

WALTER HIEBER und ROBERT WERNER

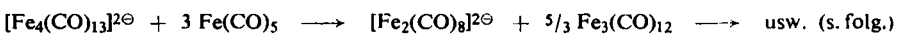
REAKTIONEN VON EISENCARBONYLEN MIT AMMONIAK:  
HEXAMMIN-EISEN(II)-CARBONYLFERRATE<sup>1)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 14. Februar 1957)

*Herrn Professor Dr. B. Helferich zum 70. Geburtstag gewidmet*

Die Umsetzung von *Eisenpentacarbonyl* mit *Ammoniak* in Gegenwart von *Pyridin* führt zum *Hexammin-eisen(II)-oktacarbonyl-diferrat(-II)*,  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ . Im System *Eisentetracarbonyl-flüssiges Ammoniak* bildet sich – wie mit Äthylendiamin – primär *Hendekacarbonyl-triferrat*, welches jedoch infolge teilweiser Formamidbildung nicht rein darstellbar ist und gemäß  $2 [\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2\ominus} \rightarrow [\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2\ominus} + [\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2\ominus} + \text{CO}$  disproportioniert, wie Fällungsreaktionen mit  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^\ominus$  ergeben. Unter Einbeziehung des bereits früher nachgewiesenen  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]_2$  sind somit sämtliche Hexammin-eisen(II)-carbonylferrate mit ein- und mehrkernigen Anionen bekannt, von denen die Endglieder gegenüber den mittleren, besonders dem dreikernigen, durch viel größere Beständigkeit ausgezeichnet sind.

Während *Eisenpentacarbonyl* in flüssigem Ammoniak unlöslich ist und mit diesem keine Reaktion eingeht, wurde schon früher<sup>2)</sup> beobachtet, daß bei *Einwirkung von gasförmigem Ammoniak* auf  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  bei  $65^\circ$  in Gegenwart von *Pyridin* ein mikrokristallines Produkt anfällt, das auf Grund analytischer Daten als *Tricarbonyldiammin-eisen* „ $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2$ “ gedeutet wurde. Tatsächlich ist dasselbe *nicht einheitlich*, erst nach dem Extrahieren von in flüssigem Ammoniak leicht löslichen, sirupösen, tiefroten und noch pyridinhaltigen Verunreinigungen hinterbleibt eine schwerer lösliche, feinkristalline, orangerote Substanz, für die durch Analyse die Formel  $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{NH}_3)_6$  gesichert werden konnte. Sie liefert bei Umsetzung mit verd. Kalilauge genau  $\frac{1}{3}$  des Gesamt-Fe als Hydroxyd, die filtrierte alkalische Lösung enthält das zweikernige Anion als Alkalisalz; durch Fällung mit einer wäßrigen Lösung von Dicyclopentadienyl-kobalt(III)-bromid erhält man das acetonunlösliche  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ . Die Verbindung ist somit identisch mit dem früher<sup>3)</sup> beschriebenen *Hexammin-eisen(II)-oktacarbonyl-diferrat(-II)*, welches aus  $\text{Fe}_3(\text{CO})_8\text{en}_3$  in flüssigem Ammoniak erhalten werden kann. Ihre Bildung im System  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Pyridin erfolgt sicherlich über das intermediär auftretende  $[\text{FePyr}_6][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ , z.B. gemäß

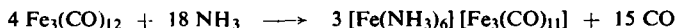


<sup>1)</sup> 81. Mittel. über Metallcarbonyle. 80. Mittel.: W. HIEBER und R. WERNER, Chem. Ber. 90, 286 [1957].

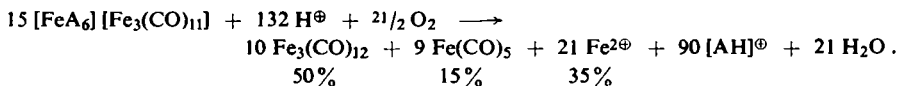
<sup>2)</sup> W. HIEBER, F. SONNEKALB und E. BECKER, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 974, 980 [1930].

<sup>3)</sup> W. HIEBER, J. SEDLMEIER und R. WERNER, Chem. Ber. 90, 278 [1957].

Zum Unterschied vom Eisenpentacarbonyl reagiert *Eisentetracarbonyl* sehr lebhaft mit flüssigem Ammoniak. Trotz der milden Reaktionsbedingungen ( $-33^{\circ}$ ) ist jedoch das Reaktionsbild recht verwickelt. Zunächst verbleibt nämlich das primär entbundene CO weitgehend als *Formamid* im System<sup>4)</sup>, welches sowohl als möglicher Komplexligand wie auch als störende, schlecht abzutrennende Verunreinigung des Reaktionsprodukts auftreten kann. Beim Eindampfen der tiefroten Reaktionslösung resultiert ein dunkles, zunächst schmieriges Produkt, dessen Zusammensetzung nach dem Waschen mit Petroläther und Trocknen i. Vak. mit einem Fe-Gehalt von 32% nicht mit der Hexamminverbindung (ber. 35,28% Fe) übereinstimmt, wie sie gemäß

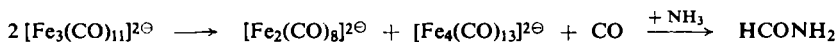


zu erwarten ist<sup>5)</sup>. Dennoch liegt zweifellos eine Substanz mit dem dreikernigen Anion vor; denn wie eine sofort vorgenommene Untersuchung ergab, beträgt der Anteil mit Lauge fällbaren Eisens 25% vom Gesamt-Fe, die Stickstoffbestimmung ergibt ein Verhältnis von 4 Fe:6 N, und schließlich verläuft die Säurezersetzung an der Luft im Sinne der Bruttogleichung<sup>6)</sup>



Dem Produkt muß somit die Formel  $[\text{Fe}_6][\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$  zukommen ( $\text{A} = \text{NH}_3$  und  $\text{HCONH}_2$ ). Die Darstellung von reinem Hexamminsalz erwies sich so angesichts der Neigung des Formamids zur Komplexbildung als undurchführbar.

Die Substanz mit dem dreikernigen Anion ist aber, wie bereits beim  $[\text{Fe}_3\text{en}_3][\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$  gezeigt wurde, *thermisch instabil*. Das in frischem Zustand glatt und quantitativ mit tiefroter Farbe in flüssigem Ammoniak lösliche Reaktionsprodukt wird nach mehreren Tagen in Ammoniakatmosphäre *bei gewöhnlicher Temperatur* deutlich heterogen. Bei erneutem Behandeln mit flüssigem Ammoniak löst sich zunächst ein Teil mit tiefroter Farbe, es hinterbleibt die nur wenig lösliche orange-farbene Verbindung  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ . Aus der wäßrig-alkalischen Lösung sowie aus derjenigen der ursprünglichen Substanz mit dem dreikernigen Anion in Methanol oder Aceton läßt sich mit Dicyclopentadienyl-kobalt(III)-bromid ein Gemisch der Verbindungen  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$  und  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$  fällen, die auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Aceton unschwer zu trennen sind. Somit ist sekundär eine *Disproportionierung des dreikernigen Komplexes* gemäß



anzunehmen, die speziell durch die Fällungsreaktion mit dem Dicyclopentadienyl-Kation noch begünstigt wird. Schließlich gelingt es sogar, durch Umsetzung von Tetracarbonyl mit Dicyclopentadienyl-kobalt(III)-nitrat im Ammonosystem die letztgenannte, tiefschwarze aceton-lösliche Verbindung mit dem vierkernigen Anion unmittelbar auszufällen.

4) W. HIEBER und L. SCHUSTER, Z. anorg. allg. Chem. **287**, 215 [1956].

5) Vgl. den entspr. Vorgang im System mit Äthylendiamin, l. c.<sup>3)</sup>.

6) Vgl. hierzu l. c.<sup>1)</sup>, Gl. 2a).

Insgesamt erweist sich, wie bereits im Äthylendiamin-System beobachtet, das Hendekacarbonyl-triferrat als instabil; als ein mittleres Glied in der Reihe der Carbonylferrat-Anionen ist es offensichtlich viel labiler als die Endglieder der niedrigsten ( $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2\ominus}$ ) und höchsten ( $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2\ominus}$ ) CO-Stufe. Den Hexammin-eisen(II)-Salzen mit mehrkernigen Carbonylferrat-Anionen schließt sich das schon bekannte, stabile Hexammin-eisen(II)-bis-[hydrogen-tetracarbonyl-ferrat(-I)],  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]_2$ , an<sup>7)</sup>.

Für die Unterstützung unserer Arbeiten danken wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### *I. Die Reaktion von Eisenpentacarbonyl mit Ammoniak: Darstellung von Hexammineisen(II)-oktacobonyl-diferrat*

In Anlehnung an die frühere<sup>2)</sup> Vorschrift werden 20ccm  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und 10ccm Pyridin in ein Reaktionsgefäß gegeben, welches mit einem Aufsatz derart verschlossen wird, daß ein nicht zu enges Gaseinleitrohr bis zum Ende des spitz zulaufenden Gefäßbodens führt. Nun wird ein langsamer Strom von über Na destilliertem Ammoniak eingeleitet. Nach 1 Stde. ist bei Zimmertemperatur leichte Braunfärbung der gelblichen Lösung sowie die Abscheidung von wenig bräunlichem Niederschlag zu beobachten. Nun wird auf 60° erwärmt, wobei alsbald ein tieferer Sirup gebildet wird. Die CO-Entbindung bei der Reaktion ist nur gering, sie beträgt etwa 30ccm pro Stunde. Nach 5-stdg. Einleiten wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und der rote Sirup nach dem Dekantieren der noch vorhandenen Flüssigkeit mehrmals mit Petroläther gewaschen. Der hinterbleibende Rückstand wird 1 Stde. i. Vak. getrocknet und sodann Ammoniak aufkondensiert. Der sirupöse Anteil löst sich dabei im fl.  $\text{NH}_3$  mit tieferer Farbe, das nach dem Eindampfen dieser Lösung hinterbleibende Produkt enthält Pyridin; es ist nicht zur Kristallisation zu bringen und wird verworfen. Nach mehrmaligem Extrahieren des Rückstandes mit fl. Ammoniak hinterbleibt schließlich auf der Fritte ein einheitliches gelb-braunes Pulver. Ausb. 1.93 g.

Zur Identifizierung mit dem früher aus  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{9\text{en}_3}$  und fl. Ammoniak erhaltenen Hexaminsalz  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$  werden die dort beschriebenen Reaktionen ausgeführt. Die Verbindung enthält hiernach  $\frac{1}{3}$  mit Lauge fällbares Eisen, die Fällung der filtrierten alkalischen Lösung mit  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Br}$ -Lösung liefert einen Niederschlag von aceton-unlöslichem  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ .

### *II. Die Reaktion von Eisentetracarbonyl mit flüssigem Ammoniak*

*1. Versuch:* 6.8 g (13.5 mMol)  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  werden auf einer Glasfritte G3 mit etwa 20ccm fl.  $\text{NH}_3$  bedeckt. Die bei tiefer Temperatur anfänglich grüne Lösung schlägt bald über eine schmutzige Mischfarbe nach Tiefrot um. Jedoch erst nach völligem Abdunsten des Ammoniaks und 30 Min. Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Zimmertemperatur ist die von Volumenvergrößerung begleitete Reaktion quantitativ verlaufen; das rote Produkt löst sich nun ohne Rückstand in fl. Ammoniak. Es wird filtriert, der nach dem Abdampfen des Ammoniaks hinterbleibende Rückstand gründlich mit Petroläther gewaschen und 4 Stdn. i. Vak. getrocknet. Ausb. 5.8 g (mit 81% des eingesetzten Gesamt-Fe).

<sup>7)</sup> W. HIEBER und E. FACK, Z. anorg. allg. Chem. **236**, 84, 97 [1938].

Das homogene dunkle Produkt ist gut in Aceton, Methanol u. ä. löslich, unlöslich in Petroläther; es riecht deutlich nach Ammoniak und Carbonylwasserstoff.

468.7 mg Subst. mit 0.2*n* KOH (nach 6-stdg. Schütteln), gef. Fe als Hydroxyd: 52.8 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entspr. 24.6% des Gesamt-Fe; Fe im Filtrat: 161.6 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; insges. 214.4 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entspr. 32.0% Fe. Die Säurezersetzung an der Luft wird in der beschriebenen Weise<sup>1)</sup> durchgeführt. Aus 841.8 mg Subst. gef. Fe als Tetracarbonyl: 188.6 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entspr. 49.0% des Gesamt-Fe; gef. Fe als Fe(CO)<sub>5</sub>: 65.0 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entspr. 16.8% des Gesamt-Fe; gef. Fe<sup>2+</sup>: 132.0 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entspr. 34.2% des Gesamt-Fe; insges. 385.6 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entspr. 32.0% Fe; ferner gef. 14.9% NH<sub>3</sub>. Somit Fe: NH<sub>3</sub> = 4:6.1.

Zur Anionenfällung wird ebenfalls in bekannter Weise verfahren. 1.94 g des Reaktionsprodukts werden mit 50ccm 0.2*n* KOH 24 Stdn. geschüttelt und vom ausgefallenen Hydroxyd abfiltriert; gef. 25.3% des ber. Gesamt-Fe. Die rotbraune alkalische Lösung wird mit überschüssiger wäßriger [Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]Br-Lösung gefällt; der voluminöse tiefbraune Niederschlag wird nach 2 Tagen abfiltriert und gründlich mit Wasser gewaschen. Das feuchte Produkt wird nun mit insgesamt 50ccm Aceton erschöpfend extrahiert, das Aceton eingedampft und die aceton-lösliche Fraktion getrocknet: Ausb. 380 mg Subst. (1). Die Ausbeute an aceton-unlöslichem Produkt beträgt nach dem Waschen und Trocknen 1.36 g, Subst. (2).

Die Analysenergebnisse der so erhaltenen Verbindungen sind, ebenso wie die aus den nachfolgenden Versuchen, unten zusammengestellt.

2. Versuch: 3.8 g (7.5 mMol) Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> werden wie im 1. Vers. umgesetzt und die ammoniakalische Reaktionslösung in 80ccm vorgelegtes Methanol von -80° einfiltriert; es scheidet sich sofort ein orange-brauner feinkristalliner Niederschlag ab, der nach dem Eindampfen der Hauptmenge Ammoniak von dem klaren, tiefroten ammoniakalisch-methanolischen Filtrat getrennt, mit Methanol, Äther und Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 1.325 g; das Produkt ist nach Eisengehalt (gef. 34.05%) und chemischem Verhalten mit dem Hexamminsalz [Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] identisch. Das methanolische Filtrat wird mit überschüssiger [Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]Br-Lösung gefällt, nach Zusatz von reichlich Natriumacetat wird der Niederschlag, wie im 1. Vers., filtriert, gewaschen und mit Aceton extrahiert. Ausb. an aceton-löslichem Anteil 1.53 g Subst. (1a), an aceton-unlöslicher Substanz 0.44 g, Subst. (2a).

3. Versuch: Etwa 5 g Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> werden, wie im 1. Vers., mit fl. NH<sub>3</sub> behandelt; nach dreitägigem Aufbewahren unter Ammoniakatmosphäre ist der feste Rückstand deutlich inhomogen. Er wird mit fl. Ammoniak extrahiert, wobei orangefarbenes [Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] auf der Fritte hinterbleibt. Die rote ammoniakalische Lösung wird in vorgelegten Petroläther von -80° einfiltriert; nach dem Abdampfen des Ammoniaks hinterbleibt ein rotes Öl, das nicht zur Kristallisation zu bringen ist. Es wird nach dem Abdekantieren des Petroläthers in Aceton aufgenommen, filtriert und mit überschüssiger [Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]Br-Lösung gefällt; nun wird weiter wie im 1. Vers. verfahren. Ausb. an aceton-löslicher Verbindung 950 mg, Subst. (1b), an aceton-unlöslicher Subst. (2b) 300 mg.

4. Versuch: Die Reaktionslösung von 1.87 g (3.7 mMol) Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> in fl. Ammoniak wird mit einer Lösung von 1.45 g (5.7 mMol) [Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub> in etwa 100ccm Ammoniak versetzt. Es bildet sich sofort ein feinkristalliner schwarzer Niederschlag, der nach Abtrennung des rotbraunen Filtrates gründlich mit kleinen Portionen fl. NH<sub>3</sub> gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 1.57 g, Subst. (1c). Die Verbindung ist gut löslich in Aceton, mäßig in fl. NH<sub>3</sub>, unlöslich in Wasser und Petroläther.

Die im folgenden zusammengestellten Analysenergebnisse zeigen, daß aus wäßrig-alkalischer (1. Vers.), aus ammoniakalischer Methanol- (2. Vers.), sowie aus Aceton-Lösung (3. Vers.) des aus Eisentetracarbonyl und Ammoniak erhältlichen Reaktionsproduktes mit Dicyclopentadienyl-kobalt(III)-Kation stets Gemische der Neutralsalze des Oktacarbonyl-diferrat- und

des Tridecacarbonyl-tetraerrat-Anions gefällt werden; im Ammonosystem wird ausschließlich  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$  erhalten.

Zur *Analyse* wird nach dem Verflühen der Subst. mit  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  aufgeschlossen; nach der Abtrennung des *Eisens* als *Hydroxyd* wird dasselbe mehrfach umgefällt. Das *Kobalt* wird nach dem Eindampfen der vereinigten Filtrate aus stark ammoniumchloridhaltiger ammoniakalischer Lösung unter Zusatz von Hydrazinsulfat *elektrolytisch* bestimmt.

Vers.	Subst. Nr.	% Co	% Fe	Fe: 2 Co
1	(1)	12.1	23.0	4.00
2	(1a)	12.1	23.0	3.99
3	(1b)	12.1	23.2	4.28*)
4	(1c)	12.2	23.1	3.98
$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ berechnet:		12.26	23.13	4.00
<hr/>				
1	(2)	16.1	15.6	2.05
2	(2a)	16.9	16.0	2.00
3	(2b)	16.2	15.4	2.00
$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ berechnet:		16.30	15.48	2.00

\*) enthält möglicherweise Hydrogensalz.

## ADOLF BUTENANDT, GÜNTHER HALLMANN und RÜDIGER BECKMANN SYNTHESEN DES 3-HYDROXY-KYNURENINS

Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie, Tübingen (jetzt München)  
(Eingegangen am 14. Februar 1957)

*Herrn Professor B. Helferich zum 70. Geburtstag*

Es werden zwei Wege zur synthetischen Darstellung des 3-Hydroxy-kynurenins beschrieben, die beide vom 2-Nitro-3-hydroxy-acetophenon ausgehen. Die als Intermediärprodukt des Tryptophanstoffwechsels bedeutsame Aminosäure ist nunmehr leichter als bisher zugänglich.

*3-Hydroxy-kynurenin* (VII) wurde 1949 erstmalig aus Calliphora-Frischpuppen isoliert<sup>1)</sup>. Seitdem haben wir dieses wichtige Intermediärprodukt des Tryptophanstoffwechsels<sup>2)</sup> laufend synthetisch dargestellt, sowohl für eigene Untersuchungen als auch für die anderer Laboratorien. Die von uns verwendeten Methoden wechselten<sup>1,3)</sup>; von ihrer ausführlichen Beschreibung haben wir bisher abgesehen, da sie in bezug auf Ausbeute und Reproduzierbarkeit noch nicht befriedigten. In der vorliegenden Mitteilung möchten wir nunmehr als Ergebnis mehrjähriger Erfahrungen diejenigen Wege

1) A. BUTENANDT, W. WEIDEL und H. SCHLOSSBERGER, Z. Naturforsch. **4b**, 242 [1949].

2) Zusammenfassung: A. BUTENANDT, Angew. Chem. **69**, 16 [1957].

3) A. BUTENANDT und G. HALLMANN, Z. Naturforsch. **5b**, 444 [1950].