

Über die Einwirkung von Alkalialkoholaten auf Eisenpentakarbonyl

Von

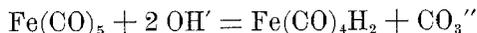
FRITZ FEIGL und P. KRUMHOLZ

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Dezember 1931)

Die Angreifbarkeit des Eisenpentakarbonyls durch Alkalien ist bereits von J. DEWAR und H. O. JONES¹ festgestellt worden. Später haben H. FREUNDLICH und Mitarbeiter² diese Umsetzung ohne nähere Aufklärung des Reaktionsmechanismus zu einer Darstellungsmethode von Eisentetrakarbonyl verwendet. Neuerdings hat W. HIEBER³ im Verlaufe eingehender Untersuchungen über die Eisenkarbonyle aus seinen Versuchen den Schluß gezogen, daß die Umsetzung zwischen Eisenpentakarbonyl und Alkalien zunächst zu dem Radikal $\text{Fe}(\text{CO})_4$ führt, wobei eine Kohlenoxydmolekel quantitativ zu Kohlendioxyd oxydiert wird. Das gebildete $\text{Fe}(\text{CO})_4$ disproportioniert sich zu Eisenpentakarbonyl und einem Trikarbonylderivat, welches durch Säuren in Eisentetrakarbonyl und Ferrosalz zersetzt werden kann. In seiner letzten Mitteilung gibt HIEBER⁴ an, daß bei der Umsetzung zwischen Eisenpentakarbonyl und Bariumhydroxyd gemäß:



eine neue Verbindung, der Eisenkarbonylwasserstoff, entsteht. Dieser äußerst zersetzliche Körper soll nach Dehydrierung zu $\text{Fe}(\text{CO})_4$ die oben erwähnte Umwandlung erleiden.

Nach unseren Versuchen⁵, welche zur Bearbeitung eines bestimmten Problems eine genaue Kenntnis der Umsetzung

¹ Proc. Royal Soc. London 76 A, 1905, S. 558.

² H. FREUNDLICH und E. J. CUY, Ber. D. ch. G. 56, 1923, S. 2264, und W. MALCHOW, Z. anorg. Chem. 141, 1924, S. 317.

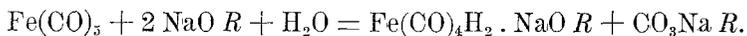
³ W. HIEBER u. E. BECKER, Ber. D. ch. G. 63, 1930, S. 1410.

⁴ W. HIEBER, Naturwiss. 19, 1931, S. 3.

⁵ Wir danken der I. G. Farbenindustrie A. G. für die seit 1929 wiederholt erfolgte Überlassung von Eisenkarbonyl.

zwischen Eisenpentakarbonyl und Alkalien erforderten, treffen diese Angaben nicht völlig zu.

Es gelang uns zunächst bei der Einwirkung von Pentakarbonyl auf ätherische Suspensionen von Natriumalkoholaten. Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot \text{NaOCH}_3$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot \text{NaOC}_2\text{H}_5$ als farblose, ungemein leicht oxydable Körper zu isolieren. Bei Anwesenheit von überschüssigem Methanol entsteht die Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot 2 \text{NaOCH}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$. Die genannten Körper sind offenbar Additionsverbindungen⁶. In alkoholisch-ätherischer Lösung werden sie durch Kohlendioxyd unter Abscheidung von Natriumalkylkarbonat völlig gespalten; gegen Wasser sind sie sehr empfindlich. Die Verbindungen $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot \text{NaOR}$ lösen sich in Wasser unter Abscheidung von etwa der Hälfte des darin enthaltenen Eisenpentakarbonyls, der Rest muß sich demnach mit dem Alkali umgesetzt haben. Um einen Einblick in den Mechanismus dieser Umsetzung zu erhalten, versetzten wir die alkoholisch-ätherischen Lösungen der Additionsverbindungen bzw. Lösungen von Natriumäthylat und Pentakarbonyl in verschiedenen Mischungsverhältnissen mit Wasser. Betrug die Menge des Pentakarbonyls mehr als 1 Mol auf 2 Mole Alkali, so wurden rund 50% des vorhandenen Natriums als Alkylkarbonat ausgefällt⁷. Durch Variation der zugesetzten Wassermenge konnte weiterhin festgestellt werden, daß zur Ausfällung der maximalen Alkylkarbonatmenge 1 Mol Wasser auf 2 Mole Alkali benötigt werden. Die Reaktion nimmt sonach folgenden Verlauf:



Dieses Ergebnis stimmt mit dem Befund HIEBERS überein, daß bei der Einwirkung von Eisenpentakarbonyl auf Alkali bei Anwesenheit von Wasser eine Kohlenoxydmolekel als CO_2 abgespalten wird.

⁶ Die Additionsfähigkeit von Alkalialkoholaten an CO-Gruppen ist seit längerer Zeit bekannt (G. SCHEUING, Ber. D. ch. G. 56, 1923, S. 252) und ist neuerdings von F. ADICKES studiert worden, welcher fand, daß im allgemeinen Verbindungen mit zwei benachbarten CO-Gruppen zu einer solchen Addition befähigt sind (vgl. F. ADICKES, Ber. D. ch. G. 59, 1926, S. 2522). Eine räumliche Nähe der CO-Gruppen trifft für das Pentakarbonyl sicher zu. Es soll damit jedoch nicht behauptet werden, daß eine direkte Bindung zwischen den CO-Molekeln besteht.

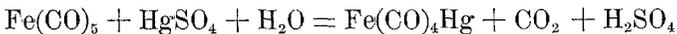
⁷ Bei Verwendung eines Überschusses an Alkali entstehen auf Zusatz von Wasser eisenhaltige Niederschläge, welche wir nicht weiter untersuchten.

Die zweite nicht als Alkylkarbonat fällbare Alkoholatmolekel kann nicht als solche in Lösung vorhanden sein, da bei Verwendung eines Überschusses an Pentakarbonyl schließlich sämtliches Äthylat als Alkylkarbonat ausfallen müßte, was jedoch nach unseren Versuchen nicht der Fall ist. Die vom Alkylkarbonat abfiltrierte ungemein leicht oxydable Lösung liefert mit CO_2 keine merkliche Menge von Alkylkarbonat, sie enthält demnach kein ungebundenes Alkoholat.

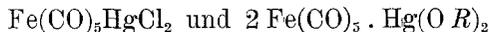
Aus dem Filtrat der Alkylkarbonatfällung wurden Verbindungen isoliert, denen nach den Analysenwerten die Formeln $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2 \cdot \text{NaO} R$ oder $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{NaH} \cdot R \text{ OH}$ zugeschrieben werden könnten. Da die Methylatverbindung durch Erhitzen im Vakuum beträchtliche Mengen Alkohol ohne erhebliche Zersetzung abgibt, erscheint die Annahme kristallalkoholhaltiger Natriumsalze des Carbonylwasserstoffes der Formel $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{NaH} \cdot R \text{ OH}$ wahrscheinlicher. Eine völlige Abspaltung des Alkohols ist infolge der Zersetzlichkeit der Verbindungen nicht gelungen.

Eine weitere Stütze für unsere Annahme, daß der Eisenkarbonylwasserstoff sauren Charakter besitzt, glauben wir in dem Verhalten und den Eigenschaften der von H. HOCK und H. STUHLMANN⁸ untersuchten Eisenkarbonyl-Quecksilberverbindungen erblicken zu dürfen.

Der Bildungsmechanismus derselben, z. B.:

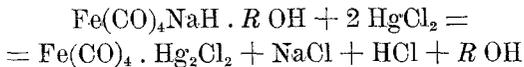


sowie die Bildung der primären Additionsverbindungen



zeigt eine bemerkenswerte Analogie zu der Eisenkarbonyl-Alkoholatumsetzung. In beiden Fällen wird das Pentakarbonyl unter oxydativer Entbindung einer Kohlenoxydmolekel zu einem Derivat des Tetrakarbonyls abgebaut.

Wir stellten fest, daß die Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$ mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure unter Bildung reichlicher Mengen von Eisenkarbonylwasserstoff zersetzt wird. Da weiterhin die Verbindungen $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{NaH} \cdot R \text{ OH}$ sich mit Quecksilberchlorid gemäß:

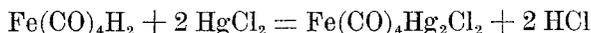


glatt umsetzen, schließen wir, daß sowohl die HOCK-STUHLMANN'SCHEN

⁸ Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 2097; 62, 1929, S. 431, S. 2690.

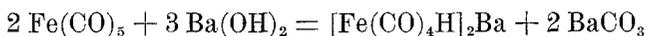
Verbindungen als auch die von uns isolierten Körper Salze des Eisenkarbonylwasserstoffes sind ⁹.

Für den sauren Charakter des Karbonylwasserstoffes spricht auch seine Umsetzung mit Quecksilberchlorid. Wird die bei der Einwirkung von Pentakarbonyl auf wasserhaltige Alkoholatlösungen erhaltene Lösung der Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{NaH} \cdot R\text{OH}$ angesäuert, so entstehen, wie zu erwarten ist, reichliche Mengen von Karbonylwasserstoff, welcher, in eine Quecksilberchloridlösung eingeleitet, bei Anwesenheit von überschüssigem Quecksilbersalz gemäß:



reagiert. Durch einen Überschuß von Karbonylwasserstoff wird im Gegensatz zur Einwirkung von überschüssigem $\text{Fe}(\text{CO})_5$, die lediglich zur Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ führt, die Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$ gebildet.

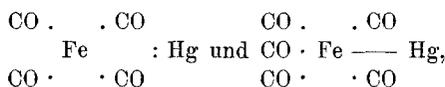
Die bei der Eisenkarbonyl-Alkoholatumsetzung gewonnenen Erfahrungen ließen erwarten, daß die Umsetzung von Eisenkarbonyl mit Bariumhydroxyd nicht zu dem Eisenkarbonylwasserstoff selbst, sondern zu seinem Bariumsalz führt. Wir fanden auch, daß beim Schütteln von Bariumhydroxydlösungen mit überschüssigem Pentakarbonyl nur zwei Drittel der verwendeten Bariummenge als Karbonat ausfällt; die Reaktion dürfte demnach ähnlich der Natriumalkoholatumsetzung gemäß



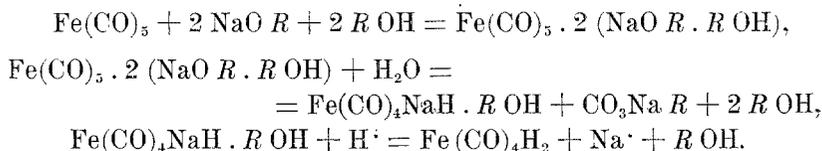
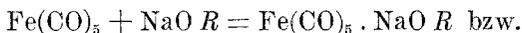
zu formulieren sein. Das Filtrat nach der Bariumkarbonatfällung liefert erst beim Ansäuern größere Mengen von Eisenkarbonylwasserstoff.

Die Bildung von Eisentetrakarbonyl aus Pentakarbonyl und Natriumalkoholat führt demnach über eine Reihe von Zwischenreaktionen, welche sich gemäß nachstehender Reaktionsgleichungen formulieren lassen:

⁹ Für die Konstitution der Verbindungen $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}_2\text{X}_2$ haben bereits H. HOCK und H. STUHLMANN (Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 2690) die Formel $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2]\text{Hg}$ in Erwägung gezogen, in welcher die $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe Bestandteil eines komplexen Anions ist. H. KLEMM, H. JACOBI und W. TILK (Z. anorg. Chem. 201, 1931, S. 20) diskutierten auf Grund magnetochemischer Untersuchungen die Formeln



von welchen die erste mit der von uns aufgestellten in Einklang steht.



Die weitere Umsetzung des Karbonylwasserstoffes, welche schließlich zum Eisentetrakarbonyl führt, erfolgt offenbar in der früher von HIEBER angegebenen Weise.

Experimenteller Teil.

Sämtliche Operationen mit den nachstehend beschriebenen äußerst zersetzlichen Eisenkarbonylderivaten müssen in einer völlig reinen Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden. Der verwendete Stickstoff wurde in bekannter Weise durch glühendes Kupfer von seinem Sauerstoffgehalt befreit und durch ein mit Ätzkali, Kalziumchlorid und Phosphorpentoxyd beschicktes Trockensystem geleitet. Die verwendeten Chemikalien müssen möglichst wasserfrei sein. Äther und Petroläther wurden mittels Natriums, Äthanol mittels Kalkes und Aluminiumamalgams, Methanol mittels Magnesiums entwässert. Das Eisenpentakarbonyl wurde in einer Spritzflasche aufbewahrt; eine in das Ausflußrohr eingeschmolzene Filterplatte gestattete jeweils die Entnahme von filtriertem Karbonyl.

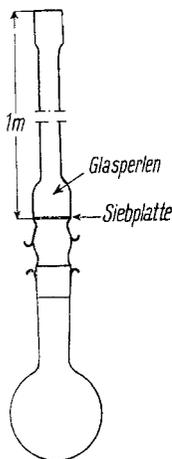


Fig. 1.

Die Analyse der Verbindungen, die in der bekannten SCHLENCKSCHEN Apparatur hergestellt wurden, erfolgte in nachstehender Weise.

Eisenbestimmung: Um die immerhin umständliche Bestimmung durch Aufschluß im Bombenrohr¹⁰ zu umgehen, schlugen wir folgenden Weg ein. Die Substanz wurde aus einem SCHLENCKSCHEN Wägeröhrchen ausgewogen und in den Kolben der Zersetzungsapparatur (Fig. 1) in zirka 20 cm³ Wasser eingetragen. Nun wurde durch den mit feinen Glasperlen gefüllten Aufsatz

¹⁰ H. REIHLEN, A. GRUHL, G. v. HESZLING u. O. PFRENGL, Ann. 482, 1930, S. 174.

konz. Salpetersäure einfließen gelassen, welche nach Durchfließen des letzteren in den Kolben gelangt. Die mit dem entweichenden Kohlenoxyd mitgerissenen Dämpfe von Eisenkarbonyl oder Eisenkarbonylwasserstoff werden in der langen, von Salpetersäure benetzten Schicht völlig absorbiert. Die Zersetzung wird durch Erwärmen des Kolbeninhaltes beendet und die im Kolben sowie die von Glasperlen zurückgehaltene Flüssigkeit zur Analyse gebracht.

Natriumbestimmung: Die Substanz wurde mit völlig neutralem Wasserstoffperoxyd zersetzt, vom gebildeten Eisenhydroxyd abfiltriert, gut ausgewaschen und das im Filtrat vorliegende Alkali azidimetrisch bestimmt.

Die Methoxylbestimmung lieferte bei normaler Ausführung durchwegs zu niedere Werte¹¹. Wir verfahren daher folgendermaßen. An das Gaseinleitungsrohr des Zersetzungskölbchens der Methoxylapparatur nach STRITTAR wurde ein mit einem zweiten Kölbchen verbundener Rückflußkühler angeschmolzen (Fig. 2). Die Substanz wurde in ein kapillar verengtes Röhrchen eingewogen und in das untere mit Jodwasserstoffsäure gefüllte Kölbchen gebracht. Die Säure gelangt durch die Kapillare langsam zu der Substanz, wodurch eine stürmische Zersetzung vermieden wird. Gleichzeitig wird die Säure im oberen Kölbchen zum Sieden gebracht, um etwa unzersetzt entweichenden Alkohol umzusetzen. Da bei

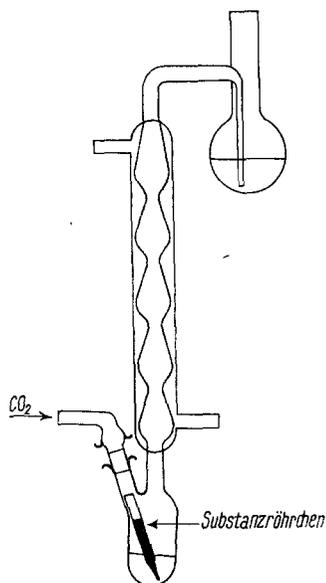


Fig. 2.

der Zersetzung reduzierende Substanzen entweichen, war der Jodsilberniederschlag stets mit metallischem Silber vermengt. Er wurde daher nach Digestion mit verdünnter Salpetersäure abfiltriert, mit Zink und Schwefelsäure reduziert und erst im Filtrat die Jodsilberfällung vorgenommen. Die auf diese Weise ermittelten OCH_3 - bzw. OC_2H_5 -Werte differierten zwar bei Parallelbestimmungen um 0.5 bis 1.5%, doch ließen sie in Verbindung mit den Eisen- und Natriumwerten der gleichen Substanzen die Zusammensetzung derselben eindeutig erkennen.

¹¹ Vgl. H. REIHLEN usw. loc. cit.

Eisenpentakarbonyl und Natriummethylat.

1. Darstellung von $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot \text{NaOCH}_3$ (I).

In einer 150 cm^3 fassenden Schlenkröhre wurden 1.8 g (1.85 g) Natriumstaub in 50 cm^3 Äther suspendiert, 3.5 cm^3 Methanol zugesetzt und 20 Stunden stehen gelassen. Nach Verdrängung der Luft durch Stickstoff wurden 17 g (18 g) Eisenpentakarbonyl zugefügt, unter häufigem Umschütteln eine Stunde stehen gelassen und durch ein an die Schlenkröhre angesetztes Filterrohr im Stick-

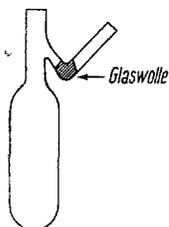


Fig. 3.

stoffstrom abgesaugt. Das bräunlich gefärbte Filtrat wurde in einer zweiten Schlenkröhre aufgefangen, im Vakuum völlig zur Trockene eingedampft und mit 50 cm^3 Petroläther versetzt. Der meist an der Wandung der Schlenkröhre haftende Körper wurde mittels eines Glasstabes losgelöst, möglichst zerkleinert und im Stickstoffstrom neuerdings durch ein Filterrohr abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und etwa eine Stunde im Vakuum getrocknet. Hierauf wurde die Verbindung in ein in Fig. 3 abgebildetes Kölbchen gebracht und im Vakuum so lange getrocknet, bis die Gewichtsabnahme nach einer Stunde höchstens 0.1% beträgt. Die auf diese Weise erhaltene Verbindung stellt ein offenbar durch geringe Oxydation bräunlich gefärbtes, kristallines Pulver dar, welches, an die Luft gebracht, nach kurzer Zeit verglimmt.

Ber. Fe 22.35 , Na 9.20 , OCH_3 12.40% .

Gef. Fe 22.0 (21.95), Na 8.93 , 9.07 (8.87), OCH_3 (14.6%).

Die etwas zu niedrigen Natrium- und Eisenwerte sowie der zu hohe OCH_3 -Wert deuten auf einen etwas höheren Alkoholgehalt hin, als der Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot \text{NaOCH}_3$ entsprechen würde. Diese Fähigkeit der Verbindung, überschüssigen Alkohol äußerst fest zu binden, konnten wir bei allen von uns dargestellten Carbonylalkoholatverbindungen feststellen.

In Wasser löst sich die Verbindung unter Abscheidung von Pentakarbonyl. Um die Menge desselben zu bestimmen, wurde die Verbindung im Stickstoffstrom in Wasser gelöst und das gebildete Eisenpentakarbonyl abdestilliert.

Die Menge desselben betrug 60% des in der Verbindung enthaltenen $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

2. Darstellung von $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot 2 (\text{CH}_3\text{ONa} \cdot \text{CH}_3\text{OH})$ (II).

1.5 g (1.55 g) Eisenpentakarbonyl wurden in 15 cm^3 Methanol gelöst, 50 cm^3 Äther und 15 g Eisenkarbonyl zugefügt und im Vakuum bei 30° eingedampft. Zur Entfernung des äußerst hartnäckig anhaftenden Alkohols wurde mit 10 cm^3 Äther versetzt und neuerdings zur Trockene gedampft. Die weitere Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte wie oben beschrieben; die Verbindung wird bei 30° getrocknet. Ausbeute 10.5 g (11.5 g). Die Verbindung ist fast farblos und verglimmt ebenfalls an der Luft.

Ber. Fe 15.17, Na 12.50, OCH_3 33.7%.

Gef. Fe 14.85, 14.55 (14.5), Na 12.1, 11.95 (12.7), OCH_3 34.25 35.45, 35.05%.

Eisenpentakarbonyl und Natriumäthylat.

 Darstellung von $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot \text{NaOC}_2\text{H}_5$ (III).

Die Darstellung der Verbindung III erfolgte analog der entsprechenden Methylatverbindung aus 1.38 g Natrium in 50 cm^3 Äther, 4 cm^3 Äthanol und 15 g Eisenkarbonyl. Die Eigenschaften der Verbindung entsprechen völlig jenen der Methylatverbindung.

Ber. Fe 21.15, Na 8.71, OCH_3 17.05.

Gef. Fe 20.6, 20.85, Na 8.59, OCH_3 18.3, 19.7, 19.1%.

Verhalten der Additionsverbindungen I, II und III gegen Wasser.

1.43 g der Verbindung I wurden in dem Kölbchen der in Fig. 4 abgebildeten Apparatur in 25 cm^3 Äther und 5 cm^3 Methanol gelöst und 0.3 cm^3 Wasser zugefügt. Der entstandene Niederschlag wurde durch das Filterrohr abgesaugt, dreimal mit je 5 cm^3 Äther gewaschen und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Gewichts Differenz des Filterrohres entspricht der ausgefallenen Substanzmenge, deren Natriumgehalt nach Lösen in Wasser azidimetrisch bestimmt wurde. Enthält die Lösung größere Eisenmengen, so wird nach Zusatz von einigen Kubikzentimetern Perhydrol zum Sieden erhitzt und abfiltriert. Die Eisenmenge, welche bei diesem und den nachfolgenden Versuchen in den Niederschlägen enthalten war, betrug höchstens 0.8% und ist offenbar auf eine Verunreinigung zurückzuführen.

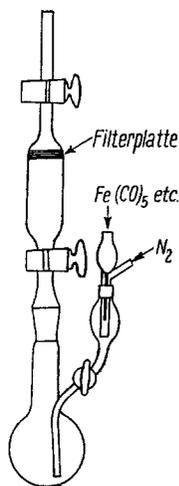


Fig. 4.

Es wurden 50·3% des in der Verbindung enthaltenen Natriums als Methylkarbonat (Na berechnet: 23·47%, gefunden: 22·9%) ausgefällt.

2·03 g der Verbindung II wurden in 30 cm^3 Äther und 5 cm^3 Methanol gelöst, 0·2 cm^3 Wasser zugefügt und wie oben weiterverfahren.

Die Menge des ausgefällten Natriums betrug 51·8%, der Natriumgehalt der Verbindung 22·8%.

Die weiteren Versuche zur quantitativen Festlegung der Reaktion zwischen Eisenkarbonyl, Natriumalkoholat und Wasser wurden so ausgeführt, daß in der beschriebenen Apparatur 0·2 bis 0·35 g Natrium in 25 cm^3 Äther und 5 cm^3 Äthanol gelöst und nach Verdrängung der Luft durch Stickstoff wechselnde Mengen Eisenkarbonyl und 0·1 bis 0·5 cm^3 Wasser zugefügt wurden. Weiterhin wurde wie oben beschrieben verfahren.

Bei 6 Versuchen, bei welchen das Verhältnis von Eisen zu Natrium von 1 : 1·99 bis 1·26 : 1 variiert wurde, enthielt der durch Wasser gefällte Niederschlag 52·1, 50·5, 49·7, 51·1, 52·8 und 51·1% der verwendeten Natriummenge. Der Natriumgehalt des Niederschlages betrug 20·9 bis 22·4%, während Natriumäthylkarbonat 20·54% Natrium enthält.

Zur Bestimmung des in Reaktion tretenden Wassers wurden 0·2 g Natrium in 4 cm^3 Äthanol und 25 cm^3 Äther gelöst, 1·2 g $Fe(CO)_5$ und 0·05 cm^3 Wasser zugefügt. Die ausgefällte Natriummenge würde einer Wassermenge von 0·053 g entsprechen, wenn der Umsetzung der Gleichung



zugrunde gelegt wird. Der Natriumgehalt des Niederschlages betrug 20·6% (berechnet 20·54%). Dieser Umstand kann als Beweis dafür gelten, daß die mit Wasser erzielten Fällungen aus Äthylkarbonat bestehen, welches erst durch überschüssiges Wasser teilweise zu Bikarbonat zersetzt wird.

Verhalten der Additionsverbindung III gegen CO_2 .

0·252 g Natrium wurden in 5 cm^3 Äthanol und 25 cm^3 Äther gelöst und nach Zusatz von 2·5 g $Fe(CO)_5$ ½ Stunde CO_2 eingeleitet. Es wurden 97·0% des verwendeten Natriums als Äthylkarbonat ausgefällt. Unter gleichen Bedingungen wurde bei Abwesenheit von $Fe(CO)_5$ 99·5% des Natriums ausgefällt. Es ist dem-

nach aus der Lösung der Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{ONa}$ praktisch sämtliches Alkoholat mit Kohlendioxyd fällbar.

Eisenpentakarbonyl, Natriummethylat und Wasser.

Darstellung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{NaH} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (IV).

2·07 g (2·17 g, 2·48 g) Natrium wurden in einer 300 cm^3 fassenden Schlenkröhre in 100 cm^3 Äther und 25 cm^3 Methanol gelöst, 14 g (15 g, 16 g) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 1 cm^3 (1 cm^3 , 1·2 cm^3) Wasser zugefügt. Nach einer halben Stunde wurde durch ein Filtrierrohr im Stickstoffstrom abgesaugt. Die Weiterverarbeitung des Filtrates erfolgte wie bei der Verbindung II.

Wegen der ungemein großen Sauerstoffempfindlichkeit der Verbindung ist diese nach der Darstellung stets rosa bis rot gefärbt. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß die reine Verbindung farblos ist, da die rötlichen Kristalle beim Zerreiben fast weiß werden. Bei Luftzutritt zerfließt die Verbindung fast augenblicklich zu einem tiefroten Brei.

Ausbeute: 9 g (9 g, 8·5 g).

Ber. Fe 24·95, Na 10·27, OCH_3 13·84%.

Gef. Fe 24·7 (24·3) (24·7), Na 9·86 (9·62) (9·7), OCH_3 13·4, 13·7%.

Beim Erwärmen im Vakuum zersetzt sich die Substanz über 60° schon beträchtlich unter Abspaltung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$. Um eine Abspaltung von Alkohol zu erreichen, ohne gleichzeitig die Verbindung zu zerstören, wurde dieselbe im Vakuum der Wasserstrahlpumpe 4 Stunden auf 60° erwärmt. Das erhaltene Produkt zeigte folgende Zusammensetzung:

Fe 26·4%, Na 11·3%, OCH_3 10·5%, 9·85%.

Nach diesen Analysenwerten ist ein beträchtlicher Prozentsatz des Alkohols abgespalten worden, da einem Gehalt von 11·3% Natrium 15·2% OCH_3 entsprechen, falls dieses als Natriummethylat vorliegt.

Eisenpentakarbonyl, Natriumäthylat und Wasser.

Darstellung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{NaH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (V).

Die Darstellung der Verbindung erfolgte analog der oben beschriebenen Methylatverbindung aus 1·97 g Natrium in

100 cm^3 Äther, 25 cm^3 Äthanol und 15 g $Fe(CO)_5$. Wegen der geringeren Flüchtigkeit des Äthanol mußte das Eindampfen der Lösung und das Trocknen der Verbindung bei 45° vorgenommen werden. Die Eigenschaften der Verbindung entsprechen denen des analogen Methylatkörpers.

Ausbeute: 8 g.

Ber. Fe 23·46, Na 9·66, OCH_3 18·9%.

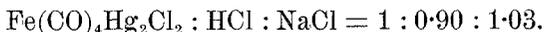
Gef. 23·6, 23·7, Na 9·18, 9·26, OCH_3 18·6, 20·4% ?

Verhalten der Verbindungen IV und V gegen $HgCl_2$.

0·576 g Natrium werden in 10 cm^3 Äthanol und 50 cm^3 Äther gelöst, 2·5 g $Fe(CO)_5$ und 0·5 cm^3 Wasser zugefügt und im Stickstoffstrom abgesaugt. Das Filtrat wurde mit einer Lösung von 10 g $HgCl_2$ in 50 cm^3 Äthanol versetzt, der gelbe Niederschlag abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Im Filtrat wurde nach Zusatz von Wasser und festem NaCl die Salzsäure azidimetrisch bestimmt. Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und im Filtrat das NaCl argentometrisch bestimmt. Das Gewicht des Rückstandes betrug 7·31 g; er bestand aus $Fe(CO)_4Hg_2Cl_2$. Zur Analyse wurde die Verbindung mit Bromwasser zersetzt, das Hg als Sulfid und das Fe im Filtrat als Hydroxyd gefällt. Die Eisenbestimmung kann ebenso exakt durch direktes vorsichtiges Abglühen erfolgen. Zur Kohlendioxydbestimmung wurde die Substanz in einem mit Stickstoff gefüllten Kölbchen erhitzt und das entweichende Kohlenoxyd in einer Gasbürette aufgefangen.

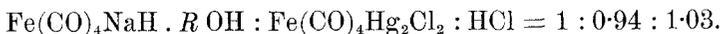
Ber. Fe 8·72, Hg 62·7, CO 17·55%.

Gef. Fe 8·71, Hg 62·4, CO 17·4%.

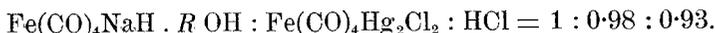


1·70 g der Verbindung V wurden in eine Lösung von 10 g $HgCl_2$ in 200 cm^3 Wasser eingetragen, abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Im Filtrat wurde das HCl bestimmt.

4·3 g Niederschlag Fe 9·2%, CO 17·0%.



Derselbe mit 1·423 g der Verbindung IV angestellte Versuch ergab 3·987 g Niederschlag mit 8·65% Fe und 17·2% CO.



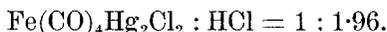
1·308 g der bei 60° getrockneten Verbindung IV ergaben 3·843 g Niederschlag mit 8·31% Fe und 16·2% CO.

Der zu geringe Eisen- und CO-Gehalt dürfte auf einen durch teilweise Zersetzung der Natriumverbindung bedingten Mehrgehalt an HgCl zurückzuführen sein. Immerhin werden 92·4% des in der Verbindung enthaltenen Eisens als Hg-Salz ausgefällt.

Bei der Umsetzung der Natriumsalze mit HgCl₂ entsteht stets auch eine geringe Menge Eisentetrakarbonyl (Grünfärbung des Alkohols bzw. Äthers beim Waschen der Hg-Niederschläge).

Verhalten von Eisenkarbonylwasserstoff zu HgCl₂.

In einem 150 cm³ fassenden, mit Gaseinleitungsrohr, Tropftrichter und 20 cm³ langem Steigrohr versehenen Kolben wurden 0·86 g Natrium in 30 cm³ Äthanol (95%) gelöst, die Luft durch Stickstoff verdrängt und 3 g Fe(CO)₅ zugefügt. Nachdem das Karbonyl unter Abscheidung von Äthylkarbonat in Lösung gegangen ist, wurden 50 cm³ Wasser zugesetzt und durch den Tropftrichter 30 cm³ 2 n-Schwefelsäure einfließen gelassen. Gleichzeitig wurde ein rascher Stickstoffstrom durch die Flüssigkeit geleitet und das aus dem Steigrohr entweichende Gas in eine Lösung von 10 g HgCl₂ in 100 cm³ Alkohol eingeleitet. Der zunächst ausfallende flockige Niederschlag wird nach einiger Zeit kristallin. Nach 2—3 Stunden wurde der Gasstrom unterbrochen und der Niederschlag mit der überstehenden Flüssigkeit mit 300 cm³ Wasser versetzt, einige Zeit am Wasserbad digeriert, abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Im Filtrat wurde nach Zusatz von festem NaCl die gebildete Salzsäure bestimmt. Die Menge des erhaltenen Niederschlages betrug 7·588 g, mit 8·55% Fe und 17·2% CO.



In der oben beschriebenen Apparatur wurden 1·03 g (1·15 g) Natrium in 30 cm³ Äthanol gelöst, mit 4 g (4·5 g) Fe(CO)₅ versetzt, 50 cm³ Wasser und 40 cm³ 2 n-Schwefelsäure zugefügt und der gebildete Karbonylwasserstoff mittels Stickstoffes in eine Lösung von 2·1 g (2·36 g) HgCl₂ in 30 cm³ Alkohol (99%) übergetrieben. Der zunächst entstehende hellgelbe Niederschlag von Fe(CO)₄·Hg₂Cl₂ verwandelte sich nach etwa einstündigem Einleiten des mit Karbonylwasserstoff beladenen Stickstoffes in die tiefgelbe Verbindung Fe(CO)₄Hg. Nach drei Stunden wurde der Gasstrom unter-

brochen, der Niederschlag abgesaugt, mit 2 *n*-HCl, Azeton und Äther gewaschen. Die Menge desselben betrug 2·8 g (2·8 g).

Ber. Fe 15·15, CO 30·5, Hg 54·44%.

Gef. Fe 14·7 (14·6), CO 28·4 (28·8), Hg (54·8%).

Das Filtrat vom $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$ enthält beträchtliche Mengen Eisen in ionogener Form, was auf eine teilweise Zersetzung des Eisenkarbonwasserstoffes durch die bei der Reaktion gebildete Salzsäure schließen läßt.

Eisenpentakarbonyl und Bariumhydroxyd.

In einer 150 cm^3 fassenden Schlenkröhre wurden 100 cm^3 0·078 molarer Bariumhydroxydlösung unter Stickstoff mit 2·2 (3·7) g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ versetzt und 4 Stunden geschüttelt. Das gebildete Bariumkarbonat wurde im Stickstoffstrom durch ein Filterrohr abgesaugt, mit Azeton gewaschen, bei 110° getrocknet, in überschüssiger Salzsäure gelöst und mit Natronlauge zurücktitriert. Das Filtrat vom Bariumkarbonat wurde mit Salzsäure und Wasserstoff-superoxyd versetzt, bis zum völligen Klarwerden erwärmt und das Barium nach Ausfällen des Eisens als Sulfat bestimmt.

Es wurden 68·9% (66·0%) des verwendeten Bariums als Karbonat ausgefällt und im Filtrat davon 32·2% (33·1%) Barium gefunden. Es haben sich daher auch bei Verwendung eines großen Überschusses an $\text{Fe}(\text{CO})_5$ nur zwei Drittel des Bariumhydroxyds zu Karbonat umgesetzt.

Verhalten von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$ zu Jodwasserstoffsäure.

Wird die oben genannte Verbindung mit Jodwasserstoffsäure ($d = 1·7$) erwärmt, so tritt sogleich der äußerst charakteristische Geruch des Eisenkarbonylwasserstoffes auf. Um die Bildung desselben mit Sicherheit nachzuweisen, wurden in einem kleinen Kölbchen 2 g der Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$ mit 5 cm^3 Jodwasserstoffsäure und einigen Tropfen Azeton (zwecks besserer Benetzung) erwärmt und das entwickelte Gas mittels eines durch das Kölbchen geleiteten Stickstoffstromes in eine alkoholische HgCl_2 -Lösung geleitet. Nach kurzer Zeit entstand eine reichliche Menge eines hellgelben Niederschlages, welcher sich als $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ erwies (Fe gef. 8·52%, ber. 8·72%). Im Reaktionskölbchen konnte eine kleine Menge $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$ nachgewiesen

werden, welches offenbar durch Dehydrierung des Karbonyl-wasserstoffes entstanden ist.

N a c h s c h r i f t.

Unmittelbar nach Absendung unseres Manuskripts¹² erlangten wir Kenntnis von der Veröffentlichung von H. HOCK und H. STUHLMANN „Über das Verhalten von Eisenpentakarbonyl gegen Alkalien“ (Chem. Ztg. 55, 874, H. 91 vom 14. November 1931), die eine schon im November 1929 erfolgte und bei der „Chemiker-Zeitung“ zwecks Wahrung von Prioritätsrechten hinterlegte Niederschrift bekanntgibt. Auf Grund der von den Autoren bei der Einwirkung von Quecksilberverbindungen auf Pentakarbonyl schon früher aufgefundenen Abspaltung einer CO-Gruppe in Form von CO₂ unter gleichzeitigem Ersatz durch Quecksilber¹³, ferner auf Grund der von ihnen dargestellten Anlagerungsprodukte zwischen Quecksilberalkoholaten und Pentakarbonyl¹³ gelangten sie in Verbindung mit Beobachtungen und Feststellungen bei der Einwirkung von Alkalien auf Pentakarbonyl (u. a. ebenfalls CO₂-Bildung) zu der Auffassung, daß sich letztere Reaktionen grundsätzlich in gleicher Weise vollziehen wie die Umsetzung mit Quecksilberverbindungen, d. h. daß durchwegs Salze entstehen, die sich von der sehr unbeständigen Säure Fe(CO)₄H₂ ableiten. Wenn auch diese Anschauungen, die, worauf die Verfasser selbst hinweisen, nur teilweise durch Versuche gestützt sind, sich mit unseren vorstehenden, mehr ins einzelne gehenden Feststellungen nicht restlos decken, so war doch durch HOCK und STUHLMANN der Verlauf der Einwirkung von Alkalien auf Pentakarbonyl im Prinzip erstmals richtig erkannt worden.

¹² Die vorliegende Abhandlung wurde am 17. September 1931 der Schriftleitung der „Ber. D. ch. G.“ eingesendet; sie gelangte in der genannten Zeitschrift nicht zum Abdruck, weil die Autoren nicht Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft waren.

¹³ Vgl. Fußnote 8.