

enthalten mußte, nach E. Fischer¹⁰⁾ zur neuerlichen Benzoylierung mit 10 ccm Wasser, 10 g gepulvertem Natriumcarbonat und 5 g Benzoylchlorid etwa 2 Stdn. geschüttelt. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, abfiltriert, im Filtrat die Säuren mit Salzsäure ausgefällt und mit Äther restlos aufgenommen. Aus dem Rückstand nach dem Abdampfen des Äthers wurde die Benzoesäure durch mehrmaliges Auskochen mit Ligroin entfernt und der verbleibende Rest in ca. 10 ccm Benzol gelöst. Nach längerem Stehen hatten sich, neben einer pulvrigen Trübung, kleine Mengen (etwa 0.1 g) einer Substanz in schönen Krystallwarzen abgeschieden, die nochmals aus Benzol, sowie aus Wasser umgelöst wurden. Schmp. 144–146°.

0.0211 g Sbst., in 0.2435 g wäbr. Kalilauge (enthaltend 0.0073 g KOH) gelöst, zeigten $[\alpha]_D^{20} = +31.4^\circ$.

3.574 mg Sbst.: 0.235 ccm N (750 mm, 17°, Pregl).

$C_{10}H_{11}O_3N$. Ber. N 7.26. Gef. N 7.64.

Ein nach E. Fischer durch Hydrolyse von Seide hergestelltes Präparat von *l*(+)-Alanin wurde benzoyliert und zeigte nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol und Wasser einen Schmp. von 145–146°, $[\alpha]_D^{20} = +33.0^\circ$ (E. Fischer¹⁰⁾ gibt für eine Säure, die er durch optische Spaltung von *racem.* Benzoyl-alanin erhalten hatte, die demnach sicher frei von Racemverbindung war, einen Schmp. von 150–151° und $[\alpha]_D^{20} = +37.1^\circ$ an). Der Misch-Schmelzpunkt mit der durch Hydrolyse erhaltenen Säure und dem durch Oxydation gewonnenen Präparat lag bei 145°.

464. Walter Hieber und Fritz Leutert: Äthylendiamin-substituierte Eisencarbonyle und eine neue Bildungsweise von Eisencarbonylwasserstoff (XI. Mitteil. über Metallcarbonyle¹⁾).

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

(Eingegangen am 31. Oktober 1931.)

Amin-substituierte Eisencarbonyle, in denen neben 2–3 Mol. Kohlenoxyd pro Atom Eisen nur koordinativ an das Metallatom gebundene Moleküle auftreten — sog. „reine Koordinations-Verbindungen“ — sind bisher stets nur durch Einwirkung von Pyridin auf Eisenpenta- und -tetracarbonyl erhalten worden, dessen Anwesenheit selbst für die Bildung ammoniak- und äthylendiamin-haltiger Eisencarbonyle notwendig war²⁾. Die Abbaureaktion der Eisencarbonyle kann entsprechend auch mit Pyridin am weitesten geführt werden, indem hierbei letzten Endes sich das Dieisen-tripyridin-tetracarbonyl, $Fe_2(CO)_4Pyr_3$, mit nur 2 Mol. CO/Fe bildet. Ein analoges Derivat mit Äthylendiamin konnte noch nicht erhalten werden, vielmehr entsteht gewöhnlich stets das besonders stabile Dieisen-diäthylendiamin-pentacarbonyl, $Fe_2(CO)_5en_2$, mit 2.5 Mol. CO/Fe³⁾.

Im folgenden wird die Reaktion des Eisentetracarbonyls mit Äthylendiamin-Monohydrat untersucht. Sie erbrachte insbesondere

¹⁰⁾ B. 32, 2451 [1899].

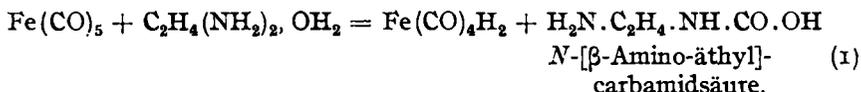
¹⁾ X. Mitteil.: W. Hieber, Ztschr. anorgan. u. allgem. Chem. 1931, 202; IX. Mitteil.: W. Hieber u. H. Vetter, B. 64, 2340 [1931].

²⁾ W. Hieber u. Mitarb., B. 63, 973 [1930].

³⁾ W. Hieber u. F. Sonneckalb, B. 61, 558, 2421 [1928].

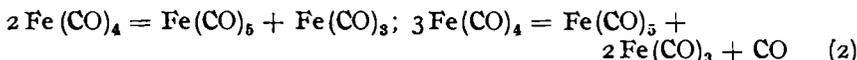
einen weiteren Einblick in die charakteristische Reaktionsweise der Eisencarbonyle; ferner konnte die der genannten Pyridin-Verbindung analoge Äthylendiamin-Verbindung mit 2 Mol. CO/Fe hierbei isoliert und damit erst der Vergleich jeweils entsprechender äthylendiamin- und pyridin-substituierter Eisencarbonyle, der nicht nur vom rein systematischen Standpunkt aus von Bedeutung war, lückenlos durchgeführt werden.

Äthylendiamin-Monohydrat gibt mit Eisenpentacarbonyl bereits bei milden Bedingungen unter Carbonatbildung die für das Pentacarbonyl typische Basenreaktion⁴⁾:

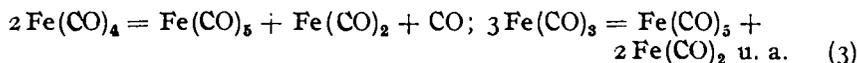


Hierbei erfolgt lediglich Gelbfärbung der Lösung; eine Gasentwicklung findet nicht statt, der Carbonylwasserstoff (Hydrocarbonyl) verbleibt als solcher in Lösung und wird erst bei höherer Temperatur unter Rotfärbung zersetzt (s. u.). Die Reaktion kommt daher bei gewöhnlicher Temperatur nach Abscheidung der Carbamidsäure zum Stillstand.

Mit Eisentetracarbonyl reagiert dagegen das Äthylendiamin-Monohydrat sofort unter Gasentwicklung und Bildung einer tiefroten Lösung. Dies beruht auf den schon mehrfach untersuchten für das Tetracarbonyl charakteristischen Disproportionierungen, die stets unter Entbindung von CO zu Penta- und Tricarbonyl führen⁵⁾:



Im System Äthylendiamin-hydrat-Tetracarbonyl werden diese Umsetzungen dadurch verursacht und wesentlich gefördert, daß das gebildete Pentacarbonyl nunmehr mit einem Teil des Amin-Hydrats die genannte Basenreaktion eingeht, während gleichzeitig die Tricarbonyl-Komponente unter Anlagerung von Amin stabilisiert wird. Selbst Verbindungen mit nur 2 Mol. CO/Fe können so nach demselben Prinzip aus Tetra- und Tricarbonyl weiter entstehen:



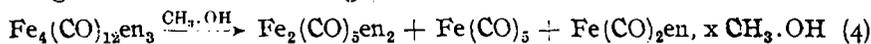
Die Existenz von Verbindungen mit nur noch 2–3 Mol. CO/Fe in dem tiefroten Reaktionsgemisch kann tatsächlich präparativ direkt nachgewiesen werden. Aus der zunächst bei milden Bedingungen (40°) erhaltenen, tiefroten Lösung läßt sich auf Zusatz von Wasser eine rotbraune Verbindung der Zusammensetzung $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{en}_3$ isolieren, die also — wie die früher⁶⁾ beschriebene, gelbrote Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{en}$ — nur noch 3 Mol. CO/Fe enthält. Sie ist durch außerordentliche Empfindlichkeit ausgezeichnet; an der Luft erfolgt sofort Zersetzung unter Bildung von Tetracarbonyl: $4 \text{Fe}(\text{CO})_3, 3 \text{en} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = [\text{Fe}(\text{CO})_4]_3 + \text{FeO} + 3 \text{en}$, wonach man die Substanz auch

⁴⁾ W. Hieber u. F. Leutert, *Naturwiss.* **19**, 360 [1931] und loc. cit.

⁵⁾ W. Hieber u. E. Becker, *B.* **63**, 1405, 1411 [1930]. — In den Gleichungen bleibt der Einfachheit halber die trimere Struktur des Tetracarbonyls, $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$, unberücksichtigt.

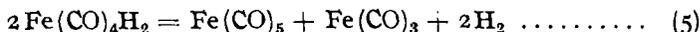
⁶⁾ loc. cit. (Anm. 5), S. 1408.

als Molekül-Verbindung, entspr. $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$, $\text{Fe}(\text{en})_3$, auffassen könnte. In der tiefroten methylalkoholischen Lösung der Verbindung tritt aber, auch unter Sauerstoff-Ausschluß, noch eine andere Zersetzung ein, indem streng im Sinne der Gleichung:



quantitative Abscheidung des unlöslichen, sehr stabilen Dieisen-diäthylendiamin-pentacarbonyls erfolgt.

Derselbe Vorgang (4) spielt sich auch in dem System Äthylendiaminhydrat-Tetracarbonyl ab, ohne daß es hierbei zur Krystallisation der löslichen Substanz $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{en}_3$ kommt. Aus der Reaktionslösung scheidet sich vielmehr bei fortgesetztem Erhitzen bis auf ca. 80° direkt das $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{en}_2$ aus, während das gleichzeitig gebildete Pentacarbonyl der erwähnten Basen-Reaktion (1) unterliegt. — Bis zu diesem Stadium der Reaktion wird ausschließlich CO frei, und zwar insgesamt nur ca. 0.6 Mol./Fe. Erst beim Erwärmen auf über 80° entsteht neben weiteren, wesentlichen CO-Mengen auch Wasserstoff infolge der Selbstzersetzung des Hydrids⁷⁾:



Gleichzeitig erfolgt jetzt die Auflösung des roten $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{en}_2$, vermutlich infolge Zersetzung in eine Tri- und Di-carbonyl-komponente. Der fortgesetzte Abbau unter CO-Abgabe, sowie die Disproportionierungen, namentlich auch der Tricarbonyl-Verbindungen (Gleich. 3 und 4), die im Wechselspiel der Reaktionen (1—5) immer neu sich wiederholen, führen schließlich dazu, daß in der bis auf 145° erhitzten Reaktionslösung nur noch carbonylhaltige Substanzen mit 2 CO/Fe verbleiben, deren weiterer Abbau ohne völlige Zersetzung unter Abscheidung von Eisen nicht mehr möglich ist. Aus der zuletzt gelben Lösung krystallisiert ein neues äthylendiaminhaltiges Substitutionsprodukt der Zusammensetzung $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{en}_3$.

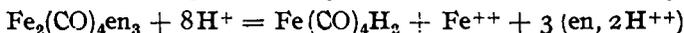
Die Menge Wasserstoff, die infolge der Hydrid-Zersetzung (5) bei diesem ganzen Prozeß insgesamt frei wird, muß derjenigen der gleichzeitig gebildeten Carbamidsäure äquivalent sein (Gleich. 1 und 5). Dies ist auch tatsächlich der Fall, wie die Messung der CO_2 -Menge ergab, die man am Ende der Reaktion beim Ansäuern des basischen Reaktionsgemisches erhält⁸⁾. Auch die Mengen CO und CO_2 , die insgesamt gemessen werden, betragen annähernd 2 Mol. (ber. auf das angewandte Tetracarbonyl), entsprechend dem Abbau des Tetracarbonyls zu einem Dicarbonyl-Derivat, der somit nicht nur durch die Disproportionierungen, denen das reaktionsfähige Tetracarbonyl an sich leicht unterworfen ist, bedingt wird, sondern wesentlich auch auf der Oxydation eines Teils des CO zu CO_2 infolge der Basen-Reaktion des intermediär gebildeten Pentacarbonyls beruht.

Das Dieisen-triäthylendiamin-tetracarbonyl ist — mehr noch als die bisher bekannten substituierten Eisencarbonyle — durch sein höchst

⁷⁾ Naturwiss., loc. cit. (Anm. 4). — Bei reinem, isoliertem Hydrid erfolgt diese Zersetzung überaus leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur; in der Lösung des Amin-Hydrats ist aber das Hydrocarbonyl, wie auch in Alkalilauge, wesentlich stabilisiert.

⁸⁾ Natürlich dürfen hierbei die Gase, die sich beim Ansäuern neben CO_2 noch entwickeln — wesentliche Mengen H_2 und Spuren CO — nicht mitgerechnet werden, da ihre Entstehung auf der unten beschriebenen Säure-Zersetzung des $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{en}_3$ beruht.

charakteristisches Verhalten gegenüber Säuren bemerkenswert. Mit verd. Schwefelsäure erfolgt nämlich genau im Sinne der Gleichung:



Bildung von Eisencarbonylwasserstoff, der auf diese Weise erstmals^{8a)} rein isoliert werden konnte. Er entweicht infolge seiner Flüchtigkeit leicht quantitativ aus der schwefelsauren Lösung und wird in Vorlagen bei -180° kondensiert und analysiert. Das Eisen liegt je zur Hälfte als Eisen(II)-Ion und Hydrid-Verbindung vor. Wird das Hydrocarbonyl nicht ausgefroren, so zerfällt es bei gewöhnlicher Temperatur oder noch besser beim Durchleiten durch Alkohol bzw. Glycerin nach Gleich. 5, und der Wasserstoff wird quantitativ als solcher gemessen. In gleicher Weise läßt sich direkt zeigen, daß beim Ansäuern des Reaktionsgemisches, das man aus Eisentetracarbonyl und Äthylendiamin-Hydrat im Endeffekt beim Erhitzen bis auf 145° unter quantitativer Bildung der Verbindung $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{en}_3$ erhält, $1/2$ Mol. H_2 pro Atom Eisen (ber. auf das angewandte Tetracarbonyl) frei wird.

Vergleicht man in der folgenden Übersicht die nunmehr bekannten pyridin- und äthylendiamin-substituierten Carbonyle gleichen CO-Gehalts, so fällt auf, daß die ersteren stets tiefer farbig sind:

$\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Pyr}$		$\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Pyr}_3$
tief rotbraun		tief rotbraun
$\text{Fe}(\text{CO})_2\text{en}$	$\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{en}_2$	$\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{en}_3$
helianthinfarben	carminrot	blaßgelb

Dies beruht jedenfalls nicht nur auf der Verschiedenheit der Bindung der organischen Komponenten — Pyridin oder Äthylendiamin — an Eisen, sondern ist wesentlich auch durch die Zahl der Koordinationsvalenzen des Metalls verursacht. Da das Äthylendiamin 2 Koordinationsstellen besetzt, so muß das Eisen in den Äthylendiamin-Verbindungen mehr Valenzen betätigen, als in den entsprechenden Pyridin-Derivaten. Diese Regel gilt auch innerhalb der Reihe der Äthylendiamin-Verbindungen: je weniger Koordinationsvalenzen insgesamt vorliegen, desto tiefer die Farbe der Substanzen. Die Verbindungen $\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{en}_2$ und das oben beschriebene, rotbraune $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{en}_3$ mit je 9 Valenzen auf 2 Atome Eisen sind so tiefer farbig als die beiden anderen Äthylendiamin-Verbindungen mit je 10 Valenzen/2 Fe. In sämtlichen Fällen können auch die Äthylendiamin-Verbindungen stets mit koordinativ 6-wertigem Eisen formuliert werden, unter Verknüpfung der beiden Metallatome durch 2 bzw. 3 CO-Brücken, z. B. $\text{en}_2\overset{6}{\text{Fe}}\cdot\overset{6}{\text{CO}}\cdot\overset{6}{\text{Fe}}(\text{CO})_2\text{en}$, während die Substitutionsprodukte mit Pyridin auch koordinativ 4-wertiges Metallatom enthalten müssen⁹⁾. Hervorgehoben sei noch, daß das $\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{en}_2$ von allen

^{8a)} Bereits im November 1929; gleichzeitig auch (von F. Mühlbauer) durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Natriumalkoholat, was gegenüber den Äußerungen von H. Hock und H. Stuhlmann, Chem.-Ztg. 55, 874 [1931], die übrigens in wichtigen Teilen schon experimentell nicht haltbar und durch unsere Versuchs-Ergebnisse seit langem wesentlich überholt sind, bemerkt sei. W. Hieber.

⁹⁾ vgl. die Konstitutionsformeln B. 63, 974 [1930]; betr. der dimeren Struktur für die Tricarbonyl-Verbindungen s. l. c., S. 1410. — $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{en}$ leitet sich aus dem $\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{en}_2$ durch Ersatz von 1 „en“ durch 2 CO ab, s. die oben erwähnte Konstitutionsformel; $\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{en}_2$ kann ebenso als Derivat des Diiseneisencarbonyls betrachtet werden, B. 61, 559 [1928].

genannten Derivaten bei weitem das stabilste ist, was möglicherweise mit seiner Struktur — 3CO -Brücken zwischen den beiden koordinativ 6-wertigen Eisenatomen, $\text{en}(\text{CO})\overset{6}{\text{Fe}}(\text{CO})\overset{6}{\text{Fe}}(\text{CO})\text{en}$ — zusammenhängt.

Beschreibung der Versuche.

Quantitative Untersuchung der Reaktion des Eisentetracarbonyls mit Äthylendiamin-Monohydrat.

Um die bei der Einwirkung von Äthylendiamin-Hydrat auf Eisentetracarbonyl in jedem einzelnen Versuchs-Stadium entstehenden Gase zu messen, verwendet man die früher¹⁰⁾ beschriebene „Carbonyl-Apparatur“. Der mehr zylindrisch ausgebildete Gefäßraum besitzt jedoch nur einen Inhalt von ca. 20 ccm; an Stelle des seitlich angesetzten Kühlers wird ferner nur ein kurz aufsteigendes, mit Hahn versehenes Verbindungsrohr benützt, das man mit einigen Vorlagen (mit Hilfe von Schliffen bzw. verschmolzen!) und mit einer Quecksilber-Pumpe verbindet. Nach dem Einwiegen reinen Tetracarbonyls in das mit Stickstoff gefüllte Reaktionsgefäß wird die ganze Apparatur völlig evakuiert; die Vorlagen werden zwecks Zurückhaltung carbonylhaltiger Zersetzungsprodukte auf -80° und -180° gekühlt. Schließlich läßt man durch das Tropftrichterchen Äthylendiamin-Hydrat vorsichtig zum Tetracarbonyl einlaufen. Die Reaktion setzt sofort unter Aufschäumen und Entbindung von CO ein, wobei eine tiefrote Lösung entsteht.

In dem folgenden Versuch kamen 0,3616 g Tetracarbonyl und ca. 0,5 ccm Äthylendiamin-Monohydrat („Kahlbaum“) (mol. Verhältnis etwa 1 : 3) zur Verwendung¹¹⁾.

Die Tabelle enthält die in den einzelnen Temperatur-Bereichen entwickelten Gas mengen¹²⁾.

Temperatur	ccm CO_2	ccm CO	ccm H_2	Mol./Fe		
				CO_2	CO	H_2
bis 40°	—	15.3	—	—	0.318	—
$40-80^{\circ}$	0.18	14.2	—	0.004	0.295	—
$80-145^{\circ}$	0.36	62.2	15.2	0.008	1.290	0.316
				$\text{CO}_2 + \text{CO} = 1.915 \text{ Mol.}$		

Bis 80° wird somit fast nur CO frei, insgesamt 0,6 Mol./Fe. Bei ca. 90° scheidet sich das charakteristische, carminrote $\text{Fe}_2(\text{CO})_9\text{en}_2$ aus, das erst oberhalb 120° wieder in Lösung geht, wobei das Reaktionsgemisch braun und schließlich gelb wird. Gleichzeitig wird hierbei erst Wasserstoff (Gleich. 5) neben größeren Mengen Kohlenoxyd entwickelt. Zuletzt erstarrt das ganze Gemisch zu einer blaßgelben Krystallmasse.

Zur Untersuchung der Säure-Reaktion des entstandenen Produkts in derselben Versuchsreihe wird nunmehr zwischen Reaktionsgefäß und Kühlvorlagen (nur bis -40°) noch ein mit wenigen ccm Glycerin beschickter

¹⁰⁾ Abbildung s. B. 68, 978 [1930].

¹¹⁾ Zur Auswertung der Versuche muß lediglich die Menge Tetracarbonyl, nicht diejenige des in mäßigem Überschuß anzuwendenden Diamins genau bekannt sein.

¹²⁾ Sämtliche Angaben beziehen sich — auch im folgenden — auf 0° und 760 mm.

Blasenzähler¹³⁾ eingeschaltet. Nach dem Einlassen kalter verd. Schwefelsäure setzt sofort sehr lebhaft Gasentwicklung ein, und das Glycerin wird infolge Auflösung der flüchtigen, carbonylhaltigen Zersetzungsprodukte tiefrot (Zersetzung des $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ nach Gleich. 5). Nunmehr werden die entstandenen Gase abgepumpt, wobei die restlichen Mengen CO_2 durch Auskochen der sauren Lösung im Hochvakuum völlig auszutreiben sind. Zum Schluß bestimmt man das in der sauren Lösung vorhandene Eisen(II)-Ion, sowie — durch Zersetzung mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak — das Carbonyl-Eisen in Blasenzähler und Vorlage.

0.3616 g Tetracarbonyl: 0.0866 g Fe_2O_3 aus Fe^{++} , entspr. 50.36% Fe vom Gesamt-Fe; 0.0845 g Fe_2O_3 aus Carbonyl-Fe, entspr. 49.16% Fe vom Gesamt-Fe.

	CO_2	CO	H_2
ccm	14.80	0.63	24.30
Mol/Fe	0.307	0.013	0.505

Die Menge CO_2 ist somit innerhalb der Meßfehler der vor dem Ansäuern entwickelten Menge H_2 (0.316 Mol.) äquivalent. Ferner entspricht die Menge Wasserstoff, die bei der Säure-Reaktion frei wird, dem gebildeten Ferro-Ion und beträgt $\frac{1}{2}$ Mol. vom umgesetzten Gesamt-Eisen.

Darstellung der Verbindungen.

Tri-[eisentetracarbonyl]-triäthylendiamin-Eisen: 3.5 g Tetracarbonyl werden in der Carbonyl-Apparatur unter Ausschluß des Luft-Sauerstoffs in 4.2 ccm Äthylendiamin-Monohydrat gelöst. Zu der bei gewöhnlicher Temperatur unter CO-Entwicklung erhaltenen, tiefroten Lösung fügt man ca. 50 ccm mit Stickstoff gesättigtes Wasser und erwärmt sehr vorsichtig unter häufigem Umschütteln durch Eintauchen in heißes Wasser, bis sich eine größere Menge braunroter Krystalle ausgeschieden hat. Zu langes Erhitzen bedingt sofort die Abscheidung des stabilen $\text{Fe}_2(\text{CO})_9\text{en}_2$.

Rotbraune, pyrophore Blättchen, die in Wasser, Alkohol und Äther wenig löslich sind; größer ist die Löslichkeit in Methanol. Die rote methylalkoholische Lösung der Substanz wird an der Luft unter Abscheidung von Tetracarbonyl rasch grün; unter Stickstoff tritt bereits nach kurzer Zeit Zersetzung dieser Lösung infolge Krystallisation des carminroten $\text{Fe}_2(\text{CO})_9\text{en}_2$ ein. Verd. Säuren lösen die Verbindung zunächst ebenfalls mit tiefroter Farbe, erst danach bilden sich Tetracarbonyl und Eisenhydrocarbonyl (Geruch!).

$\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\text{C}_2\text{H}_4[\text{NH}_2]_3)_3$. Ber. Fe 30.20, N 11.36, CO 45.43.

Gef. „ 30.42, „ 11.63, „ 44.80.

Der Stickstoff-Wert ist infolge anhaftenden Diamins leicht etwas zu hoch; die Bestimmung erfolgt nach der früher¹⁴⁾ genannten Methode. — Das Kohlenoxyd wird durch Zersetzung der Substanz mit reichlich Brom bestimmt; die hierbei erhaltenen, oft etwas zu niedrigen Werte sind auf eine geringe Bildung von Bromphosgen in der Kühlspirale der hierzu notwendigen Apparatur¹⁴⁾ zurückzuführen.

In einem besonderen Versuch wurde die Zersetzung der Verbindung in ihrer Methanol-Lösung quantitativ untersucht, und damit eine wesentliche Stütze für die Richtigkeit ihrer Zusammensetzung erbracht (Gleich. 4). Das

¹³⁾ Abbildung s. B. 64, 2345 [1931]. — Glycerin ist wegen seiner Nichtflüchtigkeit und der zersetzenden Wirkung, die es auf $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ ausübt, besonders geeignet.

¹⁴⁾ B. 63, 980, 983 [1930].

aus der frisch bereiteten Lösung unter Stickstoff sich abscheidende $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{en}_2$ wird nach einigen Stunden auf einem gewogenen Filtertiegel abgesaugt und im rotbraunen Filtrat der Rest des Eisens bestimmt. Da die Spaltprodukte ziemlich genau gleiches Molekulargewicht besitzen, muß die Zersetzung bezüglich des Eisens annähernd hälftig verlaufen.

0.4596 g Sbst.: 0.2280 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{en}_2$, entspr. 98.90% d. Th.; im Filtrat gef.: 15.23% Fe, entspr. 50.43% vom Gesamt-Fe.

Zur Darstellung des Dieisen-triäthylendiamin-tetracarbonyls versetzt man 3.8 g Tetracarbonyl mit 4 ccm Äthylendiamin-Monohydrat. Ist die erste stürmische Reaktion beendet, so erwärmt man langsam auf 145° . Das bei 90° ausgeschiedene $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{en}_2$ geht bei weiterem Erhitzen wieder in Lösung, gleichzeitig wird das Reaktionsgemisch braun. Man setzt bei 145° das Erhitzen noch so lange fort, bis die Lösung hell geworden ist und fast ganz zu einer blaßgelben Krystallmasse erstarrt. Nach dem Erkalten wird zur Entfernung des überschüssigen Diamins und der gebildeten Carbamidsäure kurz mit absol. Alkohol extrahiert, abgesaugt und mit absol. Petroläther gewaschen.

Die schwach gelbstichigen Krystalle nehmen an der Luft einen smaragdgrünen, dem Mohrschen Salz ähnlichen Farbton an infolge der Bildung feinst verteilten Tetracarbonyls: $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{en}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Fe}(\text{CO})_4$ (polymer) + $\text{FeO} + 3\text{en}$. Die Substanz ist kaum löslich in Äthylalkohol oder Äther, besser in Methylalkohol. Beim Übergießen mit Säuren tritt der intensive, außerordentlich widerliche Geruch des Eisencarbonylwasserstoffs auf, der an der Luft unter Ausstoßung brauner Eisenoxyd-Nebel verbrennt; mit verd. Salpetersäure oder 50-proz. Schwefelsäure findet spontan Verpuffung statt. Wird die bei der Darstellung erhaltene Reaktionsmasse rücksichtslos weiter (über 145°) erhitzt, so tritt alsbald völlige Zersetzung unter Abscheidung feinst verteilten metallischen Eisens ein.

$\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4[\text{NH}_2]_2)_3$. Ber. Fe 27.65, N 20.82.

Gef. „ 27.41, „ 20.64.

Zur Bestimmung des Eisens wird, um Verluste infolge Bildung flüchtigen Hydrocarbonyls zu vermeiden, die methylalkohol. Lösung der Substanz direkt mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak zersetzt. — Die Kohlenoxyd-Bestimmung mit Hilfe der Brom-Zersetzung ergab keine exakten Werte, da die Substanz mit Brom völlig verkleistert. Die angegebene Formel wird jedoch durch den beschriebenen Reaktionsverlauf und insbesondere durch die Säure-Reaktion der Verbindung sichergestellt.

Die Säure-Reaktion der Verbindung wird, wie oben (S. 2836/7) beschrieben, mit verd. Schwefelsäure durchgeführt. Im folgenden Versuch zur Bestimmung des Wasserstoffs wurden die carbonyl-haltigen Gase durch Glycerin zersetzt und in einer Kühlspirale (-80°) kondensiert.

0.4166 g Sbst.: 25.0 ccm H_2 , entspr. 0.98 Mol. H_2/Fe .

Mitunter sind die Präparate durch einen Gehalt an β -Aminoäthyl-carbamidsäure verunreinigt, und geben dann — abgesehen von den anderen analytischen Ungenauigkeiten — mit verd. Schwefelsäure noch eine merkliche Menge Kohlendioxyd.

Zur Bestimmung des bei der Säure-Zersetzung gebildeten Ferro-Eisens werden in einem Scheidetrichter im N_2 -Strom nach der Reaktion mit verd. Schwefelsäure die carbonyl-haltigen Zersetzungsprodukte samt dem Carbonylwasserstoff direkt mit Äther ausgezogen, der sich hierbei tiefrot färbt. Das Fe^{++} wird nach Ablassen der wäßrigen Lösung bestimmt. Ein kleiner Teil des Hydrocarbonyls bzw. des entstandenen, roten Tricarbonyls wird hierbei auch durch die Säure unter Bildung von Ferrosalz zersetzt.

0.8039 g Sbst.: 0.1648 g Fe_2O_3 aus Fe^{++} , entspr. 52.68% Fe vom Gesamt-Fe.

Isolierung des Eisencarbonylwasserstoffs.

Um das bei der genannten Säure-Reaktion entstehende, flüchtige Eisencarbonylhydrid zu isolieren, muß auf peinlichsten Sauerstoff-Ausschluß und rasche Tiefkühlung der entweichenden Gase geachtet werden. Die Zersetzung mit verd. Schwefelsäure führt man daher im Hochvakuum einer am Ende der Apparatur (S. 2836) befindlichen Diffusions-Quecksilberpumpe durch. Zwischen Reaktionsgefäß und Pumpe befindet sich eine Reihe von Stockschen Vorlagen, die — zur Kondensation der Feuchtigkeit oder von Fremdgasen — auf -20° , -40° und -80° gekühlt sind. Das Hydrocarbonyl, das sich bereits bei -80° kondensiert, wird schließlich noch in eine auf -190° (Stickstoff) gekühlte Falle umdestilliert.

Um das Carbonylhydrid, das sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur rasch zersetzt (S. 2834), einwandfrei zu identifizieren, wurde noch eine Eisen-Bestimmung durchgeführt. Hierzu wird es in eine zuvor tarierte, möglichst leichte Stocksche Falle (-190°) eindestilliert. Der Inhalt der Vorlage, deren Ansätze mit gutem Hochvakuum-Hähnen versehen sind, muß so groß sein, daß nach der Selbstersetzung des Hydrids unter Wasserstoff-Entbindung noch Unterdruck herrscht. Die Menge eindestillierten Hydrocarbonyls wird durch Wägung bei gewöhnlicher Temperatur festgestellt, nachdem das Hydrid unter Abscheidung von Penta- und rotem Tricarbonyl, das gleichmäßig die Gefäßwände bedeckt, schon zerfallen ist. Alsdann wird das gesamte Eisen durch Einlassen von alkalischem Wasserstoffsperoxyd als Eisen(III)-hydroxyd ausgefällt. Entsteht nunmehr Überdruck infolge der freiwerdenden Gase (O_2 aus dem H_2O_2 , CO , CO_2), so dürfen dieselben nicht einfach abgeblasen werden, bevor das Pentacarbonyl quantitativ zersetzt ist; es wurde hierbei auch eine mit Wasserstoffsperoxyd beschickte zweite Vorlage vorgeschaltet, durch die man die noch carbonyl-haltigen Gase langsam entweichen läßt. Das gesamte Eisenhydroxyd wird schließlich mit verd. Salzsäure wieder gelöst und das Eisen wie üblich bestimmt.

0.2606 g Subst.: 0.1215 g Fe_2O_3 . — $Fe(CO)_4H_2$. Ber. Fe 32.88. Gef. Fe 32.61.

Der Eisencarbonylwasserstoff wird am einfachsten auf Grund der Basen-Reaktion des Eisenpentacarbonyls⁴⁾ aus Alkalilauge und Pentacarbonyl dargestellt und kann hierbei auch in größerer Menge isoliert werden. Seine Analyse, besonders hinsichtlich der verschiedenen Möglichkeiten der exakten Wasserstoff-Bestimmung, sowie seine Eigenschaften werden in anderem Zusammenhang mitgeteilt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. In gleicher Weise danken wir auch der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg und der I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Ludwigshafen.

465. A. E. Tschitschibabin und I. L. Knunjanz:
Über die Einwirkung von Aldehyden auf das α -Amino-pyridin
und auf das α -Dimethylamino-pyridin.

(Eingegangen am 21. Oktober 1931.)

Vor einiger Zeit haben wir gefunden¹⁾, daß bei der Einwirkung von Formaldehyd auf das α -Amino-pyridin in Ameisensäure gleichzeitig zwei Reaktionen eintreten: 1) Kondensation unter Bildung eines Di-pyridylmethan-Derivats und 2) Methylierung der Aminogruppe, so daß sich als

¹⁾ Tschitschibabin, Knunjanz, B. 62, 3048 [1929].