

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1930, Nr. 7.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

9. Juli.

243. W. Manchot und E. Enk: Über eine Verbindung des einwertigen Rutheniums¹⁾.

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

(Eingegangen am 21. Mai 1930.)

Wie ich gelegentlich einer anderen Arbeit kürzlich ausgeführt habe²⁾, bietet die Verfolgung der Ähnlichkeit des Rutheniums mit dem Eisen nach mehreren Richtungen Interesse.

Ludwig Mond³⁾, der Entdecker der Carbonyle, erwähnt bereits ein gelborangefarbenes Carbonyl des Rutheniums, welches jedoch nur in Spuren und stark eisenhaltig gewonnen wurde und nicht analysiert werden konnte. Außer dieser Substanz erhielten später Robert L. Mond und A. Wallis⁴⁾ ein schokoladebraunes, amorphes Pulver, welches bei der Analyse das Verhältnis $\text{Ru}:\text{CO} = 1:2.14$ ergab, sich also der Zusammensetzung $\text{Ru}(\text{CO})_2$ näherte. Wir haben bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Ruthenium-Mohr unter Druck bei ca. 180° neben einem gelblich-orangefarbenen, in schönen, mehreren mm langen Nadeln krystallisierenden Carbonyl, das ebenfalls nur in geringer Menge auftrat, ein grünes, in der Farbe an Eisentetracarbonyl erinnerndes Carbonyl bekommen, während das von Mond und Wallis erwähnte braune Pulver uns nicht begegnet ist. Die grüne Substanz enthielt ebenfalls Ruthenium und Kohlenoxyd, war aber schwer reproduzierbar. Die ganzen Verhältnisse scheinen hiernach verwickelt zu sein.

Wir versuchten deshalb zunächst, auf einem anderen Wege weiterzukommen. Durch die Versuche von Manchot und König⁵⁾ sind zum erstenmal wohl definierte und krystallisierte Kohlenoxyd-Verbindungen des Rutheniums erhalten worden. Diese haben die Zusammensetzung $\text{RuX}_2(\text{CO})_2$ und entstehen bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Ruthenium(III)-halogenide schon unter normalem Druck, wobei das Ruthenium zur 2-wertigen Stufe reduziert und Chlor in Form von Phosgen⁶⁾ abgespalten wird. Es war deshalb denkbar, daß man unter hohem Kohlenoxyd-Druck völlige Reduktion und Umwandlung des Rutheniumhalogenids in Carbonyl erreichen könnte. In der Tat wurde, ausgehend von RuCl_3 , wiederum das oben erwähnte krystallisierte, gelbliche Ruthenium-Carbonyl chlorfrei, aber ebenfalls nur in kleiner Menge, erhalten. Ähnliches wurde bei Druck-Einwirkung

¹⁾ Vorgetragen in der Sitzung der Bayer. Akademie der Wissenschaften zu München am 1. Februar 1930. ²⁾ B. 63, 1226 [1930].

³⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 68, 218 [1910].

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 121, 30 [1922].

⁵⁾ B. 57, 2130 [1924]. ⁶⁾ Manchot u. Lehmann, B. 63, 1224 [1930].

von CO auf RuJ_3 beobachtet, indem abermals eine kleine Menge dieses kristallisierten, gelblichen Carbonyls halogenfrei auftrat, neben dem jodhaltigen Carbonyl $\text{RuJ}_2(\text{CO})_2$.

Interessantere Ergebnisse lieferte die Einwirkung des Kohlenoxyds auf das Tribromid des Rutheniums. Während diese unter gewöhnlichem Druck, beginnend bei ca. 220° , ein Maximum bei $270-290^\circ$ erreicht und langsam, aber doch ziemlich gut zu dem Brom-Carbonyl $\text{RuBr}_2(\text{CO})_2$ führt, trat unter starkem CO-Druck bei $185-188^\circ$ völlige Umwandlung des Tribromids in das gemischte Carbonyl $\text{RuBr}(\text{CO})$ ein. Es wurde also damit eine Verbindung der einwertigen Stufe des Rutheniums gewonnen. Natürlich ist es denkbar, daß noch intensivere Einwirkung des Kohlenoxyds bei noch höherer Temperatur und noch stärkerem Druck dieses Brom-Carbonyl RuBrCO schließlich in bromfreies Carbonyl umwandelt, was zu untersuchen weiteren Versuchen vorbehalten sei.

Beschreibung der Versuche.

Die Versuche wurden mit der Apparatur ausgeführt, welche bei unserer Darstellung des Eisentetranitrosyls $\text{Fe}(\text{NO})_4$ beschrieben worden ist⁷⁾. Wir haben also über 0.2 g wasser-freies RuBr_3 , dargestellt nach Gutbier⁸⁾, in einem kleinen Glasgefäß Kohlenoxyd, welches mit P_2O_5 getrocknet war, kondensiert, indem wir das Glasgefäß mit flüssigem Stickstoff abkühlten. Flüssige Luft genügt dafür nicht. Mit flüssigem Stickstoff ist die Verflüssigung dagegen noch gut ausführbar (Kohlenoxyd-Sdp. -193°). Das Glasgefäß wurde wie früher in einen kleinen Autoklaven aus Messing eingesetzt, der rasch zugeschraubt und allmählich auf $185-188^\circ$ erhitzt wurde. Als Heizvorrichtung diente ein Paraffinbad, dessen Temperatur durch einen Temperaturregler konstant gehalten wurde. Aus dem spezif. Gew. und dem Volumen des flüssigen Kohlenoxyds, dem Volumen des Autoklaven und der angegebenen Versuchs-Temperatur berechnet sich ein Druck von 435 Atm. In Wirklichkeit ist er niedriger, etwa auf 350 Atm., zu schätzen, weil beim Zuschrauben unvermeidlich etwas CO ausbläst.

Mit dieser Versuchs-Anordnung ließ sich schon bei 120° geringe Umsetzung des CO mit RuBr_3 feststellen; bei 150° wurde sie deutlicher, aber erst bei mindestens 8-stdg. Erhitzen auf $185-188^\circ$ trat völlige Umwandlung des RuBr_3 ein. Bei der Füllung des Autoklaven hat unvermeidlich etwas Feuchtigkeit Zutritt, was der Bildung des Reaktionsproduktes förderlich zu sein scheint. Die Umsetzung entspricht der Gleichung $\text{RuBr}_3 + \text{CO} = \text{RuBrCO} + \text{Br}_2$. Sie dürfte wohl über intermediäre Bildung des leicht spaltbaren Bromphosgens⁹⁾ gehen, wobei das Brom von dem Metall des Autoklaven gebunden wird.

Das Reaktionsprodukt ergab bei der Analyse die Zusammensetzung RuBrCO . Frisch dargestellt, ist es farblos und kristallisiert. Unter dem Mikroskop erkennt man farblose, kleine Krystalle von würfel-ähnlichem Umriß. Über Phosphorperoxyd aufbewahrt, bekommt es allmählich einen rötlichen Anflug, welcher schon nach wenigen Stunden deutlich wird und alsbald wieder verblaßt, wenn man es im geschlossenen Gefäß bei Zimmer-

⁷⁾ Manchot u. Enk, A. **470**, 275 [1929].

⁸⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **45**, 178 [1905].

⁹⁾ Schumacher, B. **61**, 1671 [1928]; vergl. Manchot u. Lehmann, a. a. O.

Temperatur neben Wasser aufbewahrt. Im letzteren Fall macht sich jedoch schon nach 1 Stde. weitergehende Wirkung des Wassers bemerkbar. Die Substanz zerfließt und wird nach längerer Einwirkung des Wasserdampfes unter Abscheidung dunkelbrauner Flocken zersetzt. In wasser-freiem kaltem Alkohol von Zimmer-Temperatur löst sich die Substanz, jedoch schwer; beim Verdunsten des Alkohols wird sie bei gleichzeitiger geringer Zersetzung krystallisiert zurückgewonnen. Von Salzsäure wird sie beim Erwärmen unter Zersetzung gelöst. Ammoniakalisch-alkalische Silber-Lösung gibt zuerst gelbliche Fällung und wird dann rasch schwarz. Aus dem Niederschlag läßt sich durch Salpetersäure Silber extrahieren, wobei in Salpetersäure unlösliches Ruthenium zurückbleibt.

Noch deutlicher ist die Anwesenheit von CO, außer durch die quantitative Analyse, durch die Einwirkung von Stickoxyd zu erkennen. Ein Strom von Stickoxyd nimmt oberhalb von 220° Kohlenoxyd mit, welches vorgelegte ammoniakalische Silber-Lösung reduziert¹⁰⁾. Beim Erhitzen im Reagenrohr zersetzt sich die Verbindung unter Gasentwicklung und Bildung eines Metallspiegels. Erhitzt man die Substanz RuBr(CO) im Kohlenoxyd-Strom, so spaltet sie sich bei ca. 200° in Metall und die früher beschriebene Verbindung RuBr₂(CO)₂. Mischt man bei dieser Operation dem Kohlenoxyd-Strom etwas trocknes Brom bei, so erhält man kein Metall, sondern nur das letztgenannte Brom-Dicarbonyl. Erhitzt man endlich die Verbindung RuBrCO im indifferenten Gasstrom (Stickstoff), so sublimiert wiederum das citronengelbe Brom-Carbonyl RuBr₂(CO)₂, was ein weiterer, sehr deutlicher Beweis für die Gegenwart von CO in der neuen Verbindung ist. Im Schiffchen hinterbleibt Metall. Natürlich ist die Menge des Sublimats in diesem Fall kleiner, als wenn man statt Stickstoff Kohlenoxyd oder gar Brom und Kohlenoxyd miteinander anwendet.

Für die Analyse wurde die Substanz im Vakuum über P₂O₅ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Zur Ruthenium-Bestimmung wurde zunächst im Sauerstoff-Strom bis zur schwachen Rotglut erhitzt, der Sauerstoff durch Stickstoff verdrängt, das hinterbleibende RuO₃ mit Wasserstoff zu Metall reduziert und nachher der Wasserstoff noch in der Hitze durch Stickstoff verdrängt, weil das Metall sonst wasserstoff-haltig bleibt und bei Luft-Zutritt feucht wird¹¹⁾. Um bei der Zersetzung sublimierendes Metall mitzuwiegen, war das Schiffchen von einem mitgewogenen Rohr aus schwer schmelzbarem Glas umgeben, an dessen Innenwand sich das Sublimat absetzte. Zur Brom-Bestimmung wurde die Substanz im Perlenrohr nach Pregl im Sauerstoff-Strom verbrannt und Brom als AgBr gewogen. Von den angegebenen Mikro-verbrennungen ist eine von Dr. Merka, Assistent des organischen Laboratoriums unserer Hochschule, mit freundlicher Zustimmung von Prof. H. Fischer, die andere von Dr. Schoeller (Berlin) ausgeführt worden. Wasser wurde nur in der bei Mikro-verbrennungen unvermeidlichen Menge gefunden.

4.427 mg Sbst.: 2.169 mg Ru. — 4.547 mg Sbst.: 2.199 mg Ru. — 6.204 mg Sbst.: 3.028 mg Ru. — 6.061 mg Sbst.: 5.504 mg AgBr. — 5.944 mg Sbst.: 5.297 mg AgBr. — 5.693 mg Sbst.: 5.062 mg AgBr. — 6.864 mg Sbst.: 1.440 mg CO₂, 0.375 mg H₂O. — 4.826 mg Sbst.: 1.065 mg CO₂, 0.06 mg H₂O.

RuBr(CO). Ber. Ru	48.52,	Br	38.13,	C	5.72.
Gef. „	49.00, 48.36, 48.81,	„	38.64, 37.92, 37.84,	„	5.72, 6.02.

¹⁰⁾ vergl. Manchot u. Pflaum, B. 60, 2180 [1927].

¹¹⁾ vergl. Manchot u. König, B. 58, 230 [1925].

Versuche mit dem Di- und Tetrachlorid des Platins gaben bei 140° nur das bekannte Dicarbonylchlorid $\text{PtCl}_2(\text{CO})_2$ neben etwas Metall, bzw. beim Tetrachlorid ohne Metall oder Metall nur, wenn Feuchtigkeit zugetreten war. Besonders bei Benutzung des Tetrachlorides wurde beim Öffnen des Autoklaven starker Phosgen-Geruch bemerkt, wodurch wiederum die Beobachtungen von Manchot und Lehmann (a. a. O.) bestätigt werden.

Mit dieser Verbindung wurde zum erstenmal die einwertige Stufe bei einem Metall der Platingruppe festgestellt. Diese Beobachtung ergibt entsprechend kürzlich a. a. O. gemachten Ausführungen wieder eine Stütze meiner Arbeiten über das einwertige Eisen¹²⁾. Denn das Eisen ist jetzt im System von allen drei Seiten durch Elemente umklammert, nämlich Mangan, Kobalt und Ruthenium, welche mit der einwertigen Stufe auftreten.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche Mittel zur Beschaffung von Material zu diesen Versuchen bewilligt hat, möchte ich hiermit meinen besonderen Dank zum Ausdruck bringen.

244. Georg Hahn und Wilhelm Schuch: Über Yohimbehe-Alkaloide, VI. Mitteil.: Zwei weitere Nebenalkaloide des Yohimbins¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 13. Mai 1930.)

Bei der weiter verfolgten systematischen Untersuchung der im Handel befindlichen Präparate von Yohimbin-Chlorhydrat sowohl, als auch der technischen Endlaugen haben sich zwei weitere neue Nebenalkaloide des Yohimbins finden lassen. Sie sind ebenfalls wieder diesem isomer, besitzen also die Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$ und stellen Methylester isomerer Aminosäuren dar. Damit erhöht sich die Zahl der von uns in der gleichen Pflanze, der *Pausinystalia yohimbe* Pierre, Rubiaceae, bis jetzt aufgefundenen isomeren Alkaloide auf sechs. Als siebentes, dem chemischen Aufbau nach zur gleichen Gruppe gehöriges Alkaloid ist weiter das Quebrachin zu nennen, das Hesse aus Cortex *Quebracho blanco*, einer Apocynacee isoliert hat, und dessen Nicht-identität mit den Alkaloiden aus *Pausinystalia yohimbe* Pierre von dem einen von uns vor einiger Zeit dargetan worden ist²⁾. Schließlich ist von Fourneau und Fiore³⁾ noch ein weiteres Alkaloid mit yohimbin-ähnlicher Wirkung der Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$ aufgefunden und beschrieben worden. Auf unsere Anfrage hat Hr. Fourneau mitgeteilt, daß die Pflanze, aus der das als Corynanthin bezeichnete Alkaloid isoliert worden war, nicht bestimmt wurde, und mangels sachkundiger Personen vorläufig nicht wieder beschafft werden kann. Trotzdem hat uns Hr. Fourneau in liebenswürdiger Weise 1.5 g Kaliumsalz der durch Verseifung des

¹²⁾ vergl. A. 470, 261 [1929].

¹⁾ I. — V. Mitteil.: B. 59, 2189 [1926], 60, 669, 707 [1927], 61, 278 [1928], 62, 2953 [1929]. ²⁾ G. Hahn, B. 60, 1681 [1927].

³⁾ Fourneau u. Fiore, Compt. rend. Acad. Sciences 148, 1770, 150, 976; Bull. Soc. chim. France [4] 9, 1037.