

### 161. W. Hieber und C. Scharfenberg: *Einwirkung organischer Schwefelverbindungen auf die Carbonyle des Eisens (XXXI. Mitteil. über Metallcarbonyle).*

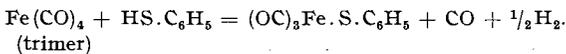
[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 24. Juli 1940.)

Die Entstehung von Metallcarbonylen bei Kohlenoxydreaktionen von Metallsalzen ist in letzter Zeit immer häufiger beobachtet worden<sup>1)</sup>. Besonders sinnfällig tritt sie bei gewissen normalen und komplexen Salzen von Metallen der Eisengruppe in Erscheinung. So bildet sich Nickelcarbonyl bereits durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Nickelmercaptid und sogar Nickelsulfid in alkalischem Medium<sup>2)</sup>. Später wurde gefunden, daß auch Nickelsalze organischer Thiosäuren mit Kohlenoxyd gewöhnlich leicht Nickelcarbonyl geben<sup>3)</sup>. Beim Kobalt liegen die Verhältnisse grundsätzlich ähnlich; nur beruht hier im allgemeinen die Kohlenoxydreaktion auf der Bildung von CO-ärmeren Derivaten des Kobaltcarbonyls oder von Kobaltcarbonylwasserstoff  $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ , der dann nach dem Ansäuern frei wird und sekundär unter Wasserstoffabgabe in reines Kobaltcarbonyl zerfällt<sup>4)</sup>. Beim Kobaltxanthogenat oder -dithiocarbaminat konnte der Reaktionsverlauf dem Verständnis näher gebracht werden<sup>5)</sup>, ohne daß es jedoch bisher möglich war, ihn restlos aufzuklären. Insbesondere läßt sich über die erwähnte Nickelcarbonylbildung nichts Sicheres aussagen, zumal es noch nicht gelang, Zwischenprodukte zu fassen<sup>6)</sup>.

Die Aufklärung des Mechanismus solcher Reaktionen erscheint angesichts der Möglichkeit, hierauf Darstellungsmethoden von Metallcarbonylen zu gründen, von Interesse. Sie wird u. a. auch dadurch angestrebt, daß man — von der umgekehrten Seite her — auf reine Metallcarbonyle organische Schwefelverbindungen einwirken läßt.

Besonders erfolgreich erwiesen sich in dieser Hinsicht die Reaktionen der Tetracarbonyle von Eisen und Kobalt mit Äthyl- und Phenylmercaptan (Thiophenol)<sup>7)</sup>. Es entstehen dabei in glatter Reaktion sehr gut kristallisierte Mercaptometallcarbonyle mit formal einwertigem Metall:



Die analoge Äthylverbindung ist dimer gebaut, entsprechend  $[\text{Fe}(\text{CO})_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5]_2$ <sup>8)</sup>. Die Verbindungen verdienen in verschiedener Hinsicht Interesse: So sind sie außerordentlich stabil und haben typischen Nicht-elektrolyt-Charakter; im Vakuum sind sie sogar sublimierbar<sup>9)</sup>. Die

<sup>1)</sup> Vergl. die in der zusammenfassenden Abhandlung über Metallcarbonyle zit. Literatur: W. Hieber, Ztschr. Elektrochem. **43**, 395 [1937].

<sup>2)</sup> W. Manchoy u. H. Gall, B. **62**, 678, 681 [1929].

<sup>3)</sup> Noch unveröffentlicht; vergl. H. Schulten, Dissertat. Techn. Hochschule München 1937 (D 91); A. Schlecht, Dissertat. T. H. München 1938 (D 91).

<sup>4)</sup> W. Hieber u. H. Schulten, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **232**, 29 [1937].

<sup>5)</sup> W. Hieber, Angew. Chem. **49**, 463 [1936]; H. Gelbert, Dissertat. T. H. München 1940 (D 91):  $4\text{CoCl}_2 + 4\text{CO} + 9\text{KXa} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{alkalisch}} 3\text{CoXa}_3 + \text{CoH}(\text{CO})_4 + \text{KOH} + 8\text{KCl}$  (Xa =  $\cdot\text{S} \cdot \text{C}[\text{S}] \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ).

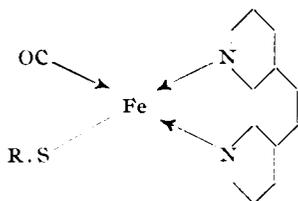
<sup>6)</sup> Vergl. H. Behrens, Dissertat. T. H. München 1940 (D 91).

<sup>7)</sup> W. Hieber u. P. Spacu, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **233**, 354 [1937].

<sup>8)</sup> W. Hieber u. P. Spacu, l. c., sowie H. Reihlen u. Mitarb., A. **472**, 270 [1929].

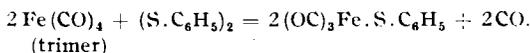
<sup>9)</sup> Nach neueren Versuchen.

Metall-Schwefel-Bindung ist also unpolarer Natur; es handelt sich um sogenannte „Durchdringungskomplexe“, die jedoch kein symmetrisches Elektronensystem besitzen. Bei Substitutionsreaktionen mit anderen Molekülen, namentlich Aminien, wird das Kohlenoxyd teilweise ersetzt; die Derivate enthalten noch 2 oder wenigstens 1 Mol. Kohlenoxyd je Metallatom, z. B.



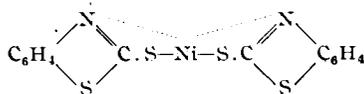
a) Reaktionen des Eisentetracarbonyls mit organischen Disulfiden, substituierten Mercaptanen, Parathioformaldehyd, Thiosemicarbazid und Thioacetamid.

Im Anschluß an diese Versuche war es naheliegend, die Einwirkung anderer organischer Schwefelverbindungen auf Metallcarbonyle zu untersuchen. Der Reaktion mit Thiophenol wurde zunächst diejenige mit Diphenyldisulfid an die Seite gestellt. In Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen zeigte sich tatsächlich, daß sich bei der Umsetzung mit Eisentetracarbonyl das Tricarbonyl-Eisen I-thiophenolat bildet, jedoch ohne Wasserstoffentwicklung:



Die Verbindung entsteht quantitativ, die Substitution tritt jedoch etwas schwieriger ein als bei Thiophenol, nämlich erst bei längerem Erwärmen in benzolischer Lösung. Vielleicht spielt dabei eine Radikaldissoziation ( $-\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ) in siedendem Benzol eine Rolle<sup>10)</sup>.

Es wurden nun substituierte Mercaptane zum Studium der Reaktion mit Eisentetracarbonyl herangezogen, bei denen durch die Anwesenheit einer benachbarten, zur Nebervalenzbetätigung befähigten Gruppe die Möglichkeit zur Innerkomplexbildung vorlag. Eine besonders große Bildungstendenz derartiger cyclischer Mercaptocarbonyle konnte mit Recht vermutet werden. Es wurden hierzu zunächst Mercaptobenzthiazol<sup>11)</sup> und Thiosemicarbazid<sup>12)</sup> verwendet, von denen neuerdings zahlreiche innere Salze bekanntgeworden sind, z. B.



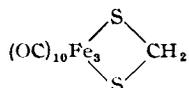
Mit Mercaptobenzthiazol verlief die Umsetzung in Ligroinlösung bei 55° zunächst normal, d. h. es wurden im Sinne der bekannten Reaktionsweise

<sup>10)</sup> A. Schönberg, F. Rupp, W. Gumlich, B. **66**, 1932 [1933]; Naturwiss. **21**, 561 [1933].

<sup>11)</sup> G. Spacu u. Mitarbb., Journ. prakt. Chem. **144**, 111 [1935]; desgl. mit den Metallen Cu, Pb, Bi, Cd, Hg, Tl, Au.

<sup>12)</sup> K. A. Jensen, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **221**, 6 [1934]; desgl. mit Pt, Ni, Cu.

tatsächlich 1 Mol. Kohlenoxyd und  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasserstoff je Atom Eisen frei; gleichzeitig entstand eine intensiv braunrote Lösung. Indessen gelang es nicht, ein entsprechendes Reaktionsprodukt zu fassen; vielmehr erhielt man beim Eindunsten lediglich einen Sirup, aus dem schließlich im Vakuum in geringer Menge eine schön krystallisierte tiefrote Substanz sublimierte. Sie besaß auf Grund ihrer großen Beständigkeit und ihres Gesamtverhaltens durchaus den Charakter eines Mercaptocarbonyls u. U. polymerer Struktur. Molekulargewichtsbestimmung und Gesamtanalyse führten schließlich einwandfrei zur Formel



d. h. einem (trimeren) Eisentetracarbonyl  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , in dem 2 Mol. CO durch den 2-wertigen Rest eines an sich unbekanntes Methylen-disulphydrats —S.CH<sub>2</sub>.S— ersetzt sind. Von Interesse ist hierbei die starke Beeinflussung der Eigenschaften des Tetracarbonyls infolge des Eintritts der Thiokomponente an Stelle von nur 2CO/3 Fe.

Bei der Reaktion des Mercaptobenzthiazols mit Eisentetracarbonyl ist also eine vollständige Zersetzung eingetreten, das Eisen bindet unter Zertrümmerung des Moleküls beide S-Atome der organischen Komponente: So groß ist die Tendenz zur Valenzbetätigung zwischen Metall- und S-Atomen. Eine genaue Aufklärung des Reaktionsmechanismus, insbesondere die Identifizierung organischer Nebenprodukte (Phenazinbildung?), war nicht möglich; ebenso muß die Frage des Zustandekommens der Methylen-gruppe — nachdem zunächst der am S gebundene Wasserstoff ( $\frac{1}{2}$  Mol. H<sub>2</sub>/Fe) normal entweicht (s. o.) — noch offen bleiben<sup>13</sup>). Eine weitere Stütze findet die Formulierung der Mercaptocarbonylverbindung schließlich durch die Feststellung ihrer Entstehung bei der Einwirkung von Parathioformaldehyd (SCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> auf Eisentetracarbonyl, wenn sie sich hierbei auch nur spurenhaf, nach mehrstündiger Einwirkung der Komponenten in siedender Benzol-lösung, bildet.

Die Reaktion zwischen Eisentetracarbonyl und Thiosemicarbazid führte überhaupt zu keiner definierten Kohlenoxydverbindung mehr. Bei der Umsetzung wurde zwar wieder 1 Mol. CO je Atom Fe frei, dagegen nur noch 0,35 Mol. H<sub>2</sub>. Aus dem gebildeten dunkelroten Sirup war kein einheitliches Produkt zu isolieren<sup>14</sup>).

Schließlich verliefen selbst Versuche mit Thiobrenzcatechin und Thio-salicylsäure, von denen sich bekannte innere Komplexsalze ableiten, ergebnislos. Thioacetamid gab bei der Reaktion mit Eisentetracarbonyl zunächst wieder normal 1 Mol. CO und  $\frac{1}{2}$  Mol. H<sub>2</sub> je Atom Eisen, ein definiertes Endprodukt ließ sich gleichfalls nicht fassen. Die Darstellung derartiger Verbindungen stößt präparativ schon deshalb auf große Schwierigkeiten, weil es sich hier meist zum Unterschied von Äthyl- und Phenyl-mercaptan, um feste Stoffe handelt, und weil das zu den Umsetzungen notwendige Lösungsmittel, das zur Vermeidung anderer Carbonylreaktionen indifferent sein muß — in Frage kommt daher immer nur Benzol oder Ligroin —, unter den ein-zuhaltenden milden Bedingungen auch im Vakuum kaum völlig zu entfernen ist<sup>14</sup>).

<sup>13</sup>) Möglicherweise ist eine hydrolytische Aufspaltung der —N=C<-Doppelbindung wie auch der C-S-Bindung infolge Anwesenheit von Spuren eindringender Feuchtigkeit während der lang dauernden Reaktion bzw. Sublimation nicht ausgeschlossen.

<sup>14</sup>) Über Einzelheiten dieser Versuche vergl. C. Scharfenberg, Dissertat. T. H. München 1939 (D 91).

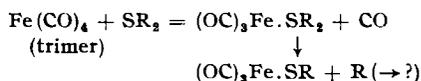
Somit sind überraschenderweise Mercaptoeisencarbonyle mit innerkomplex gebundenem Thiosäurerest nicht zu erhalten. Kleine konstitutive Einflüsse der organischen Komponente spielen bereits eine große Rolle. Dies zeigt sich eindrucksvoll schon bei der Reaktion von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thionaphthol mit Eisentetracarbonyl. Während die flüssige  $\alpha$ -Verbindung, in völliger Analogie zum Thiophenol und fast noch leichter als dieses, glatt die normale Mercaptotricarbonylverbindung gibt, führt das feste  $\beta$ -Isomere nur in sehr träger Reaktion zum Tricarbonylderivat, das außerdem infolge bald eintretender Selbstzersetzung recht schwierig analysenrein zu fassen ist. Die Tricarbonylverbindung mit  $\alpha$ -Thionaphthol erweist sich außerdem, zum Unterschied von der des Thiophenols, wie das Äthylmercapto-tricarbonyl als dimer:  $[(OC)_3Fe.S.C_{10}H_7]_2$ . Die Molekulargröße der entsprechenden Verbindung mit dem  $\beta$ -Isomeren war dagegen einwandfrei überhaupt nicht mehr festzustellen, weil beim Lösen Zersetzungserscheinungen auftraten. Jedenfalls besitzt die Verbindung noch höheren Polymerisationsgrad, etwa entsprechend dem 3—4-fachen der Formel  $(OC)_3Fe.S.C_{10}H_7$ . Sobebedeutend ist der Einfluß geringer Verschiedenheiten im Bau der organischen Thioverbindung.

#### b) Einwirkung von Thioäthern auf Eisencarbonyle.

In letzter Zeit sind besonders durch die Arbeiten von K. A. Jensen zahlreiche Salzverbindungen mit Thioäthern, Arsinen und Phosphinen bekannt geworden. Es lag daher nahe, auch die Einwirkung derartigen Stoffe auf Metallcarbonyle zu untersuchen, zumal schwefelhaltige Eisenverbindungen besonderes Interesse in der Chemie der Metallcarbonyle verdienen.

Die Reaktionen der Dialkylsulfide mit Eisentetracarbonyl, das auch hier infolge seiner polymeren Struktur die meiste Aussicht auf Erfolg bietet, führen unter milden Bedingungen — in Petrolätherlösung bei 33° — zu tiefbraunen, kristallisierten Substanzen, die wahrscheinlich als Thioäther-Tricarbonylverbindungen anzusprechen sind  $(OC)_3Fe.SR_2$ . Gleichzeitig findet jedoch eine weitere Reaktion statt, die bei höherer Temperatur — in Ligroin bei etwa 65° — immer mehr in den Vordergrund tritt und zu den bekannten Tricarbonyl-Eisen I-mercaptiden führt. Daneben hinterbleibt ein CO-freies Produkt mit sehr hohem Eisengehalt.

Zu denselben Reaktionsprodukten gelangt man sogar auch bei Verwendung von Eisenpentacarbonyl, an Stelle des reaktionsfähigeren Tetracarbonyls. Zunächst entsteht ein Gemenge beider Tricarbonylverbindungen, aus dem man die reine Mercaptoverbindung durch Hochvakuumsublimation erhält; die weitere Reaktion des anderen Alkylrestes der Thiokomponente konnte nur insoweit aufgeklärt werden, als sich aus ihm und Kohlenoxyd jedenfalls kein Keton bildete, vielmehr wurde das CO gasförmig entbunden.



Die Äthylmercaptoverbindung ließ sich in einfacher Weise identifizieren; insbesondere zeigte sich, daß sie sublimierbar war. Die Methylverbindung wurde nach dem beschriebenen Verfahren, d. h. durch Ein-

wirkung von Dimethylsulfid auf Tetracarbonyl naturgemäß viel bequemer erhalten als bei Verwendung des außerordentlich flüchtigen Methylmercaptans (Sdp. 6°). Sie schloß sich in ihren Eigenschaften durchaus der Äthylverbindung an.

c) *Einwirkung von Thiophenol auf aminsubstituierte Eisencarbonyle*

Es wurde nun versucht, zu Mercaptocarbonylen anderen Typs, namentlich mit weniger als 3 Mol. Kohlenoxyd je Atom Eisen zu gelangen, und zwar durch Verwendung entsprechender aminsubstituierter Derivate des Eisencarbonyls. Man ließ daher Thiophenol auf die pyridinsubstituierte Verbindung  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Pyr}_3$  einwirken; es bildete sich jedoch hierbei lediglich wieder Phenylmercapto-eisentricarbonyl. Nebenher wurde bereits metallisches Eisen abgeschieden, Kohlenoxyd und Wasserstoff wurden nur in geringer Menge frei.

d) *Überblick über die Reaktion der Eisencarbonyle mit organischen Thioverbindungen.*

Zusammenfassend läßt sich somit feststellen, daß die Reaktionen verschiedener organischer Schwefelverbindungen mit Eisencarbonylen stets zum Typ der Tricarbonyl-Eisen I-mercaptide führt. Es zeigt sich in dieser Hinsicht eine bemerkenswerte Starrheit; die —S—S-Bindung in Disulfiden und sogar die C—S—C-Bindung in Thioäthern u. a. werden zugunsten der echten Valenzbindung zwischen Eisen und Schwefel gesprengt, so daß die organische Thioverbindung häufig weitgehend und im einzelnen in schwer aufklärbarer Weise zersetzt wird. Ferner sind kohlenoxydhaltige innerkomplexe Verbindungen nicht zu fassen, vielmehr zeigt sich auch bei solchen Versuchen mitunter eine auffallende Zersetzung der organischen Schwefelverbindung. Bei der Reaktion mit kohlenoxydärmeren aminsubstituierten Eisencarbonylen findet sogar eine Disproportionierung der CO-Moleküle statt, die wiederum zum Tricarbonylderivat führt, selbst wenn daneben ein Abbau bis zu einem kohlenoxydfreien Produkt eintreten muß.

Die Bildungstendenz der Mercapto-eisen I-tricarbonyle ist somit sehr groß und geradezu die Ursache für die Unmöglichkeit, andere Typen von Eisencarbonylen mit organischer Thioverbindung präparativ zu fassen. Damit stimmt auch überein, daß nach H. Reihlen und Mitarbeitern<sup>15)</sup> auch bei der direkten Einwirkung von CO auf Eisen II-mercaptide in alkalischer Lösung wiederum, wenngleich nur in geringer Menge, das Tricarbonyl-eisen I-mercaptid gebildet wird.

Insgesamt wurde festgestellt, daß Tricarbonyl-eisen I-mercaptid bei den im folgenden zusammengestellten Reaktionen entsteht:

$\text{Fe II-Salz} + \text{Mercaptid (alkalisch) in CO-Atmosphäre (Versuche mit } \text{C}_2\text{H}_5\text{.SH in KOH)}^{15)}$ ;

$\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{Mercaptan (Versuch mit } \text{C}_2\text{H}_5\text{.SH, H. Reihlen u. Mitarbeiter)}^{16)}$ ;

$\text{Fe}(\text{CO})_4 + \text{Mercaptan (Versuch mit } \text{C}_2\text{H}_5\text{.SH und } \text{C}_6\text{H}_5\text{.SH)}^{17)}$ ;  
(trimer)

$\text{Fe}(\text{CO})_4 + \text{organische Disulfide (Versuch mit } (\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2; \text{S. 1017)}$ ;  
(trimer)

$\text{Fe}(\text{CO})_4 + \text{Thioäther (Versuch mit } (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 \text{ und } (\text{CH}_3)_2\text{S; S. 1020)}$ ;  
(trimer)

$\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{Thioäther (Versuch mit } (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S und } (\text{CH}_3)_2\text{S; S. 1021)}$ ;

$\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Pyr}_3 + \text{Mercaptan (Versuch mit } \text{C}_6\text{H}_5\text{.SH; S. 1021)}$ .

<sup>15)</sup> A. 465, 95 [1928].

## e) Einwirkung organischer Schwefelverbindungen auf andere Metallcarbonyle.

Bereits früher wurde festgestellt, daß die Reaktion von Mercaptan mit den monomer gebauten flüchtigen Metallcarbonylen nur recht schwierig verläuft. Bei Versuchen mit Eisenpentacarbonyl wird sie erst durch Erhitzen oder Belichten eingeleitet<sup>15)</sup>, weil hierbei gerade das photochemisch primär gebildete  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  entsteht, das ähnlich wie Eisentetracarbonyl entsprechend seiner mehrkernigen Struktur reaktionsfähiger als monomeres Eisenpentacarbonyl ist. Vom Nickelcarbonyl  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  konnte eine Reaktion mit Mercaptan noch nicht festgestellt werden. Die außerordentlich beständigen Hexacarbonyle der Chromgruppe werden gleichfalls von Mercaptan selbst unter scharfen Bedingungen nicht angegriffen.

Um überhaupt zu Mercapto-carbonylen von Metallen, von denen keine reaktionsfähigen höhermolekularen Kohlenoxydverbindungen bekannt sind, zu gelangen, mußte daher von ihren kohlenoxydärmeren, aminsubstituierten Derivaten ausgegangen werden. Es wurde in dieser Hinsicht die Reaktion des Tricarbonyl-tripyridin-molybdäns  $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Pyr}_3$ <sup>16)</sup> mit Thiophenol untersucht. Sie führte unter Entbindung von 1 Mol. CO und  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2$  je Atom Molybdän zu einer kristallinen dunkelbraunen Substanz der Formel  $\text{H}_3\text{C}_6\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Pyr}$ .

Es ist sehr bemerkenswert, daß das Metall wiederum in „anomaler Valenzstufe“ vorliegt. Diese Besonderheit scheint somit überhaupt charakteristisch für Mercapto-metallcarbonyle zu sein, auch wenn es sich nicht mehr um die Metalle der Eisengruppe handelt, die bekanntlich in zahlreichen Fällen „einwertig“ (im gewöhnlichen Sprachgebrauch!) auftreten. Es zeigt sich ferner, daß die CO-ärmeren Derivate der Metallcarbonyle durch größere Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sind. Es ist naheliegend, diese Untersuchungen zu verallgemeinern.

### Beschreibung der Versuche.

Eisentetracarbonyl wird wie früher<sup>17)</sup> beschrieben dargestellt.

Die Reaktionen von Eisentetracarbonyl mit den verschiedenen organischen Schwefelverbindungen werden in einer „Carbonylbirne“<sup>18)</sup> durchgeführt, die aber außer den beiden seitlichen Ansätzen (Gaseinleitungsrohr und Schliff für das Filterrohr) noch einen senkrecht angebrachten Schliff für einen Rückflußkühler trägt. Im Stickstoffstrom wird zuerst das Eisentetracarbonyl in die Birne eingefüllt, dann wird evakuiert; die Thiokomponente bzw. deren Lösung wird zuletzt eingesaugt.

### Eisentetracarbonyl und Diphenyldisulfid.

Diphenyldisulfid wird aus Thiophenol durch Stehenlassen an der Luft im alkohol-ammoniakalischen Medium dargestellt<sup>19)</sup>. 1.7 g Eisentetracarbonyl (etwa  $\frac{1}{100}$  Mol) werden mit 15 ccm reinstem Benzol übergossen. In diese Suspension, die durch Spuren des gelösten Carbonyls intensiv grün gefärbt ist, läßt man eine Lösung von 1 g Diphenyldisulfid in 20 ccm Benzol einlaufen und kocht 5 Stdn. unter Rückfluß. Unter Gasentwicklung

<sup>16)</sup> W. Hieber u. Mitarbb., Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **221**, 341 [1935].

<sup>17)</sup> W. Hieber u. H. Vetter, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **204**, 171 [1932].

<sup>18)</sup> Vergl. z. B. W. Hieber u. Mitarbb. Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **204**, 158 (Abbild. 3); B. **63**, 978 [1930].

<sup>19)</sup> R. Otto, A. **143**, 213 [1867].

entsteht allmählich eine tiefrote Lösung, die nach beendeter Reaktion vom überschüssigen Tetracarbonyl durch das aufgesetzte Filterrohr abgesaugt und unter Luftabschluß eingedunstet wird. Diphenyldisulfid im Überschuß anzuwenden, empfiehlt sich bei präparativen Ansätzen nicht, da es auch beim Umkrystallisieren nur sehr schwer von dem Reaktionsprodukt getrennt werden kann.

Die beim Eindunsten entstandenen ziegelroten Krystallnadelchen werden aus Ligroin umkrystallisiert. Schmp.  $140^{\circ}$ ; auch im Gemisch mit dem aus Eisentetracarbonyl und Thiophenol dargestellten Phenylmercapto-eisentricarbonyl<sup>20)</sup> konnte keine Schmelzpunktserniedrigung festgestellt werden.

In einem quantitativen Ansatz wurden die bei dieser Reaktion entstandenen Gase bestimmt. Das Gefäß mit 0.3020 g Eisentetracarbonyl wurde mit einer Quecksilberpumpe evakuiert, 0.400 g Diphenyldisulfid in 20 ccm Benzol eingesaugt und nach 5-stdg. Kochen unter Rückfluß auf  $-70^{\circ}$  abgekühlt. Das in Freiheit gesetzte Gas wurde mittels der Quecksilberpumpe in eine Bürette übergeführt und analysiert. Wasserstoff wurde nicht festgestellt.

Gef.: 40.37 ccm CO ( $0^{\circ}/760$  mm), entspr. 1.001 Mol. CO/Fe.

#### Eisentetracarbonyl und Mercaptobenzthiazol.

Als Ausgangsmaterial wurde das technische Produkt verwendet, das unter dem Namen „Vulkazit-Mercapto“ oder „Kaptax“ als Vulkanisationsbeschleuniger bekannt ist. Zur Reinigung wurde es in Natronlauge und Sodalösung gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt. Nachdem man diese Operation mehrmals wiederholt hatte, wurde das Mercaptobenzthiazol aus heißem, 90-proz. Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so das reine Produkt in langen, schwach gelblichen Nadeln vom Schmp.  $179^{\circ}$ .

1.1 g Eisentetracarbonyl und 0.8 g Mercaptobenzthiazol in 25 ccm Benzol werden im Stickstoffstrom 10 Stdn. auf  $65^{\circ}$  erwärmt. Danach hat sich unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Wasserstoff die anfangs grüne Reaktionslösung dunkelbraunrot gefärbt. Man filtriert von einem schwarzbraunen Niederschlag ab und dampft das chinolinartig riechende Filtrat bis zum Lack ein. Dieser wird mehrmals mit Petroläther aufgenommen und wieder bis zu einer Temperatur von  $60^{\circ}$  im Vakuum erwärmt. Der Lack wird dadurch trockner, bleibt aber immer noch etwas schmierig. Man bringt das Produkt in ein Sublimationsgefäß<sup>21)</sup>, und erwärmt im Hochvakuum 12 Stdn. auf  $60^{\circ}$ . Danach ist die Hälfte des Produkts in schönen, schwarzen Nadelchen sublimiert, der Rest hat sich zugleich zu einem unlöslichen schwarzen Rückstand zersetzt. Die Analyse der zuerst anfallenden Substanz ergab noch einen spurenhafte Gehalt an Stickstoff, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther vollständig verschwand. Ausb. 0.27 g vom Schmp.  $110^{\circ}$ .

Die Verbindung ist leicht in allen organischen Mitteln löslich, von verd. Säuren wird sie nicht angegriffen. Gegen Sauerstoff bleibt sie mehrere Tage unverändert; die Lösung in Benzol und Ligroin ist beständiger als die in Alkohol oder in Äther.

Zur Eisenbestimmung wird die Substanz im Platintiegel mit aufgesetztem Deckel von oben her erhitzt. Dabei entweicht Kohlenoxyd neben anderen Gasen; gleich-

<sup>20)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **233**, 359 [1937].

<sup>21)</sup> Siehe Abbildung bei W. Hieber u. Mitarbb., Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **221**, 330 [1935].

zeitig u. U. entstehendes flüchtiges Pentacarbonyl wird am oberen Rand des Tiegels und am Deckel quantitativ zersetzt. Nach starkem Erhitzen mit voller Bunsenflamme hinterbleibt  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

3.463 mg Sbst.: 3.153 mg  $\text{CO}_2$ , 0.189 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 9.44 mg Sbst.: 4.315 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 9.395 mg Sbst.: 8.41 mg S (Carius). — 0.0776 g Sbst. in 17.58 g (20.0 ccm) Benzol:  $\Delta = 0.047^\circ$ .

$(\text{OC})_{10}\text{Fe}_3\left\langle\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{S} \end{array}\right\rangle\text{CH}_2$ . Ber. C 25.1, H 0.38, Fe 31.87, S 12.2, Mol.-Gew. 525.6.  
Gef. „ 24.83, „ 0.62, „ 31.97, „ 12.3, „ 515.9.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung kam ein mit elektromagnetischer Rührung versehenes Kryoskop zur Anwendung.

### Eisencarbonyl und $\alpha$ -Thionaphthol.

2 g Eisentetracarbonyl und 2 ccm  $\alpha$ -Thionaphthol in 10 ccm Benzol werden 3 Stdn. auf 50—55° erwärmt. Danach ist in quantitativer Umsetzung eine dunkelrote Lösung entstanden. Man dampft bis zum Krystallbrei ein, filtriert und wäscht mit ein paar Tropfen Ligroin und mit 2—3 ccm Petroläther. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Ligroin erhält man das reine Produkt in schönen, weinroten Krystallen. Die Substanz zersetzt sich oberhalb 160°. Ausb. 2.2 g.

21.51 mg Sbst.: 5.795 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.1344 g Sbst. in 17.58 g (20.0 ccm) Benzol:  $\Delta = 0.071^\circ$ .

$(\text{OC})_3\text{Fe}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$ . Ber. Fe 18.68, Mol.-Gew. 597.8. Gef. Fe 18.84, Mol.-Gew. 591.5.

### Eisentetracarbonyl und $\beta$ -Thionaphthol.

In diesem Fall wird zum Unterschied vom vorhergehenden Versuch das Tetracarbonyl im Überschuß verwendet, da andernfalls ein einigermaßen reines Produkt nicht zu isolieren ist.

Auf 2 g Tetracarbonyl läßt man 1.5 g  $\beta$ -Thionaphthol in 15 ccm Benzol bei einer Temperatur von 65° einwirken. Die Reaktion, die alsbald unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Wasserstoff einsetzt, ist jedoch erst nach 6—7 Stdn. beendet. Man filtriert vom überschüssigen Eisentetracarbonyl ab und dampft die rotbraune Lösung bis zum Öl ein. Dieses hat sich nach 1-stdg. Stehenlassen in einen Krystallbrei umgewandelt; man saugt ab und wäscht mit wenig Benzol oder Ligroin. Ausb. 1.5 g.

Die Verbindung ist im Gegensatz zur vorhergehenden in organischen Mitteln (z. B. Benzol oder Petroläther) nicht ohne Zersetzung löslich. Bereits während des Lösungsvorgangs erhält man eine ziegelrote, amorphe und unlösliche Substanz; aus der tiefbraunen Lösung krystallisiert beim Eindunsten die Verbindung zwar wieder aus, ihr Verhalten beim Lösen ist jedoch immer dasselbe.

10.38 mg Sbst.: 2.755 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

$(\text{OC})_3\text{Fe}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$ . Ber. Fe 18.68. Gef. Fe 18.56.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol liefert infolge des erwähnten Verhaltens der Verbindung beim Lösen kein einwandfreies Ergebnis. Jedenfalls ist die Verbindung hochpolymer, etwa entsprechend dem 3—4-fachen der Formel  $\text{Fe}(\text{CO})_3\cdot\text{S}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$ . Hierbei ist von der Einwaage der ungelöste Anteil (mehr als 10%!) in Abzug gebracht, z. B.:

0.1838 g Sbst., wovon 0.0227 g Rückstand = 0.1611 g gelöste Sbst. in 17.58 g (20 ccm) Benzol:  $\Delta = 0.052^\circ$ .

$[(\text{OC})_3\text{Fe}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7]_3$ . Ber. Mol.-Gew. 896.5.

$[(\text{OC})_3\text{Fe}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7]_4$ . Ber. Mol.-Gew. 1195.6. Gef. Mol.-Gew. 966.

Zwei weitere Bestimmungen ergaben Mol.-Gew. 1024 und 1017.

## Eisentetracarbonyl und Dimethylsulfid.

Bei Versuchen mit niedrig siedenden Substanzen wurde nicht im Vakuum, sondern im Stickstoffstrom gearbeitet.

1 g Tetracarbonyl wurde in einer Carbonylbirne im Stickstoffstrom mit 2.5 ccm Dimethylsulfid und 10 ccm Petroläther versetzt. Als Blasen-zähler diente eine hinter die Apparatur geschaltete Waschflasche mit Paraffinöl. Nach 10—12-stdg. Erwärmen auf 35° hatte die Lösung eine dunkelbraune Farbe angenommen, und die mäßige Gasentwicklung war beendet. Nun vertauschte man den Kühler mit einem Filterrohr und trennte die Lösung von einem schwarzen Rückstand. Nach dem Einengen des Filtrats und 6—7-stdg. Trocknen des Rückstands bei 35° im Hochvakuum hinterblieb eine braunschwarze, krystallisierte Substanz, die aber immer etwas verschmiert blieb; außerdem war sie durch hellrote, sublimierbare rhomboedrische Kryställchen verunreinigt, so daß von einer Analyse dieser Verbindung abgesehen wurde.

Die rote Substanz erhielt man aber folgendermaßen leicht als Hauptprodukt: Man verwendete an Stelle von Petroläther als Verdünnungsmittel Ligroin und erwärmte auf 65°, wobei die Reaktionslösung nach 10—12 Stdn. braunrot wurde. Nach dem Filtrieren und Eindunsten sublimierte die Substanz im Hochvakuum bei 50° in reichlicher Menge in Form sehr schöner orange-roter, rhombischer Plättchen vom Schmp. 68°.

Zur Eisenbestimmung zersetzte man in einer Carbonylbirne mit konz. Salpetersäure:

0.0820 g Sbst.: 0.0315 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.05995 g Sbst. in 17.58 g (20.0 ccm) Benzol:  $\Delta = 0.050^{\circ}$ .

[(OC)<sub>3</sub>Fe.S.CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. Ber. Fe 29.88, Mol.-Gew. 373.8. Gef. Fe 29.94, Mol.-Gew. 374.6.

Der oben erwähnte braune Rückstand, der das Hauptprodukt der Umsetzung darstellte, war in allen organischen Mitteln und in Wasser unlöslich. Von verd. Salzsäure wurde er unter Gasentwicklung (H<sub>2</sub> neben wenig CO) vollständig zersetzt. Er zeigte stark wechselnden Fe-Gehalt, zwischen 50 und 78 % Fe.

## Eisentetracarbonyl und Diäthylsulfid.

1 g Tetracarbonyl, 2.5 ccm Diäthylsulfid und 5 ccm Ligroin werden in der gleichen Weise wie im vorhergehenden Versuch auf 65° erwärmt. Die mäßige Gasentwicklung ist nach 30 Stdn. beendet, gleichzeitig ist die grüne Farbe der Reaktionslösung in Rot umgeschlagen. Zur Beendigung der Reaktion wird noch einige Stunden weiter erwärmt. Die Substanz wird wie üblich weiter behandelt und durch Sublimation gereinigt. Sie wird durch Analyse und Schmelzpunkt (75°) als Äthylmercapto-eisentricarbonyl identifiziert<sup>7)</sup>.

4.091 mg Sbst.: 4.561 mg CO<sub>2</sub>, 0.970 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1790 g Sbst.: 0.0721 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [(OC)<sub>3</sub>Fe.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>. Ber. C 29.97, H 2.56, Fe 28.0. Gef. C 30.41, H 2.65, Fe 28.17.

Auch bei dieser Reaktion blieb ein braunschwarzer Rückstand, der in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich war. Er wurde vollständig in verd. Salzsäure unter Entwicklung von H<sub>2</sub>, wenig CO und H<sub>2</sub>S zersetzt. Die Eisenbestimmung ergab Werte um 75 % Fe.

## Eisenpentacarbonyl und Dialkylsulfid.

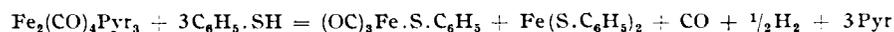
Ein Gemisch von 2 ccm Eisenpentacarbonyl, 2 ccm Dimethyl (bzw. Diäthyl-)sulfid und 10 ccm Ligroin wird im Stickstoffstrom 25—30 Stdn. auf 65° erwärmt. Nach dem Filtrieren, Eindunsten und Sublimieren erhält man die bekannten roten Kryställchen von Methyl (bzw. Äthyl-)mercaptocentricarbonyl, die durch Schmelzpunkt identifiziert werden.

## Di-eisen-tripyridin-tetracarbonyl und Thiophenol.

Die Darstellung von Di-eisen-tripyridin-tetracarbonyl erfolgt nach W. Hieber und Mitarbeitern<sup>22)</sup> durch 50—60 stdg. Einwirken von Pyridin auf Eisenpentacarbonyl bei 80—85°.

Auf 4,9 g ( $\frac{1}{100}$  Mol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Pyr}_3$  läßt man 4 ccm Thiophenol (molares Verhältnis 1:4) bei einer Wasserbadtemperatur von 75° einwirken. Die Reaktion setzt unter Gasentwicklung ein und ist nach etwa  $2\frac{1}{2}$  Stdn. beendet. Hierauf hat sich die grüne Reaktionslösung gelbrot gefärbt. Man verdünnt mit 20 ccm Ligroin und filtriert von einem schwarzen Rückstand. Beim Eindunsten krystallisieren in reichlicher Menge rote Nadelchen aus, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Ligroin als Phenylmercaptocentricarbonyl in der üblichen Weise identifiziert werden.

Der Rückstand, der vermutlich in der Hauptsache aus FeII-thiophenolat besteht, enthält auch noch etwas CO. Die Gleichung:



dürfte dem tatsächlichen Reaktionsverlauf am nächsten kommen. Jedoch wurde bei der Gasanalyse bestenfalls die Entbindung von  $\frac{3}{5}$  Mol. CO und 1 Mol.  $\text{H}_2$  gefunden.

## Tricarbonyl-tripyridin-molybdän und Thiophenol.

$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Pyr}_3$  wird nach W. Hieber und F. Mühlbauer<sup>23)</sup> durch Erwärmen von Molybdänhexacarbonyl mit Pyridin dargestellt.

1 g  $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Pyr}_3$  wird mit 1,5 ccm Thiophenol versetzt und 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht; nach dem Verdünnen mit 20 ccm Aceton wird filtriert und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Aus der dunkelbraunen Lösung hinterbleibt ein braunes Pulver, das aus Aceton umkrystallisiert wird. Ausb. 0,94 g.

0,3198 g  $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Pyr}_3$  entwickeln

17,22 ccm CO (0°/760 mm) entspr. 1,002 Mol. CO/Mo.

8,52 ccm  $\text{H}_2$  (0°/760 mm) entspr. 0,496 Mol.  $\text{H}_2$ /Mo.

7,715 mg Sbst.: 3,26 mg  $\text{MoO}_3$ . — 4,28 mg Sbst.: 0,17 ccm  $\text{N}_2$  (23°/713 mm).

$\text{H}_2\text{C}_6\cdot\text{S}\cdot\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Pyr}$ . Ber. Mo 28,23, N 4,12. Gef. Mo 28,17, N 4,30.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bund der Freunde der Technischen Hochschule München danken wir für ihre Unterstützung, ebenso der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh., für die Überlassung von Ausgangsmaterial.

<sup>22)</sup> B. **63**, 973 [1930]; B. **65**, 1088 [1932].

<sup>23)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **221**, 341 [1935].