyds durch Stickoxyd; denn unter milden Bedingungen bilden sich zunächst unter nur teilweiser CO-Verdrängung CO- und NO-haltige Substanzen. Es gelang aber nicht, einheitliche, kohlenoxyd-freie Eisennitrosyl-Verbindungen zu isolieren, da fast gleichzeitig das an Eisen gebundene NO eine oxydierende Wirkung auf das Eisen ausübt und so innermolekulare Zersetzung der Substanz bewirkt. Das Diisen-diäthylendiamin-pentacarbonyl verhält sich gegen Kohlenoxyd wie gegen Stickoxyd, auch bei Temperatur-Erhöhung, völlig indifferent.

Eine glatte Verdrängung des CO im Diisen-tripyridin-tetracarbonyl bewirkt ferner in graduell verschiedener Weise die Einwirkung von Halogenen. Brom zersetzt sofort unter Entbindung des CO, das sich hiernach quantitativ bestimmen läßt. Mit Jod in Pyridin-Lösung entsteht bei –20° zunächst das tiefgrüne Dicarbonyl-dipyridin-eisen(II)-jodid¹⁰⁾: $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Pyr}_3 + \text{J}_2 \xrightarrow{\text{Pyr}} 2 \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Pyr}_2\text{J}_2$, welches sich sodann unter langsamer und vollständiger Kohlenoxyd-Abgabe und Bildung von FeJ_2 , 6Pyr zersetzt. Hieraus ist zu schließen, daß im reinen Pyridin-Carbonyl das CO auf beide Fe-Atome, nach Formel I oder II, verteilt ist. Ähnlich wie Jod, aber in noch wesentlich gemäßigterer Reaktion, wirkt Dicyan, das zur Bildung des fast

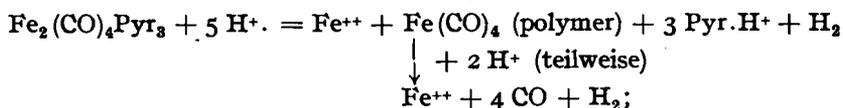
⁹⁾ B. 61, 558 [1928] u. S. 981.

⁹⁾ Naturwiss. 18, 33 [1930].

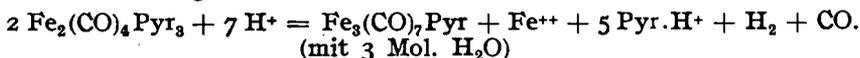
¹⁰⁾ B. 61, 1717 [1928].

schwarzen Dicarboxyl-eisen(II)-cyanids mit 1 Mol. Pyridin, $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CN})_2$, Pyr, führt. Es ist entsprechend einer allgemein gültigen Regel¹¹⁾, nach der die Beständigkeit der Carbonylhalogenide (auch von Platin!) in der Reihe $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{J} \rightarrow \text{CN}$ zunimmt, durch außerordentliche Stabilität ausgezeichnet. Das Dieisen-diäthylendiamin-pentacarbonyl verhält sich gegen Brom und Jod prinzipiell analog, nur ist zur völligen CO-Entbindung ein erheblicher Überschuß an Halogen erforderlichlich.

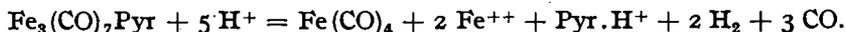
Die schon mehrfach erwähnte¹²⁾, sehr charakteristische Säure-Zersetzung der amin-haltigen Eisencarbonyle verläuft beim Dieisen-tripyridin-tetracarbonyl im einfachsten Fall, z. B. bei Einwirkung konzentrierter Salzsäure, nach der Gleichung:



d. h. es werden je etwa 50% Ferro-Eisen und „Carbonyl-Eisen“ gebildet. Bei der Zersetzung mit verd. Schwefelsäure erscheinen aber letzten Endes 70–75% des Gesamt-Eisens als Ferro-Ion, der Rest als (polymeres) Tetracarbonyl. Vor dem Auftreten des letzteren, dessen Abscheidung oft erst beim Erwärmen oder bei Oxydation mit Luft erfolgt, zeigt sich eine (bei Sauerstoff-Ausschluß) sehr beständige, intensive Rotfärbung, die beim Ausziehen mit Äther leicht in diesen übergeht. Die nähere Untersuchung ergab, daß es sich — sinngemäß ähnlich wie bei der Säure-Zersetzung des $\text{Fe}_2(\text{CO})_9\text{en}_2$ — um die Bildung relativ beständiger, pyridin-ärmerer Carbonyle handelt, indem zunächst nur ein (größerer) Teil des Pyridins in Pyridin-Salz verwandelt und insbesondere weniger CO entbunden wird:



Dieses neue, CO-reichere und wasser-haltige Pyridin-Carbonyl wird erst bei energischer Einwirkung von Säuren überwiegend in Fe(II)-Salz neben wenig Tetracarbonyl weiter zersetzt, z. B.:



Selbst noch pyridin-ärmere Carbonyle, wie $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{Pyr}_{0,5}$, die also fast schon einem Eisentricarbonyl entsprechen, wurden hierbei beobachtet.

Wie auch im einzelnen die Säure-Zersetzung verläuft, jedenfalls erscheinen häufig Wasserstoff und Kohlenoxyd in einer im Vergleich zum gebildeten Ferrosalz auffallend geringen Menge. In ähnlicher Weise wurde bereits früher¹³⁾ gezeigt, daß die Reaktion von Acetyl-aceton mit Eisenpentacarbonyl bei gewöhnlichen Bedingungen sogar ohne jegliche Entwicklung von Wasserstoff und Kohlenoxyd zur Bildung von Ferri-Acetyl-acetonat führt. Besondere Versuche, die bei der Wichtigkeit der Frage nach dem Reduktionswert des Eisens in den amin-substituierten Carbonylen am Dieisen-diäthylendiamin-pentacarbonyl angestellt wurden, haben nun ergeben, daß die Wasserstoff-Menge, die bei der Säure-Zersetzung frei

¹¹⁾ I. c. und VI. Abhandl. über Metallcarbonyle (im Druck). — Das Cyan nimmt sonst bekanntlich häufig eine Mittelstellung zwischen Brom und Jod ein; vergl. I. Birkenbach, B. 58, 786, 2377 [1925].

¹²⁾ vergl. I. u. 4. Abhandl.

¹³⁾ 4. Abhandl.

wird, erheblich von den äußeren Bedingungen während der Reaktion abhängt. So wurden bei Zersetzung der Äthylendiamin-Verbindung mit HCl-Gas, je nach der Temperatur und dem Gehalt an Feuchtigkeit, 40–80% der theoretisch zu erwartenden Wasserstoffmenge gemessen. Auch bei der Reaktion des Pentacarbonyls mit Acetyl-aceton treten, wie H. Reihlen¹⁴⁾ später zeigen konnte, wesentliche Mengen von H₂ und CO auf, wenn man bei ca. 130° unter intensiver Bestrahlung arbeitet. Diese Versuche beweisen bereits einwandfrei, daß die an sich primär entstehenden Gase Wasserstoff und Kohlenoxyd lediglich deshalb nicht quantitativ auftreten, weil das Kohlenoxyd häufig in einer komplizierten Sekundärreaktion, deren besonders günstige Bedingungen eindeutig noch nicht festzulegen sind, durch den nascierenden Wasserstoff reduziert wird, wobei u. a. polymere, polychinon-artige („saure“) Substanzen entstehen.

Im gleichen Sinn hat sich auch ergeben, daß die bei der Säure-Zersetzung des Fe₂(CO)₄Py₃ auftretende Wasserstoffmenge erheblichen Schwankungen unterworfen ist, oft aber sogar den theoretisch zu erwartenden Werten sehr nahekommt. Bei Einwirkung verd. Schwefelsäure werden bei ca. 80° nur etwa 2/3 Mol. H₂ pro Mol. Pyridin-Carbonyl geliefert; bei dieser komplizierten Reaktion sind aber — entsprechend der Bildung von 75% Fe⁺⁺ (s. obige Gleichungen) — 1.5 Mol. H₂ pro Mol. Dieisen-Verbindung zu erwarten. Mit konz. Salzsäure tritt bei gewöhnlicher Temperatur kaum Wasserstoff auf, obwohl gerade hier das CO fast quantitativ mit 1 Atom Fe (= 50% vom Gesamt-Eisen) als Tetracarbonyl erscheint, also nicht mit dem Wasserstoff reagiert hat. Faktisch war der Wasserstoff, wie sich ergab, lediglich im Tetracarbonyl, dessen schwammige Konsistenz auffällt, absorbiert und läßt sich größtenteils nachträglich beim Erwärmen austreiben. Mit warmer konz. Salzsäure wird sofort viel mehr H₂ geliefert; mit feuchtem HCl-Gas bei 80° entstehen endlich 95% und mehr des auf das Ferro-Eisen berechneten Wasserstoffs. Ein kleiner Teil des primär gebildeten Tetracarbonyls erleidet fast stets, wie in der Gleichung angegeben, weitere Zersetzung¹⁵⁾.

Die Ergebnisse zeigen in ihrer Gesamtheit die Ersetzbarkeit des Kohlenoxyds im Eisenpentacarbonyl durch Ammoniak und Amine, wie Pyridin oder Äthylendiamin, die gewöhnlich unter gleichzeitigem Abbau des ursprünglichen Pentacarbonyls erfolgt. Die amin-substituierten Carbonyle besitzen nach den bisherigen Versuchen im Minimum noch 2 Mol. CO auf 1 Atom Eisen. Ihre Existenz und ihr chemisches Verhalten, insbesondere gegen Halogene und Säuren, läßt sich hypothesenfrei nur mit der Annahme erklären, daß das CO als solches an das Metallatom gebunden ist. Bestimmte Aussagen über das Wesen dieser CO-Bindung sind noch nicht möglich; auf Grund der hier und der früher beschriebenen

¹⁴⁾ A. 472, 275 [1929]. — Die rein theoretischen Anschauungen Reihlens, nach denen auch unsere Ergebnisse umzudeuten versucht werden, lehnen wir unter Hinweis auf unsere experimentellen Resultate ab, jedenfalls soweit sie die Annahme hypothetischer Pseudosäure-Reste mit verketteten C-Atomen in den Carbonylen betreffen (vergl. auch A. 465, 83 [1928]).

¹⁵⁾ Über andere substituierte Carbonyle, die bei der Säure-Zersetzung den zu erwartenden Wasserstoff quantitativ liefern, weil andererseits stets sämtliches CO mit einem andern Teil des Fe als Tetracarbonyl auftritt, wird demnächst berichtet.

Halogen-Reaktionen der Carbonyle darf aber die schon mehrfach ausgesprochene, theoretisch leicht zu begründende Annahme, nach der das CO (als neutrales Molekül) gewissermaßen die Rolle eines Pseudohalogens¹⁶⁾ spielt, als besonders wahrscheinlich gelten. Insbesondere ist das Kohlenoxyd, wie an anderer Stelle experimentell gezeigt wird, mit dem Cyan-Ion vergleichbar, mit dem es auch räumlich¹⁷⁾ identisch ist.

Beschreibung der Versuche.

Für die Durchführung der sämtlichen, im folgenden beschriebenen Versuche ist eine wirklich gut funktionierende Stickstoff-Apparatur unbedingte Voraussetzung. Der Stickstoff muß auch von den letzten Spuren Sauerstoff (Phosphor-Probe!) und Feuchtigkeit peinlichst befreit sein.

Das für die Versuche benötigte, vollkommen luft- und feuchtigkeits-freie Pyridin wurde erhalten durch mehrtägiges Trocknen von reinstem Pyridin (D. Ap. VI) mit Ätzkali und danach mit Phosphorperoxyd oder Bariumoxyd und darauf folgendes, mehrmaliges Destillieren über Bariumoxyd in einer Schlißapparatur im Stickstoffstrom. Es muß in einem mit Quecksilberschluß und Schlißkappe versehenen Vorratsgefäß, das zur jeweiligen Entnahme des Lösungsmittels im Stickstoffstrom geeignet ist, aufbewahrt werden.

Das Eisenpentacarbonyl wird vor jedem Versuch im Stickstoffstrom bei ca. 15 mm und 25—30° destilliert. Länger aufbewahrtes Pentacarbonyl ist stets durch Ab-scheidung geringer Mengen flockiger, uneinheitlicher Produkte verunreinigt.

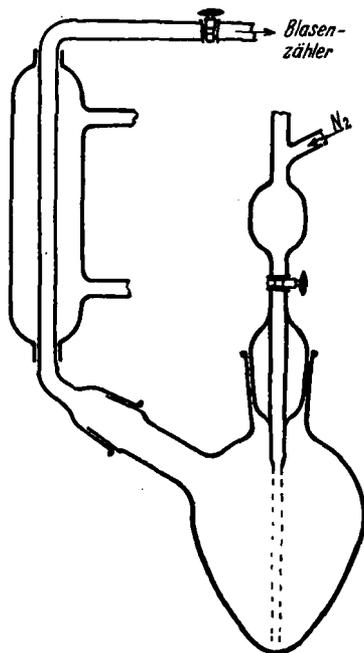


Fig. 1.

Zur Darstellung der Verbindungen verwendet man ein Reaktionsgefäß der nebenstehend abgebildeten Form. Auf die „Reaktionsbirne“ von 100 ccm Inhalt ist ein Tropftrichterchen mit kurzem Ansatzrohr aufgesetzt; seitlich befindet sich ein kleiner Kühler mit Blasen-zähler, der zur Verfolgung einer bei der Reaktion stattfindenden Gasentbindung oder zur Feststellung von Unterdruck mit einem hochsiedenden indifferenten Mittel (z. B. Paraffinum liquidum, nicht mit Quecksilber!) beschickt ist.

Zur quantitativen Bestimmung des während der Reaktion entwickelten Gases verbindet man (unter Weglassung des Blasen-zählers) das Ende des Kühlerrohres direkt mit einer Gasbürette. Nach der Reaktion in der Apparatur verbleibende Gasreste werden am Vakuum einer Quecksilber-Pumpe abgepumpt, wobei die Reaktions-flüssigkeit stark gekühlt wird.

In die scharf getrocknete, mit Stickstoff zuvor vollständig gefüllte Apparatur werden das Eisenpentacarbonyl, sowie das

¹⁶⁾ B. 61, 1719 (Anm. 9) [1928]; Heidelberger Akademie-Ber., Math.-nat. Kl. 1929, 3. Abhandl., S. 9 und die dort zitierte Literatur.

¹⁷⁾ Bei gleicher Gesamt-Elektronenzahl! „Isosterismus“ nach Langmuir. — VI. und VII. Abhandl. über Metallcarbonyle, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 1930 (im Druck).

benötigte Pyridin oder andere Mittel durch den Tropftrichter eingelassen; zwecks Einleitens von Gasen (z. B. Ammoniak) in die Reaktionsflüssigkeit wird das Tropftrichterchen mit Gaseinleitungsrohr versehen, oder man verwendet einen Schliff-Einstecker. Die gebildeten Reaktionsprodukte werden nach Abschluß des Versuchs durch ein an Stelle des Kühlers aufgesetztes Filterrohr mit (Jenaer) Glasfritte im Stickstoffstrom abgesaugt und mit Waschflüssigkeit, die — stets im Stickstoff — durch das Tropftrichterchen eingelassen wird, gewaschen. Das Trocknen der Substanzen geschieht im Stickstoffstrom oder im Vakuum; aufbewahrt werden sie zwecks weiterer Verarbeitung im Schlenkschen Stickstoff-Röhrchen, das zweckmäßig mit Schliffkappe und Hahn versehen wird.

Einwirkung von Ammoniak auf Eisenpentacarbonyl.

In 5 g Eisenpentacarbonyl, das sich in der Reaktionsbirne befindet, leitet man einen langsamen Strom von Ammoniak ein, das zuvor einmal über Natrium destilliert war. Nach 2-tägigem Erwärmen auf 65° scheidet sich ein schokoladebraunes Pulver ab, das abfiltriert und mit absol. Äther gewaschen wird. Die CO-Entbindung während der Reaktion — verfolgt durch Auffangen des Gases in einem zur Absorption des Ammoniaks mit verd. Schwefelsäure beschickten Azotometer — ist nicht größer als beim blinden Versuch¹⁸⁾. Die Substanz versprüht an der Luft unter heller Licht-Erscheinung. Mit verd. Schwefelsäure entstehen unter geringer Gasentwicklung Tetracarbonyl und Eisen(II)-salz.

0.1136 g Sbst.: 0.0428 g Fe_2O_3 . — 0.1440 g Sbst.: 6.60 ccm $n_{10}^20-H_2SO_4$.
 $Fe(CO)_5, NH_3$. Ber. Fe 26.24, NH_3 7.98. Gef. Fe 26.35, NH_3 7.80.

Führt man denselben Versuch unter Zusatz von 2 ccm Pyridin zu 6 g Pentacarbonyl aus, so erhält man nach 7—8-stdg. Durchleiten von Ammoniak bei 65° das tief rotbraune Tricarbonyl-diammin-eisen. Die Substanz wird mit absol. Äther gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Höchst pyrophore, doppelbrechende, feinkörnige Krystalle, die sich mit tieferer Farbe in Pyridin, Methylalkohol und sogar — im Unterschied zu $Fe(CO)_5$ — in flüssigem NH_3 lösen¹⁹⁾.

0.1197 g Sbst.: 0.0552 g Fe_2O_3 . — 0.1682 g Sbst.: 0.0769 g Fe_2O_3 . — 0.2420 g Sbst.: 28.00 ccm $n_{10}^20-H_2SO_4$.

$Fe(CO)_3(NH_3)_2$. Ber. Fe 32.12, NH_3 19.56. Gef. Fe 32.24, 32.00, NH_3 19.68.

Bei Anwesenheit von mehr Pyridin, sowie bei höherer Temperatur oder längerer Reaktionsdauer entstehen unter sonst ähnlichen Verhältnissen Substanzen, die weniger CO und relativ mehr N enthalten und neben Ammoniak bereits auch Pyridin aufweisen. Ihre Zusammensetzung nähert sich mehr oder weniger weitgehend einer Verbindung der Formel $Fe_3(CO)_4(NH_3)_{2-4}Pyx$, die sich formal vom Dieisen-tripyridin-tetracarbonyl durch Ersatz von 2 Mol. Pyridin gegen 2—4 Mol. NH_3 ableitet. Es macht sich bei solchen Versuchen also bereits die CO-entbindende Wirkung des Pyridins geltend, die gleichzeitig einen Abbau des Pentacarbonyls verursacht.

Darstellung des Dieisen-tripyridin-tetracarbonyls.

Das in die Birne eingelassene Reaktionsgemisch, bestehend aus 4 oder 5 ccm Pentacarbonyl und 12—13 ccm Pyridin (mol. Verhältn. 1 : 4—5), wird insgesamt 50—60 Std. auf 80—85° erwärmt. Während dieser Zeit werden in gleichmäßigem Tempo rund 1400 ccm CO, entsprechend 2—2.2 Mol.,

¹⁸⁾ B. 61, 562 [1928].

¹⁹⁾ Säure-Zersetzung der Verbindung s. S. 984.

entwickelt, und es hat sich aus der tiefroten Lösung die Substanz in reichlicher Menge (5–6 g) abgeschieden. Belichtung (durch Sonnenlicht) während der Reaktion beschleunigt wesentlich die Krystallisation der Verbindung. Nach dem völligen Erkalten wird durch das angesetzte Glasfilter im Stickstoffstrom abgesaugt, kurz mit Pyridin, sodann mehrfach mit absol. Äther gewaschen und im Vakuum oder im Stickstoffstrom getrocknet. Dunkel rotbraunes bis fast schwarzes, glänzendes, krystallines Pulver, oft aber auch zentimeterlange, prismenförmige Krystalle, die violetten Oberflächen-glanz besitzen und so in ihrem ganzen Habitus durchaus dem Kaliumpermanganat gleichen.

Die Verbindung ist höchst pyrophor. Bei trockenem Erhitzen im Vakuum zersetzt sie sich oberhalb 100° unter gleichzeitiger Abgabe von CO und Pyridin. In Pyridin ist die Verbindung nur wenig löslich, viel besser in Aceton, völlig unlöslich dagegen in anderen indifferenten Mitteln, wie Benzol, Äther usw. Beim Befeuchten mit Methylalkohol zerfließt die Substanz sofort. Die intensiv rote Farbe der methylalkoholischen Lösung geht auf Zusatz von Wasser und Äther in diesen über und schlägt bei Luft-Zutritt unter Abscheidung von Eisen(II- und III-)hydroxyd und Bildung von Tetracarbonyl rasch in grün um.

0.3183 g Sbst.: 0.1104 g Fe_2O_3 . — 0.5968 g Sbst.: 46.8 ccm N (18° , 760 mm).

$\text{Fe}_3(\text{CO})_4\text{Py}_3$. Ber. Fe 24.24, N 9.12. Gef. Fe 24.26, N 9.20.

Die Stickstoff-Bestimmung für diese sauerstoff-empfindlichen Substanzen wird sehr vorteilhaft nach der von E. Zintl²⁰⁾ empfohlenen Methode durch Schmelzen mit Bichromat im Kohlensäurestrom durchgeföhrt. Der geringe Mehrgehalt an Stickstoff röhrt von Spuren mechanisch eingeschlossenen Pyridins her.

Bestimmung von CO s. unten, S. 982.

Reaktionen des Dieisen-tripyridin-tetracarbonyls.

1. Ersatz des Pyridins durch Ammoniak: Es wurde zunächst festgestellt, daß das Pyridin-Carbonyl im Ammoniakstrom kein CO abgibt. Hierzu wird ähnlich wie bei der Stickstoff-Bestimmung verfahren, indem man über die in einem dünnwandigen Glaskügelchen (nach E. Zintl) eingeschmolzene Substanz, die sich im Knickpunkt eines kleinen, V-förmig gebogenen Rohrs befindet, zunächst so lange über Natrium destilliertes Ammoniak leitet, bis die Luft völlig verdrängt ist. Sodann schließt man ein mit verd. Schwefelsäure gefülltes Azotometer an und zertrümmert die Kugel mit der Substanz mit Hilfe eines luftdicht eingeföhrtens Glasstabes. Die Verbindung zerfließt im Ammoniakstrom sofort unter Erwärmung und Abscheidung von Pyridin. Dagegen wird weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei $80-90^{\circ}$ Kohlenoxyd entwickelt.

Zur Isolierung des Reaktionsproduktes läßt man auf das Pyridin-Carbonyl, das sich in einem mit Stickstoff gefüllten Glasfilterrohr befindet, bei 80° Ammoniakgas einwirken. Das sofort in klaren Tropfen abgeschiedene Pyridin wird mit Petroläther, den man durch einen auf das Filterrohr aufgesetzten Tropftrichter einläßt, entfernt. Diesen Prozeß wiederholt man mehrfach. Man verwendet hierzu mit Vorteil den Ammoniak-Extrak-

²⁰⁾ B. 61,197 [1928].

tionsapparat von W. Biltz²¹⁾, wobei der untere Teil des leeren Schenkels (d in der Figur im Original, l. c.) durch einen Schliff abnehmbar und mit einem Einleitungsrohr für Stickstoff versehen ist. Am Ende des Versuchs vertreibt man das Ammoniak völlig durch Stickstoff. Wesentlich ist die feine Verteilung der Substanz, die während der Reaktion (unter Petroläther, im N₂-Strom) noch verrieben wird. Trotz der sehr energisch eintretenden Reaktion gelingt es kaum, ein völlig pyridin-freies Präparat zu erhalten. Die folgende Analyse weist prinzipiell auf die Bildung einer Substanz der einfachen Zusammensetzung Fe(CO)₂NH₃ hin, die aber immer noch wenig Pyridin enthält; die letzten Reste Pyridin werden an sich schon schwerer substituiert.

0.1262 g Sbst.: 0.0736 g Fe₂O₃. — 0.2775 g Sbst.: 24.6 ccm N (20°, 756 mm).

Fe₂(CO)₄(NH₃)_{1-1.75} Pyr₀₋₂₂. Ber. Fe 40.88, N 10.25. Gef. Fe 40.79, N 10.28.

2. Bei Einwirkung von Hydrazin auf das Dieisen-tripyridin-tetracarbonyl erfolgt unterhalb 80° ebenfalls keine CO-Entbindung, obwohl Hydrazin mit Eisenpentacarbonyl noch weit lebhafter reagiert als Pyridin, wobei erhebliche Mengen an CO und NH₃ auftreten.

Die weitere Untersuchung der bereits früher²²⁾ erwähnten Reaktion von Hydrazin mit Eisenpentacarbonyl ergab, daß hierbei auch bei Verwendung eines großen Überschusses (4—5 Mol.) an Hydrazin (d. h. ähnlichem Ansatz wie bei der Reaktion mit Pyridin) fast augenblicklich unter lebhaftem Aufschäumen und starker Erwärmung eine tief braunrote, zähe Masse entsteht, die an der Luft unter Aufblähen zu Eisenoxyd verbrennt. Die Analyse der mit Äther gewaschenen, stets zähen, nicht kristallisierenden Substanz führt zu Werten, die der Zusammensetzung Fe₂(CO)₄₋₅(N₂H₄)₅₋₆ entsprechen. Trotzdem werden bei der stürmischen Reaktion anstatt der zu erwartenden 2.5—3 Mol. CO meist kaum 1—1.5 Mol. CO/Fe frei, außerdem treten aber erhebliche Mengen Ammoniak auf.

Dies erklärt sich aus der gleichzeitig zwischen CO und Hydrazin stattfindenden Reaktion, die nach einer schon früher von E. Müller und K. Weisbrod²³⁾ gemachten Beobachtung zum Hydrazodicarbonamid (Schmp. 257°) führt:



Diese Umsetzung ist jedenfalls charakteristisch für das an Eisen gebundene CO; denn Kohlenoxyd und Hydrazin reagieren sonst nicht unter Bildung von Hydrazodicarbonamid. Besonders bequem erhält man letzteres beim Auskochen des genannten, tief braunroten Reaktionsproduktes mit Eisessig, wobei also das an Eisen gebundene CO und Hydrazin „innermolekular“ miteinander reagieren, während das Eisen, evtl. unter Mitwirkung des Luft-Sauerstoffs, als Acetat in Lösung geht.

Die Bildung von Semicarbazid, besonders bei Verwendung von Hydrazin-Hydrat bei der Reaktion mit Pentacarbonyl wurde bereits früher erwähnt²⁴⁾.

Die bisher nur qualitativ untersuchte Gleichgewichts-Reaktion zwischen dem pyridin-substituierten Eisencarbonyl und Kohlenoxyd wurde bereits im allgemeinen Teil erwähnt.

²¹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **166**, 358 [1927]. — Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf das Pyridin-Carbonyl verbietet sich infolge dessen großer Löslichkeit in diesem Mittel.

²²⁾ B. **61**, 562 [1928]. — Dort wurde mit überschüssigem Pentacarbonyl gearbeitet und das CO auf 1 Mol. Hydrazin berechnet.

²³⁾ Hrn. Prof. E. Müller-Heidelberg sprechen wir für die freundliche Mitteilung unsern verbindlichsten Dank aus.

²⁴⁾ Bei Einwirkung alkalischer Reagenzien auf Pentacarbonyl bilden sich allgemein Carbonate, vergl. l. c.; I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Dtsch. Reichs-Pat. 441179, Kl. 120, vom 18. I. 1925; Naturwiss. **18**, 33 [1930].

3. Stickoxyd bewirkt, wenn es direkt über das Tripyridin-tetracarbonyl geleitet wird, lebhaftes Aufglühen der Substanz bis zu heller Rotglut; gleichzeitig hinterbleibt ein Gemisch von Eisen und Eisenoxyd. Arbeitet man unter milden Bedingungen in sehr langsamem, anfangs mit Stickstoff verd. NO-Strom, so wird neben Pyridin rasch 1 Mol. CO/Fe, d. h. 2 Mol. CO auf 1 Mol. der Verbindung $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Pyr}_3$, frei, das im aufgefangenen Gasgemisch nach Entfernung des Stickoxyds durch konz. Eisen(II)-sulfat-Lösung wie üblich gemessen wird: 0.2672 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Pyr}_3$ (verd. NO, 18°) liefern 25.9 ccm CO (reduz., ber. für 2 Mol. 26.0 ccm). Das tief braunrote Reaktionsprodukt, dessen Eisenwert auf die Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})\text{Pyr}$ stimmt (Fe gef. 28.98%, ber. 28.96%), gibt in seiner klaren Pyridin-Lösung beim Erwärmen auch das letzte Mol. CO ab. — Läßt man NO lebhafter, unter Atmosphärendruck, auf das Pyridin-Carbonyl oder auf dessen Pyridin-Lösung einwirken, so wird sofort sämtliches CO entbunden. Es gelang jedoch in keinem Falle, ein einheitliches, CO-freies Reaktionsprodukt zu erhalten, die isolierten Substanzen wiesen nur noch geringen NO-Gehalt auf und waren infolge innermolekularer Oxydation mehr oder weniger weitgehend zersetzt²⁵⁾.

„Das Auftreten des Kohlenoxyds beweist aber, daß zuerst eine Substitution desselben durch Stickoxyd eintritt, danach erst wird das „freigelegte“ Fe durch das NO oxydiert. Diesem letzten Vorgang geht jedenfalls eine Bindung des Stickoxyds an das Eisen voraus.“

4. Einwirkung von Halogen auf Dieisen-tripyridin-tetracarbonyl.

Brom wirkt auf das Pyridin-Carbonyl bei gewöhnlicher Temperatur in stürmischer, fast momentaner Reaktion unter völliger Entbindung des CO ein. Man verwendet diese Zersetzung mit Vorteil zur quantitativen Bestimmung des Kohlenoxyds. Hierzu verdünnt man das in nur geringem Überschuß angewandte Brom mit Tetrachlorkohlenstoff oder Pyridin und läßt diese Lösung zu der Substanz, die sich in einem mit aufgeschliffenem Tropftrichterchen versehenen und zuvor durch ein seitliches Hahnrohr mit einem Azotometer verbundenen Kölbchen unter N_2 befindet, einfließen.

0.1535 g Sbst.: 29.88 ccm CO (reduz.). Ber. für 4 Mol. CO 29.8 ccm.

Die Reaktion mit Jod erfolgt wesentlich gemäßiger. Bei -21° entsteht mit einer Lösung von Jod in Pyridin zunächst ohne jegliche CO-Entwicklung die tiefgrüne Lösung des Dicarbonyl-dipyridin-ferroiodids, das sich erst bei Temperatur-Erhöhung infolge des vorhandenen Pyridin-Überschusses unter quantitativer Entbindung des CO zersetzt.

Die Einwirkung von Dicyan wird ähnlich wie die des Ammoniaks im Ammoniak Extraktionsapparat bei $60-65^\circ$ untersucht. Man verwendet über Phosphorpenoxyd getrocknetes, zuvor verflüssigtes Cyan. Kohlenoxyd wird bei dieser Reaktion nicht frei, dagegen scheidet sich wenig Pyridin ab. Es entsteht das schwarzgrüne Dicarbonyl-monopyridin-eisen(II)-cyanid, das pseudomorph nach der ursprünglichen Pyridin-Verbindung ist. Die Substanz wird selbst beim Kochen mit Pyridin, Kaliumcyanid oder

²⁵⁾ vergl. hierzu die offenbar ähnlichen Verhältnisse bei den Versuchen von W. Manchot u. H. Gall, A. 470, 271 [1929].

Säuren nur sehr langsam zersetzt. Beim trocknen Erhitzen hinterbleibt ein Gemisch von Eisen und Eisencarbid.

0.1664 g Subst.: 0.0550 g Fe_2O_3 . — 0.3230 g Subst.: 47.2 ccm N (18°, 762 mm).

$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CN})_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$. Ber. Fe 23.00, N 17.30. Gef. Fe 23.12, N 17.19.

Zum Vergleich wurden Versuche über die Einwirkung von Brom und Jod auf das Dieisen-diäthylendiamin-pentacarbonyl angestellt. Hierzu wird (wie in anderen, später zu beschreibenden Fällen) die folgende Vorrichtung (Fig. 2) angewandt, die gestattet, die Reaktion evtl. bei verschiedenen

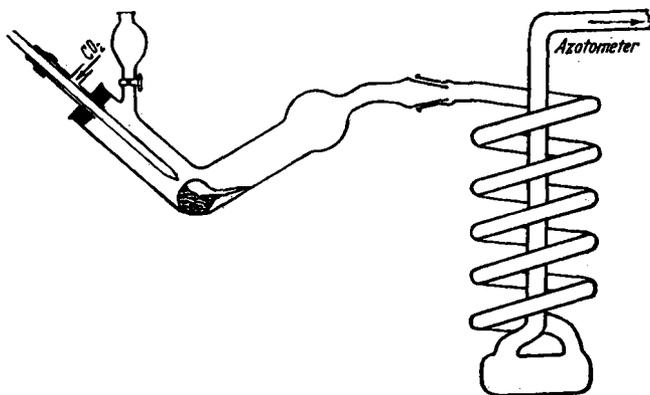


Fig. 2.

Temperaturen zu verfolgen und die Bromdämpfe zur Vermeidung nachträglicher Oxydation des Kohlenoxyds bei Anwesenheit von Feuchtigkeit (im Azotometer) zurückzuhalten. Die Substanz befindet sich im Knickpunkt des V-förmig gebogenen Rohrs, das mit einem Tropftrichterchen zum Einlassen der Reagenzien versehen ist. Überschüssiges Brom und Kohlenoxyd passieren eine Kühlspirale, wo das Brom bei -80° zurückgehalten wird, während das CO in das mit Kalilauge beschickte Azotometer gelangt. Die ganze Apparatur wird vor dem Versuch mit peinlichst getrocknetem CO_2 gefüllt; die Substanz wird erforderlichenfalls in Kügelchen eingeschmolzen, die dann zertrümmert werden.

Bei der Reaktion des äthylendiamin-substituierten Eisencarbonyls mit Brom bildet sich stets das *N*-Tetrabrom-äthylendiamin, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{Br}_4$. Es ist daher eine bedeutende Brommenge zur Zersetzung der Verbindung erforderlich. Selbst bei Anwesenheit von 20–30 Atomen Brom pro Mol. Dieisenverbindung werden nur 2–3 Mol. CO frei; erst bei Einwirkung eines ganz erheblichen Brom-Überschusses entstehen rasch 5 Mol. CO.

0.1192 g Subst. ($\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{en}_2$): 35.58 ccm CO (reduz.). Ber. 35.9 ccm CO (für 5 Mol.).

Die Einwirkung von Jod auf die Verbindung $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{en}_2$ führt auch bei Verwendung einer großen Menge Jod nur bis zur Entbindung von ca. 2 Mol. CO, wenn man ein indifferentes Mittel (Tetrachlorkohlenstoff, Xylol) verwendet und für feine Verteilung der völlig unlöslichen Substanz sorgt. Arbeitet man mit einer Jodlösung in Pyridin, so werden in anfangs schneller, bald aber sehr langsamer Reaktion schließlich sämtliche 5 Mol. CO frei. Als Zwischenprodukt entsteht auch hierbei bei 0° das tiefgrüne $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Py}_2\text{J}_2$.

5. Säure-Zersetzung der amin-substituierten Eisencarbonyle.

Die Substanzen werden in der Reaktionsbirne mit verd. Schwefelsäure versetzt und erwärmt. Vom gebildeten Tetracarbonyl wird abgesaugt, mit verd. Schwefelsäure nachgewaschen, im Filtrat das Ferro-Eisen, im Rückstand nach Auflösung des Tetracarbonyls mit konz. Salpetersäure das „Carbonyl-Eisen“ bestimmt. Die Messung der bei der Zersetzung entstehenden Gase erfolgt in einer besonderen Substanzprobe.

A. Säure-Zersetzung des Tricarbonyl-diammin-eisens: $2 \text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_2 + 6\text{H}^+ = \text{Fe}^{++} + \text{Fe}(\text{CO})_4$ (polymer) + $4\text{NH}_4^+ + 2\text{CO} + \text{H}_2$.

0.1503 g Sbst. (verd. H_2SO_4): 5.70 n/10-MnO₄K (Fe⁺⁺); 0.0487 g Fe(CO)₄.

Gef. 21.18% Ferro-Eisen, d. i. 65.93% des Gesamt-Eisens; 10.80% Carbonyl-Eisen.

0.1905 g Sbst.: 20.6 ccm CO; 9.2 ccm H₂ (reduz.). Ber. für 1 Mol. 24.5 ccm.

B. Säure-Zersetzung des Dieisen-tripyridin-tetracarbonyls.

1. Zersetzung mit warmer verd. Schwefelsäure: 0.6779 g Sbst.: 21.5 n/10-MnO₄K; 0.1267 g Fe(CO)₄.

Gef. 17.71% Fe⁺⁺, d. i. 73.12% des Gesamt-Eisens; 6.21% Carbonyl-Eisen.

0.2525 g Sbst.: 1.8 ccm CO₂; 3.2 ccm CO; 8.6 ccm H₂ (reduz.).

Ber. für 1 Mol. 12.3 ccm.

Die geringe Menge CO₂, die diese Substanzen beim Zersetzen mit verd. Schwefelsäure mitunter liefern, entsteht durch spurenweise eintretende Oxydation des CO während der Zersetzungs-Reaktion. Auch bei der Zersetzung der Äthylendiamin-Verbindung mit ca. 50-proz. Schwefelsäure wurde zuweilen CO₂ in geringer Menge nachgewiesen. Bei den CO-Bestimmungen z. B. mit Halogen (s. o.), bei denen das CO quantitativ auftritt, ist kein CO₂ nachweisbar, ebensowenig, wenn man mit Salzsäure zersetzt.

Wird die bei der Zersetzung mit kalter verd. Schwefelsäure erhaltene tiefrote Lösung mit Äther extrahiert, so gelingt es bei Ausschluß des Luft-Sauerstoffs leicht, nach Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat beim Eindunsten eine tiefrote, krystalline Substanz zu isolieren, die in Wasser und indifferenten organischen Mitteln löslich ist und durch Säuren erst beim Kochen unter geringer Gasentwicklung zersetzt wird. Besonders auffallend ist die große Beständigkeit dieser Substanz gegen Alkalilaugen, die selbst beim Kochen (unter Stickstoff!) nicht einwirken. Die Analyse führt zu Zusammensetzungen wie Fe₃(CO)₇Py₃, 3H₂O; in anderen Fällen wurde sogar eine Substanz mit noch geringerem Pyridin-Gehalt gefunden.

0.3190 g Sbst.: 0.1590 g Fe₂O₃. — 0.4915 g Sbst.: 6.40 ccm N (18°, 756 mm). — 0.3767 g Sbst.: 0.4160 g CO₂.

Fe₃(CO)₇, 3 Py₃, 1/2 H₂O. Ber. Fe 34.76, C 29.88, N 1.45. Gef. Fe 34.86, C 30.10, N 1.52.

2. Zersetzung mit konz. Salzsäure: Die Reaktionen wurden in der oben beschriebenen Apparatur (Fig. 2, unter Weglassen der Kühlschlange) ausgeführt. Die Substanz wird in Kügelchen eingewogen, die nach Verdrängung des Luft-Sauerstoffs durch CO₂ (bzw. HCl-Gas) zertrümmert werden. Bei Versuchen, bei denen mehr als 50% Fe⁺⁺ entstehen, tritt CO auf (infolge der weiter eintretenden Zersetzung des Tetracarbonyls, s. Gleichung S. 976), das wiederum je nach den Bedingungen sekundär mit Wasserstoff reagieren kann.

Nach beendetem Versuch wurde jeweils das im Reaktionsrohr gebildete Ferro-Eisen bestimmt, so daß zusammengehörige Fe^{++} - und Wasserstoff-Werte vorliegen.

Stbst. in g	g Fe_2O_3	% Fe^{++} (vom Gesamt-Fe)	ccm H_2 (reduz.)	% H_2 d. Th. (ber. auf Fe^{++})	Temp. bei der Reakt.	Zer-setzungs-Mittel
a) 0.2751	0.0456	47.8	3.5 (8.0)	27.4 (62.6)	20° (80°)	bei 20° bzw. 80° gesättigte wäßrige Salzsäure feuchtes HCl-Gas
b) 0.4681	0.0896	55.2	18.3	73.0	80°	
c) 0.3768	0.0856	65.5	23.0	95.8	80°	

Bei Versuch a) konnte im Eisentetracarbonyl absorbiertes Wasserstoff durch nachträgliches Erwärmen auf 80° bis zu ca. 60% d. Th. ausgetrieben werden. Quantitativer Wasserstoff-Nachweis ist hier nicht mehr möglich; denn beim Erhitzen auf höhere Temperatur wird auch bereits infolge teilweiser Zersetzung des Tetracarbonyls CO frei. Die CO-Menge bei den Versuchen a, b, c betrug jeweils 1.0 (20°), 18.9, 31.1 ccm.

C. Einwirkung von HCl-Gas auf das Dieisen-diäthylendiamin-pentacarbonyl.

Bei den folgenden Versuchen zum Nachweis der Abhängigkeit der bei der Säure-Zersetzung auftretenden Wasserstoffmenge von den Bedingungen wurde die sehr beständige Äthylendiamin-Verbindung verwendet. Man führt die Zersetzung in der beschriebenen Vorrichtung (Fig. 2) aus. In der Kühlschlange wird das sich bildende Eisenpentacarbonyl bei -21° zurückgehalten; das Azotometer ist mit Kalilauge beschickt. Die Luft in der Apparatur wird vor der Einwirkung des HCl-Gases mit CO_2 verdrängt. Auf die auftretenden CO-Mengen ist geringerer Wert zu legen, da dieselben zum Teil von einer mehr oder weniger weitgehenden Zersetzung des Pentacarbonyls infolge verschieden langer Dauer der HCl-Einwirkung herrühren.

Die Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Nr.	Stbst. in g	ccm CO	ccm H_2 (reduz.)	% H_2 d. Th.	Temp. während d. Reakt.	Zersetzungsmittel
1	0.6340	0.55	15.80	41.36	-80°	HCl-Gas, mit Phosphorpentoxyd getrocknet.
2	0.6078	8.4	15.26	41.66	+80°	
3	0.4718	19.68	18.14	63.84	+20°	
4	0.4112	4.52	12.29	49.52	+80°	HCl-Gas, mit konz. Schwefelsäure getrocknet.
5	0.5236	7.6	24.04	76.18	+20°	
6	0.2188	1.27	9.70	73.57	-20°	bei -20° bzw. +30° gesättigte wäßrige Salzsäure. 10-proz. Schwefelsäure.
7	0.4200	6.24	19.60	77.3	+30°	
8	0.3530	6.4	14.1	66.27	+18°	

Die Versuche mit P_2O_5 als Trockenmittel für HCl sind also vergleichsweise für die H_2 -Ausbeute stets ungünstiger als die mit konz. Schwefelsäure oder konz. wäßriger Salzsäure. Ferner tritt ein Maximum der Wasserstoff-Entwicklung stets bei mittleren Temperaturen auf.

6. Thermische Zersetzung der pyridin- und äthylendiamin-substituierten Carbonyle.

Die thermische Zersetzung der Verbindungen wurde zunächst in der Absicht durchgeführt, um auch auf diesem Wege eine Methode zur quantitativen Bestimmung des CO und — durch nachfolgende Einwirkung von Säuren auf den zurückbleibenden Eisenspiegel — des Wasserstoffs zu erhalten. Dies wurde zwar weitgehend, jedoch nicht vollkommen erreicht, da hierbei auch die katalytische Beschleunigung des CO-Zerfalls: $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ durch das Zersetzungs-Eisen, sowie die anschließenden Reaktionen: $3\text{Fe} + 2\text{CO} = \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$ und $\text{Fe} + \text{CO}_2 = \text{FeO} + \text{CO}$, eine wesentliche Rolle spielen²⁸⁾. Zudem kommt noch Carbid-Bildung infolge teilweiser Zersetzung des Amins in Betracht. Die Versuche bringen einen Beweis dafür, daß echte CO-Verbindungen vorliegen, in denen das Eisen an den C des CO gebunden ist; wären Fe-O-Bindungen vorhanden, so wäre ein Zerfall in metallisches Eisen unmöglich, sondern es müßte ganz überwiegend, wenn nicht quantitativ, Oxyd entstehen, zumal eine Reduktion von Eisenoxyd bei den Zersetzungs-Temperaturen (200°) nicht stattfindet.

Die Zersetzung wird in kleinen, mit einem Azotometer oder einer Quecksilber-Pumpe verbundenen Gläschen mit Schliff-Aufsatz usw. durchgeführt. Sie ist stets bei ca. 200° völlig beendet. Auf 1 Mol. $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Pyr}_2$ müßten, wenn nur reines Fe hinterbleibt, bei nachträglicher Einwirkung verd. Säuren 2 Mole H_2 frei werden:

0.2982 g Sbst. (220°): 2.0 ccm CO_2 , 57.0 ccm CO, 22.5 ccm H_2 (reduz.). — Ber. für 1 Mol. 14.5 ccm; gef. 77.6% H_2 d. Th.

Pyridin-Dämpfe müssen bei der Gasanalyse zuvor mit verd. Schwefelsäure entfernt werden.

Bei folgendem Versuch wurde das CO während der Zersetzung durch einen Stickstoffstrom sofort weggeführt und sodann nach raschem Erhitzen auf 220° nur der durch Lösung des Eisens mit verd. Schwefelsäure entstehende Wasserstoff gemessen:

0.2202 g Sbst.: 17.1 ccm H_2 . Ber. für 1 Mol. 10.7 ccm, gef. 79.9% H_2 d. Th.

Bei der thermischen Zersetzung der Äthylendiamin-Verbindung entsteht immer Eisenpentacarbonyl, das flüchtig geht und nur dadurch „erfaßt“ wird, daß man es über erhitzte Stellen am oberen Ende des größeren oder zweckmäßig gebogenen Zersetzungs-Röhrchens streichen läßt.

0.1860 g Sbst.: 52.9 ccm CO, 20.7 ccm H_2 . Ber. für 1 Mol. 11.2 ccm, gef. 95% CO, 93% H_2 . — 0.1812 g Sbst.: 53.9 ccm CO, 17.5 ccm H_2 . Ber. für 1 Mol. 10.8 ccm, gef. 99.9% CO, 81.0% H_2 .

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für die wertvolle Unterstützung unserer Arbeiten unseren verbindlichsten Dank aus, ebenso der I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Werk Ludwigshafen, für die freundliche Überlassung des Ausgangsmaterials.

²⁸⁾ A. Mittasch, Ztschr. angew. Chem. 41, 831 [1928].