

Zusammenfassung.

In der Einleitung wird auf die Bedeutung genauer Wasserstoff-Werte hingewiesen und auf verschiedene Umstände, die darauf Einfluß haben.

Körniges Kupferoxyd wurde bezüglich seiner hygroskopischen Wirkung geprüft. Bei Rotglut tritt keine Adsorption ein, die für die Analyse von Belang wäre, bei 350° werden bereits sehr merkliche Wassermengen festgehalten.

An Bleisuperoxyd-Füllungen läßt sich die Bildung von Wasser beim Erwärmen nicht ganz zum Stillstand bringen. Bei sorgfältig vorbehandelten Präparaten sind die Beträge nicht ganz belanglos, sie treten aber gegenüber den Adsorptions-Erscheinungen in den Hintergrund. Es ließ sich feststellen, daß Wasser-Bildung selbst durch Verbrennung flüchtiger adsorbiert er organischer Körper ausgelöst werden kann. Weitaus überwiegend ist bei reinem Superoxyd die Wirkung der Adsorption, die unmittelbar in den Größenbereich der noch als zulässig betrachteten Fehler fällt. Sorgfältige Reinigung und besonders Trocknung des Superoxyds hat ein stärkeres Hervortreten der Adsorption vor den gegenteiligen Einflüssen zur Folge.

Innsbruck, April 1930.

210. Walter Hieber und Ewald Becker: Über Eisentetracarbonyl und sein chemisches Verhalten (VIII. Mitteil. über Metallcarbonyle¹).

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

(Eingegangen am 1. Mai 1930.)

Die Substitutions- und Abbau-Reaktionen des Eisenpentacarbonyls mit Pyridin, Äthylendiamin und Ammoniak führen in jedem der drei Fälle zu einem ganz bestimmten, scharf definierten Reaktionsprodukt. Besonders weitgehende CO-Entbindung erfolgt bei der Einwirkung von Pyridin auf Pentacarbonyl, wobei sich das Dieisen-trypyridin-tetracarbonyl, $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{pyr}_3$, mit nur 2 Mol. CO pro Atom Eisen bildet, während mit Äthylendiamin und Ammoniak nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Pyridin Verbindungen mit 2.5 und 3 Mol. CO auf 1 Atom Eisen, $\text{Fe}_2(\text{CO}_5)(\text{en})_2$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2$, erhalten werden. Es entsteht die Frage, ob noch andere Carbonylverbindungen mit den betreffenden Aminen, nämlich solche mit größerem oder geringerem CO-Gehalt, von deren Kenntnis sich gleichzeitig weitere Einblicke in die Reaktionen dieser „reinen Koordinationsverbindungen“ erwarten lassen, existieren und unter welchen Bedingungen ihre Bildung zustandekommt.

Es wurde daher die Reaktion des polymeren Eisentetracarbonyls mit Pyridin und anderen Aminen studiert, obwohl von vornherein die Möglichkeit bestand, daß auch hierbei jeweils dieselben amin-substituierten Carbonyle entstehen wie beim Eisenpentacarbonyl. Tatsächlich hat aber die Untersuchung mit dem Eisentetracarbonyl zu wesentlich weiteren Aufschlüssen über die Reaktionen und den chemischen Charakter der Eisencarbonyle geführt, außerdem können auf Grund

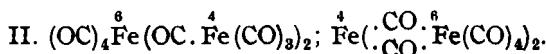
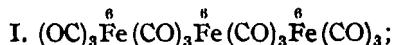
¹) VI. und VII. Mitteil.: Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 190 [1930], im Erscheinen.

neuer Beobachtungen am Eisentetracarbonyl selber bestimmtere Aussagen über dieses bisher fast nur spurenweise zugängliche und wenig bekannte Eisencarbonyl gemacht werden.

I. Zur Kenntnis des Eisentetracarbonyls.

Das Eisentetracarbonyl wurde nach H. Freundlich und W. Malchow²⁾ durch Einwirkung von Alkalialkoholat auf Eisenpentacarbonyl dargestellt. Die prinzipielle Aufklärung dieser eigenartigen Reaktion, die sich später auf Grund des chemischen Verhaltens des Eisentetracarbonyls selber ergibt, führte zu einer sinngemäßen Abänderung dieser Darstellungsmethode, so daß eine Ausbeute von 40% vom angewandten Eisenpentacarbonyl mit Sicherheit erreicht wurde.

Über den Polymerisationsgrad des Eisentetracarbonyls ist schon früher diskutiert worden. H. Freundlich spricht auf Grund von Diffusions- und Dialysier-Versuchen³⁾ die Vermutung aus, daß mindestens eine Polymerisation von 4 $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppen vorliege. Molekulargewichts-Bestimmungen in organischen Mitteln führen infolge zu geringer Löslichkeit des Eisentetracarbonyls nicht zum Ziel; Arbeiten bei höherer Temperatur (in Campher) ist wegen der Zersetzung des Eisentetracarbonyls nicht möglich. Erst bei Verwendung von Eisenpentacarbonyl als Lösungsmittel ergab sich nun aus wiederholten Versuchen mit genügender Schärfe ein Wert, der die trimere Struktur der Verbindung, entsprechend $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$, beweist. Im Hinblick auf die Konstitution des Dieisen-nona-carbonyls, die nach der Röntgen-Analyse von R. Brill⁴⁾ als Verknüpfung zweier Oktaeder mit Eisen als Zentralatom und gemeinsamer Fläche (= 3 Koordinations-Stellen, die mit CO besetzt sind) zu denken ist, legt sich für die Struktur des trimeren Eisentetracarbonyls eine ähnliche Kombination von Oktaeder- oder Tetraeder-Schemata nahe:



Nach Formel I mit 3 koordinativ 6-wertigen Eisen-Atomen ist die Struktur durchaus symmetrisch, während nach II ein weniger symmetrischer Bau mit koordinativ 4- und 6-wertigen Eisen-Atomen vorliegt. Eine Entscheidung hierüber ist vielleicht röntgenanalytisch möglich; Eisentetracarbonyl kristallisiert tetragonale, möglicherweise handelt es sich aber um eine Pseudosymmetrie⁵⁾.

Das Eisentetracarbonyl kommt damit in jeder Hinsicht in Parallele zu den polymeren Halogenverbindungen des 2-wertigen Molybdäns, Rutheniums⁶⁾ oder des Tantals. Auch beim Molybdänchlorür ist mit einer trimeren Struktur, entsprechend Mo_3Cl_6 , mit koordinativ 4- oder 6-

²⁾ Ztschr. anorgan. u. allgem. Chem. **141**, 321 [1924]. Nach der dort gegebenen Vorschrift konnten aber höchstens nur ca. 1 g Tetracarbonyl aus 100 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gewonnen werden; eine 40-proz. Ausbeute wurde entfernt nicht erhalten.

³⁾ Betreffs des negativen Resultats dieser Versuche bei H. Freundlich s. exper. Teil, S. 1414. ⁴⁾ Ztschr. Kristallogr. Mineral. **65**, 85 [1927].

⁵⁾ A. Mittasch, Ztschr. angew. Chem. **41**, 830 [1928].

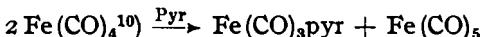
⁶⁾ H. Freundlich u. W. Malchow, l. c.

wertigen Molybdän-Atomen zu rechnen⁷⁾). Auf den halogen-ähnlichen Charakter des „Radikals“ CO wurde schon wiederholt hingewiesen⁸⁾.

2. Reaktionen des Eisentetracarbonyls mit Aminen.

Die genannten polymeren Halogenide sind durch besondere Reaktionsfähigkeit gegen Alkohole, Wasser usw. ausgezeichnet. Die erwähnte Analogie zwischen den beiden Verbindungsklassen läßt ein ähnliches Reaktionsvermögen beim Eisentetracarbonyl voraussehen. Diese Vermutung hat sich prinzipiell bestätigt⁹⁾, gleichzeitig treten aber auch im Unterschied von den polymeren Halogeniden interessante Disproportionierungen ein.

Die Reaktion des Eisentetracarbonyls mit Pyridin erfolgt, im Gegensatz zu der sehr langsam verlaufenden Einwirkung von Pyridin auf Eisennonacarbonyl, auch bei gewöhnlicher Temperatur geradezu stürmisch und ist in kurzer Zeit völlig beendet; gleichzeitig krystallisiert das Tricarbonyl-pyridin-eisen, $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{pyr}$, in fast schwarzen, kaliumpermanganat-ähnlichen Prismen, die außerordentlich pyrophor sind. Die CO-Abgabe bei dieser Reaktion ist aber auffallend gering und entspricht im allgemeinen nur ca. $\frac{1}{10}$ Mol. CO pro 1 Atom Fe. Es muß also andererseits eine Verbindung mit mehr als 4 Mol. CO pro 1 Atom Eisen entstanden sein. Die Untersuchung ergab, daß sich neben dem Tricarbonylderivat Eisenpentacarbonyl bildet, das sich im Sinne der Disproportionierung:



quantitativ abdestillieren läßt.

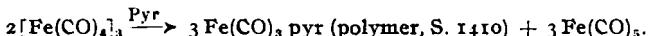
Infolge der CO-entbindenden Wirkung des Pyridins wird die Tricarbonyl-Verbindung bei längerer Einwirkung und insbesondere bei höherer Temperatur in das schon beschriebene CO-ärmere Dieisen-trypyridintetracarbonyl, $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{pyr}_3$, umgewandelt. Wenn bei der sehr langsamem Reaktion des Eisennonacarbonyls mit Pyridin immer nur diese letztere Verbindung entsteht, so beruht dies auf der geringeren Löslichkeit derselben und auf der hierbei einzuhaltenden, höheren Reaktions-Temperatur (vergl. auch S. 1412). Im übrigen sind die beiden pyridin-substituierten Eisencarbonyle in ihrem chemischen Verhalten einander durchaus analog; insbesondere besitzt auch die Tricarbonylverbindung die Fähigkeit, CO unter Rückbildung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu absorbieren. Bei Einwirkung von Halogen wird das CO entbunden; mit Jod in Pyridin-Lösung entsteht bei -20° zunächst unter Abgabe von nur 1 Mol. CO das tiefgrüne Dipyridindicarbonyl-eisen(II)-jodid: $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{pyr} + \text{J}_2(\text{pyr}) \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_2\text{pyr}_2\text{J}_2 + \text{CO}$.

⁷⁾ vergl. hierüber die Darstellung von J. Koppel in Abegg-Auerbach, Hdbuch. anorgan. Chem. IV, 1. Abt., 2. Hälfte, 507ff. [1921]. — R. Weinland, Komplexverbindungen, 2. Aufl. (Stuttgart 1924), S. 412ff.

⁸⁾ W. Hieber u. G. Bader, Ztschr. anorgan. Chem. 190 [1930] (6. Abhandl.); W. Hieber u. F. Sonnekalb, B. 61, 558 [1928], 63, 973 [1930] (1. u. 5. Abhandl.).

⁹⁾ Auch Eisennonacarbonyl ist bereits im Vergleich zum Eisennonacarbonyl durch größere Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet, entsprechend seiner dimeren Struktur.

¹⁰⁾ Vereinfachte Schreibweise an Stelle des trimeren $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$, von dem 2 Mol. reagieren:



Läßt man in Analogie zu dem früheren Versuch¹¹⁾ mit Eisenpentacarbonyl Äthylendiamin in Pyridin-Lösung auf das Eisentetracarbonyl einwirken, so bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach etwa 12 Stdn. eine leuchtend rote Tricarbonylverbindung mit beiden Aminen im Molekül (I).

I. $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{en}$, pyr_{1,5} → II. $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{en}$ → III. $\text{Fe}(\text{CO})_2$, pyr_x + 0.5 CO →
tiefrote Pyramiden glänzende, helianthin- tiefrot, krystallin
farbene Blättchen

IV. $\text{Fe}(\text{CO})_{2,5}\text{en} + x \text{ pyr.}$

carminrote Prismen
(entsprechend $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{en})_2$)

Die Substanz gibt beim Waschen mit absol. Äther leicht ihr Pyridin ab und geht dann in das scharf definierte Tricarbonyl-äthylendiamin-eisen, $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{en}$, über (II). Dasselbe ist im Gegensatz zu dem bekannten¹²⁾, sehr beständigen Dieisen-diäthylendiamin-pentacarbonyl, $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{en})_2$, höchst pyrophor und gibt bei weiterer Einwirkung von Pyridin, das hierbei zunächst addiert wird, $\frac{1}{2}$ Mol. CO ab (III).

Es macht sich in dieser ganzen Reihe die schon mehrfach erwähnte CO-substituierende Wirkung des Pyridins geltend. Das Endprodukt (IV) stellt schließlich die Dieisen-diäthylendiamin-Verbindung mit 2.5 Mol. CO pro 1 Atom Eisen dar, die auch direkt aus dem Eisentetracarbonyl und Äthylendiamin in Pyridin-Lösung bereits bei 40° unter stürmischer CO-Entwicklung entsteht, während sie sich aus Eisenpentacarbonyl erst nach längerer Einwirkung und bei höherer Temperatur (80°) bildet. Das Reaktionsschema zeigt außerdem, daß der CO-Substitution häufig eine Addition vorangeht¹³⁾.

Säure-Zersetzung der Eisentricarbonyl-amin-Verbindungen.

Die Säure-Zersetzung der beschriebenen Tricarbonylderivate verläuft stets streng im Sinne der Gleichung:

$2 \text{Fe}(\text{CO})_3\text{pyr} + 4\text{H}^+ = \text{Fe}^{++} + \text{Fe}(\text{CO})_4(\text{polymer}) + 2\text{CO} + \text{H}_2 + 2\text{PyrH}^+$, nach der genau die Hälfte des Gesamt-Eisens in Eisentetracarbonyl und Eisen (II)-Ion übergeführt wird. Bemerkenswerterweise konnten auch bei Zersetzung mit verd. H_2SO_4 sofort mehr als 90% des theoretisch zu erwartenden Wasserstoffs nachgewiesen werden, im Gegensatz zu früheren Fällen, wo häufig infolge einer Sekundärreaktion zwischen Wasserstoff und Kohlenoxyd wesentlich weniger Wasserstoff entweicht. Es wurde aber bereits früher gezeigt, daß die Wasserstoff- und Kohlenoxyd-Menge, die bei der Säure-Zersetzung jeweils frei wird, lediglich von den äußeren Bedingungen während der Reaktion abhängt. Prinzipiell ist es immer möglich, daß Kohlenoxyd und Wasserstoff quantitativ auftreten.

3. Alkohol-haltige Derivate des Eisencarbonyls.

Den Ausgangspunkt für die Untersuchungen der Reaktionen des Eisentetracarbonyls mit Alkoholen bildeten die erwähnten analogen Verhältnisse

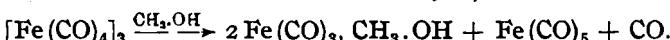
¹¹⁾ 1. Abhandl., B. 61, 558 [1928].

¹²⁾ B. 61, 558 [1928].

¹³⁾ 3. Abhandl., B. 61, 2421 [1928]; 5. Abhandl., B. 63, 973 [1930].

zwischen dem Eisentetracarbonyl und polymeren Halogeniden. Für die letzteren ist es oft charakteristisch, daß sie Wasser oder Alkohol aufnehmen, wobei bekanntlich häufig — wie beim wasser-freien Chromichlorid — katalytische Einflüsse eine Rolle spielen. Außerdem war mit der Möglichkeit zu rechnen, daß bereits die bei der Darstellung des Eisentetracarbonyls aus Eisenpentacarbonyl und Alkali-alkoholat auftretenden roten und äther-löslichen Substanzen, die mit Säuren Eisentetracarbonyl geben, alkohol-haltige Tricarbonylderivate darstellen. Die Aufklärung dieser von H. Freundlich aufgefundenen Reaktion ließe sich hiernach erwarten.

Die Reaktion des Eisentetracarbonyls mit Methylalkohol verlief tatsächlich in diesem Sinne. Sie ist prinzipiell der des Pyridins analog, nur erfolgt die Disproportionierung in etwas komplizierterer Weise. Dies ergibt sich daraus, daß bei der Reaktion weniger Eisenpentacarbonyl entsteht als bei der analogen Umsetzung mit Pyridin, nämlich nur $\frac{1}{3}$ Mol. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf 1 Mol. trimeres Eisentetracarbonyl¹⁴⁾:



Das gebildete Tricarbonylderivat läßt sich aus der tiefroten methylalkoholischen Lösung durch Eindunsten als grobkristalline, schwarzrote Substanz gewinnen.

Auf Eisenpentacarbonyl wirkt Methylalkohol unter gewöhnlichen Bedingungen nicht ein, wohl aber erfolgt eine Reaktion bei andauerndem Erwärmen und insbesondere unter dem Einfluß des Lichts. Dies beruht auf der hierbei eintretenden Bildung von Eisennonacarbonyl, das sich bereits durch größere Reaktionsfähigkeit auszeichnet (Anm. 9, S. 1407). Da die Umsetzung mit dem in großer Reinheit besonders gut zugänglichen Tetracarbonyl noch viel einheitlicher und leichter verläuft, wurde von einer näheren Untersuchung des Systems Eisenpentacarbonyl-Methylalkohol vorläufig abgesehen.

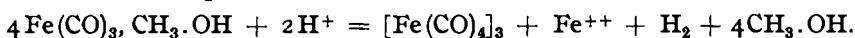
Das Tricarbonyl-methanol-eisen, $\text{Fe}(\text{CO})_3, \text{CH}_3\text{OH}$, ist im Unterschied von den Amin-substituierten Carbonylverbindungen in Wasser und indifferenten organischen Mitteln wie Äther, Benzol u. a. löslich. Diese Löslichkeit ist gewöhnlich sehr gering und fällt nur — ähnlich wie beim tiefgrünen Eisentetracarbonyl — durch die intensiv rote Farbe der Lösungen auf. Immerhin konnte durch Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol noch einwandfrei nachgewiesen werden, daß die Verbindung monomer ist. Selbst in Wasser besitzt sie noch ihr normales, einfaches Molekulargewicht; die Lösung in Wasser erfolgt also ohne Hydratation¹⁵⁾ oder — Sauerstoff-Ausschluß vorausgesetzt — anderweitige Zersetzung. Dies spricht für eine erhebliche Festigkeit der Eisen-ol-Bindung. Nur sehr starke Addenden, wie Pyridin, vermögen den Alkohol abzudrängen; es bildet sich hierbei das Tricarbonyl-pyridin-eisen. Pyridin und Jod führen dementsprechend bei -20° , wie bei den analogen Reaktionen der Pyridin-Carbonyle, zum Dicarbonyl-dipyridin-ferrojodid.

Besondere Beachtung verdient die Säure-Zersetzung der Tricarbonyl-methanol-Verbindung, bei der im Unterschied von der Säure-

¹⁴⁾ vergl. hierzu die Formulierung mit trimarem Tetracarbonyl bei der Pyridin-Reaktion, Anm. 10, S. 1407.

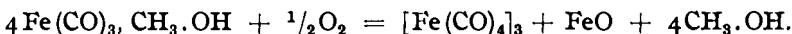
¹⁵⁾ Über Carbonylhydrate u. a. Verbindungen dieses Typs wird später berichtet.

Reaktion der Pyridin-Carbonyle¹⁶⁾ quantitativ Eisentetracarbonyl entsteht und dementsprechend kein CO frei wird:



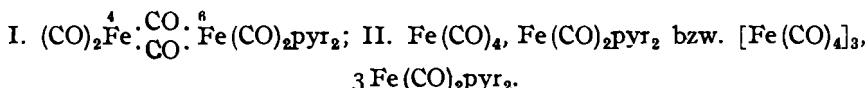
Es kommt hierbei also keine weitere Reaktion des nascierenden Wasserstoffs mit CO, wie sonst gewöhnlich bei den Säure-Reaktionen der substituierten Carbonyle, in Betracht und tatsächlich ist der Wasserstoff innerhalb der Fehlergrenzen quantitativ nachweisbar.

Eine ähnliche Zersetzung wie Säuren bewirkt der Luft-Sauerstoff, indem $\frac{1}{4}$ Atom Eisen aus 1 Mol. Methanol-Verbindung „herausoxydiert“ wird:



Die tiefroten Lösungen der Substanz in Wasser oder organischen Mitteln werden daher an der Luft rasch grün (Bildung von Eisentetracarbonyl), darnach erst wird auch das Eisentetracarbonyl oxydativ zersetzt. Der Methylalkohol wird hierbei nicht oxydiert.

Bei der Zersetzung der Tricarbonyl-methanol-Verbindung entsteht somit stets ohne CO-Verlust die größtmögliche Menge Eisentetracarbonyl, und man kann in diesem glatten Reaktionsverlauf eine weitere Stütze für die trimere Struktur desselben erblicken. Das hiervon verschiedene Verhalten der amin-substituierten Carbonyle, bei denen immer nur hälftige Zersetzung in Ferro-Ion und Carbonyl-Eisen eintritt, ist vermutlich auf die dimere Struktur derselben zurückzuführen, auf die schon die Zusammensetzung der Verbindungen $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{pyr}_3$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{en}_2$ und ihre Unlöslichkeit in indifferenten Mitteln¹⁷⁾ hinweist. Auch die Tricarbonyl-amin-Verbindungen können dementsprechend dimer (I) (auch trimer) bzw. molekular (II) aufgefaßt werden:



Jedenfalls liegt in der verschiedenen Stärke der betreffenden Addenden — Amine oder Alkohol — die Ursache des Unterschiedes in der Konstitution bei den beiden Klassen der substituierten Carbonyle. Der kompliziertere Verlauf der Zersetzung des Methanol-Carbonyls ist im gleichen Sinne darauf zurückzuführen, daß sich nach der leichter erfolgenden Absprengung des relativ schwächer gebundenen Methylalkohols das radikal-artige $\text{Fe}(\text{CO})_3$ quantitativ zu Eisentetracarbonyl polymerisiert.

Bildungsweise und chemisches Verhalten des Tricarbonyl-methanol-eisens lassen keinen Zweifel darüber, daß diese und andere Substanzen desselben Typs bei der bereits erwähnten, von H. Freundlich und W. Malchow untersuchten Reaktion von Alkoholat mit Eisenpentacarbonyl, die zum Eisentetracarbonyl führt, die wesentliche Rolle spielen¹⁸⁾. Das Eisenpentacarbonyl wird hierbei zunächst durch das Alkoholat unter oxydativer Entbindung von 1 Mol. CO, das quantitativ als Carbonat er-

¹⁶⁾ Berichtigung: Die früher, Naturwiss. 18 33—34, [1930], angegebene Zersetzungsgleichung gilt nur für die Pyridin-Verbindung, nicht für das Methanol-Derivat.

¹⁷⁾ Benzol, Äther usw., nicht Pyridin, Methylalkohol, Aceton.

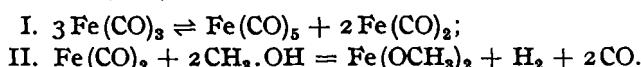
¹⁸⁾ Naturwiss. 18, 33 [1930].

scheint, zum Radikal $\text{Fe}(\text{CO})_4$ abgebaut. Dieser eigenartige Reaktionsverlauf, dessen nähere Aufklärung noch aussteht, entspricht der schon mehrfach gemachten Beobachtung¹⁹⁾, daß bei der Einwirkung alkalischer Mittel auf $\text{Fe}(\text{CO})_5$ Carbonate entstehen; es muß also gleichzeitig ein anderer Reaktions-Teilhaber reduziert worden sein. Das so „freigelegte“ $\text{Fe}(\text{CO})_4$ disproportioniert sich nun sofort in das tiefrote äther-lösliche Tricarbonylderivat und Pentacarbonyl, mit dem sich dieselbe Reaktionsfolge solange wiederholen kann, bis nur noch Tricarbonylverbindungen vorliegen. Diese werden schließlich durch Säuren in Eisentetracarbonyl und Eisen(II)-salz zersetzt.

Andere hierbei, wie bei vielen anderen Carbonyl-Reaktionen, nur als Nebenprodukte in sehr geringer Menge entstehende, bei -80° farblose Carbonylverbindungen, die 3—4 Mol. CO/Fe neben gewissen organischen, erst während der Reaktion gebildeten Substanzen enthalten, zeichnen sich durch große Flüchtigkeit, Selbstzersetzung, sowie durch Sauerstoff-Empfindlichkeit und äußerst widerlichen Geruch aus. Das Eisen ist bei ihnen vermutlich, wie im $\text{Fe}(\text{CO})_5$, nur an C abgesättigt. Die Untersuchung hierüber wird in anderem Zusammenhang, wo sich diese eigenartigen Verbindungen leichter bilden, fortgesetzt.

4. Über wechselseitigen Kohlenoxyd-Austausch bei den Reaktionen der substituierten Carbonyle.

Bei der Darstellung des Tricarbonyl-methanol-eisens wurde stets die Bildung einer rotvioletten, unlöslichen Substanz beobachtet, deren Menge sich bei längerer Versuchsdauer noch vermehrt, während gleichzeitig Kohlenoxyd und Wasserstoff entwickelt werden. Das feinpulverige Reaktionsprodukt stellt kein durch neutrale Moleküle substituiertes Eisencarbonyl dar, denn die Säure-Zersetzung ergab ausschließlich Bildung von Ferrosalz neben sehr wenig Eisentetracarbonyl, ohne jegliche Gasentwicklung. Die Erklärung dieses Reaktionsverlaufs wurde gefunden, als die Zersetzung des reinen Tricarbonyl-methanol-eisens in siedendem Methylalkohol verfolgt wurde. Hierbei entsteht neben dem erwähnten unlöslichen Reaktionsprodukt wieder Eisenpentacarbonyl; gleichzeitig werden sehr langsam Kohlenoxyd und Wasserstoff genau im molekularen Verhältnis 2:1 frei. Es handelt sich danach um eine ähnliche Disproportionierung der Tricarbonylverbindung unter innermolekularem Austausch der CO-Moleküle, wie bei den oben genannten Reaktionen des Eisentetracarbonyls, die sich durch folgende Gleichungen²⁰⁾ darstellen läßt:



Die Umsetzung nach Gleichung II erfolgt hierbei meist nicht ganz quantitativ, denn das unlösliche Eisen(II)-methyletat ist, wie Säure-Zersetzung und Eisen-Gehalt zeigen, stets noch kohlenoxyd-haltig. (vergl. S. 1417). Die genauere Untersuchung dieser Verhältnisse steht indessen noch aus.

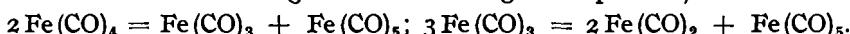
Die Erscheinung des Kohlenoxyd-Austausches bei Carbonyl-Reaktionen ist eine sehr allgemeine. So reagieren Tricarbonylderivate mit Eisenpentacarbonyl stets unter Bildung von Eisentetracarbonyl: $\text{Fe}(\text{CO})_3 \cdot M + \text{Fe}(\text{CO})_5 = 2 \text{Fe}(\text{CO})_4(\text{polym.}) + M$ (M = neutrales Molekül).

¹⁹⁾ I., 4. und 5. Abhandl., 1. c.

²⁰⁾ Unter Weglassung der Neutralteile.

Selbst das Eisentetracarbonyl wird bei ca. 140° in $\text{Fe}(\text{CO})_5$ neben anderen uneinheitlichen Produkten und metallischem Eisen zersetzt.

Besondere Bedeutung kommt derartigen Disproportionierungen in dem System Eisencarbonyl-Pyridin zu, wo sich nach primär erfolgter, durch Belichtung oder Temperatur-Erhöhung eingeleiteter CO-Entbindung, im Sinne der monomolekularen Reaktion $\text{Fe}(\text{CO})_5 = \text{Fe}(\text{CO})_4 + \text{CO}$ neben- und nacheinander die folgenden Umsetzungen abspielen²¹⁾:



Mit dem intermediär gebildeten $\text{Fe}(\text{CO})_5$ kann sich jeweils derselbe Prozeß wiederholen. Es liegen typische Kettenreaktionen vor, und es wird verständlich, daß so bei der Einwirkung von Pyridin auf $\text{Fe}(\text{CO})_5$ nur das Endprodukt der ganzen Reihe mit 2 Mol. Kohlenoxyd pro 1 Atom Eisen zu erhalten ist.

Schließlich erklärt sich in einfacher Weise, weshalb im Gegensatz zu den Carbonylhalogeniden²²⁾ nie Derivate mit 4 Mol. Kohlenoxyd pro 1 Atom Eisen neben einem oder mehreren Neutralteilen zu fassen sind. Ihre Bildung bleibt aus infolge der stets sofort stattfindenden Disproportionierung des $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Restes während der Reaktionen. — Den genannten Kettenreaktionen schließt sich die Bildung des Dieisen-nonacarbonyls durch Belichtung des Eisenpentacarbonyls an, bei der ebenfalls der monomolekulare Zerfall des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ der primäre Vorgang ist, auf den dann die Sekundärreaktion $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{Fe}(\text{CO})_4 = \text{Fe}_2(\text{CO})_9$ folgt²³⁾.

Die CO-Disproportionierungen finden ihr Analogon in gewissen Zerfallsreaktionen von Halogeniden mittlerer Halogenierungsstufen, z. B. $2 \text{MoCl}_3 = \text{MoCl}_2(\text{polymer}) + \text{MoCl}_4$.

Die Beweglichkeit des Kohlenoxyds in den Eisencarbonyl-Verbindungen wird schließlich noch besonders illustriert durch die mehrfach erwähnten Gleichgewichtsreaktionen zwischen Pyridin-Carbonylen und CO-Gas, das unter Rückbildung von Eisenpentacarbonyl absorbiert wird. Auch beim Tricarbonyl-methanol-eisen konnte, wenn auch nur in geringem Maße, die Fähigkeit CO aufzunehmen, festgestellt werden.

5. Übersicht über die durch Neutralteile substituierten Eisen-carbonyle.

Die folgende Tabelle enthält die früher beschriebenen und neu aufgefundenen Eisencarbonyle, in denen das Metallatom ausschließlich an neutrale Moleküle, Kohlenoxyd und Amine bzw. Methanol, gebunden ist.

Mol. CO auf 1 Atom Eisen:

5	3	2.5	2
$\text{Fe}(\text{CO})_5\text{NH}_3$	$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2$	$\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{en})_2$	$\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{pyr}_3$
$\text{Fe}(\text{CO})_5\text{en}$	$\text{Fe}(\text{CO})_3\text{pyr}$		$\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{en})_3$ *)

*) Noch unveröffentlicht.

²¹⁾ Das Pyridin ist in den Formeln weggelassen.

²²⁾ 2. u. 6. Abhandl., W. Hieber u. G. Bader, B. 61, 1717 [1928]; Ztschr. anorgan. Chem. 190 [1930], im Druck.

²³⁾ Dewar u. Jones, Proceed. chem. Soc. London 76 (A), 558 [1905], 79(A), 66 [1907].

Das Ausbleiben von Verbindungen mit 4 Mol. Kohlenoxyd pro 1 Atom Eisen wurde bereits begründet. Es existieren andererseits auf Grund der bisherigen Untersuchung keine derartigen Substanzen mit weniger als 2 Mol. Kohlenoxyd pro 1 Atom Eisen. Letztere spielen offenbar die Rolle eines Pseudohalogens und sind zur „Spreizung“ der Metallatome notwendig. Sie sind lediglich durch Halogene wie Brom, Jod oder Cyan substituierbar. Bei den Carbonylhalogeniden konnte dementsprechend die lückenlose Verbindungsreihe mit 1—5 Mol. Kohlenoxyd pro 1 Atom Eisen festgestellt werden²⁴⁾.

Die Ergebnisse zeigen in ihrer Gesamtheit, daß das Kohlenoxyd in den Metallcarbonylen und ihren Derivaten in chemischer Hinsicht zwei Funktionen in sich vereinigt: es ist als neutrales Molekül gebunden und als solches — wie Ammoniak, Wasser und andere oft nur dipol-artig gebundene Liganden in Komplexen²⁵⁾ — gegen Neutralkomponenten wie Ammoniak, Amine, Alkohole usw. substituierbar; andererseits vertritt es — ohne elektro-negative Ladung — das Anion. Infolge sehr starker Polarisation ist eine Verschmelzung der Elektronen-Gebäude von Metallatom und CO eingetreten, d. h. es liegt eine unpolare Bindung zwischen Metall- und Kohlenoxyd-Kohlenstoff-Atom vor, etwa vergleichbar der Atom-Bindung von Halogen, wie z. B. des Jods im CuJ. Eine ähnliche Bindungsart mit dem Zentralatom (bzw. Ion) ist prinzipiell auch bei anderen Addenden wie NH₃ oder Dipyridyl usw. möglich, wie bereits der Diamagnetismus der Komplexe [Fe(Dipyridyl)₃]⁺⁺ oder [Co(NH₃)₆]⁺⁺⁺ u. a. mit paramagnetischen Zentralatomen zeigt.

Die Untersuchungen werden in jeder Richtung und unter verschiedenen Gesichtspunkten fortgesetzt und ausgebaut, und wir bitten, uns dieses mit vieler Mühe erschlossene Gebiet noch für einige Zeit zu überlassen.

Beschreibung der Versuche.

Die Durchführung der sämtlichen Versuche muß unter peinlichstem Ausschluß von Luft-Sauerstoff und Feuchtigkeit in Stickstoff-Atmosphäre geschehen. Die Apparatur für die Darstellung der Substanzen und die Arbeitsmethodik wurden bereits früher beschrieben²⁶⁾.

Das Eisentetracarbonyl muß vor jedem Versuch sorgfältig gereinigt werden, da es stets durch geringe Mengen Eisenoxyd an der Oberfläche verunreinigt ist und selbst im mit Stickstoff gefüllten Schlenkschen Röhrchen nach längerem Aufbewahren eine merkliche Selbstzersetzung erleidet (Auftreten von widerlichem Geruch). Hierzu wird das Rohprodukt in einer sehr geräumigen Reaktionsbirne zunächst mit wenig Methylalkohol überschichtet und danach mit ca. 20-proz. Salzsäure 4—6 Std. auf dem Wasserbade unter Sauerstoff-Ausschluß erwärmt. Alsdann wird durch den seitlichen Ansatz auf ein Glasfilter abgesaugt, mit verd. Salzsäure, absol. Alkohol und schließlich mit absol. Äther gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Das Präparat wird durch eine Eisen-Bestimmung kontrolliert, am besten durch Zersetzung der Substanz mit Bromwasser oder konz. Salpetersäure. Perhydrol greift das Eisentetracarbonyl, in auffallendem Gegensatz zum Eisenpentacarbonyl, nur sehr mäßig an.

Das Eisentetracarbonyl ist in indifferenten organischen Mitteln nur sehr wenig löslich; die sehr verdünnten Lösungen, z. B. in Chloroform, Benzol

²⁴⁾ W. Hieber u. G. Bader, 6. Abhandl., Ztschr. anorgan. Chem. 190 [1930].

²⁵⁾ CO besitzt an sich nur sehr schwachen Dipol-Charakter.

²⁶⁾ 5. Abhandl. über Metallcarbonyle, loc. cit.

oder Äther, zeichnen sich aber durch intensiv grüne Farbe aus und werden bereits an der Luft in kurzer Zeit unter Abscheidung von Eisenoxyd zersetzt. Ein Dialysierversuch der Aceton-Lösung des Eisentetracarbonyls mit Schleicher-Schüllscher Membran gegen reines Aceton ergibt stets ohne weiteres ein positives Resultat, sofern man bei Ausschluß des Luftsauerstoffs, der die verdiinnte Außen-Lösung sofort zersetzen würde, arbeitet²⁷⁾. Die Sauerstoff-Empfindlichkeit des Eisentetracarbonyls ist überhaupt sehr erheblich. Ungleich größer als in organischen Mitteln ist seine Löslichkeit in Eisenpentacarbonyl.

Die Molekulargewichts-Bestimmung in Eisenpentacarbonyl ($K = 7.6$; ber. aus der Schmelzwärme)²⁸⁾ muß in Stickstoff-Atmosphäre in einem Kryoskop mit elektromagnetischem Rührer und eingeschliffenem Beckmann-Thermometer durchgeführt werden.

0.1134 g, 0.1540 g, 0.1305 g Sbst. in 29.2 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$: $\Delta = 0.056^\circ, 0.080^\circ, 0.065^\circ$.
 $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$. Ber. Mol.-Gew. 503.52. Gef. 527.0, 501.0, 522.6.

Eisentetracarbonyl und Pyridin.

Zur Darstellung des Tricarbonyl-pyridin-eisens läßt man in der Reaktionsbirne auf 15 g Eisentetracarbonyl 30 ccm reinstes, luft- und feuchtigkeits-freies Pyridin (mol. Verhältnis etwa 1:4) zunächst bei 0° einwirken. Nach einigen Minuten setzt die Reaktion unter lebhaftem Aufschäumen und CO-Entwicklung ein und ist nach sehr kurzer Zeit völlig beendet; gleichzeitig schlägt die zuerst grüne Farbe der überstehenden Tetracarbonyl-Lösung in intensives Rot um. Nach $1/2$ Stde. wird durch ein angesetztes Glasfilter abgesaugt und kurz mit Pyridin, sodann mit absol. Petroläther und absol. Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. In ihrem Aussehen gleicht die sehr gut krystallisierte Substanz ganz dem früher beschriebenen Dieisen-trypyridin-tetracarbonyl, sie besitzt aber größere Pyridin-Löslichkeit. Die Ausbeute beträgt 7 g, entspr. rund 70% d. Th.; der Rest befindet sich noch in der Mutterlauge (s. u.).

0.1424 g Sbst.: 0.0517 g Fe_3O_3 . — 0.500 g Sbst.: 27.66 ccm N ($19^\circ, 759$ mm).
 $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{pyr}$. Ber. Fe 25.51, N 6.40. Gef. Fe 25.39, N 6.46.

Die Stickstoff-Bestimmung wurde nach E. Zintl²⁹⁾ durch Schmelzen mit Bichromat im CO_2 -Strom durchgeführt. Die Substanz wird zuvor im Stickstoff-Strom in einer dünnwandigen Ampulle eingewogen, die vor der Bestimmung evakuiert wird.

Es wurde noch besonders die Menge Eisenpentacarbonyl festgestellt, die sich bei der Reaktion gebildet hatte. Hierzu wird dasselbe aus dem Reaktionsgemisch bei 40° im Stickstoff-Strom abdestilliert und in einer auf -21° gekühlten Vorlage kondensiert. Man verdünnt das Destillat mit Alkohol und bestimmt in einem aliquoten Teil mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak das Eisen. Es wurde eine Menge von 8.05 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$, entspr. 92% d. Th. (im Sinne der erwähnten Disproportionierung) gefunden.

Schließlich wurde in besonderen Versuchen die bei der Umsetzung entstehende Kohlenoxyd-Menge bestimmt: 0.8026 g Sbst. (Eisentetracarbonyl) + 2 ccm Pyr: 11.2 ccm CO (reduz.); 1 Mol. ber. 106.9 ccm. — 5.84 g Sbst. + 12 ccm Pyr: 68 ccm CO (reduz.); 1 Mol. ber. 780 ccm.

²⁷⁾ Im Gegensatz zu der Angabe von H. Freundlich u. W. Malchow, I. c., wo vermutlich Sauerstoff nicht ausgeschlossen war.

²⁸⁾ A. Mittasch, Ztschr. angew. Chem. 41, 829 [1928]. ²⁹⁾ B. 61, 197 [1928].

Führt man die Reaktion bei etwas höherer Temperatur (über 40°) durch, so erhält man bereits nach etwa 24 Stdn. die Verbindung mit nur 2 Mol. Kohlenoxyd pro 1 Atom Eisen. Die kohlenoxyd-entbindende Wirkung des Pyridins zeigt sich aber auch schon, wenn man das Reaktionsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen lässt; es entstehen dann Zwischenverbindungen mit 2–3 Mol. Kohlenoxyd pro 1 Atom Eisen. Aus der Mutterlauge des oben erwähnten Ansatzes mit 15 g Eisentetracarbonyl konnten so nach dem Abdestillieren des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und eines Teils des Pyridins noch weitere 3 g Pyridin-Carbonyl mit bereits 24.96% Eisen erhalten werden, d. h. eine der Theorie entsprechende Gesamtausbeute (10 g) an Pyridin-Carbonyl (ber. für reines $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Derivat 9.75 g; der Pyr-Gehalt der letzten Krystallisation war aber bereits höher). Die Tricarbonylverbindung gibt entsprechend in ihrer Pyridin-Lösung bei 80° genau 1 Mol. CO in langsamer Reaktion ab und geht in das Derivat $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{pyr}_3$ über.

Tricarbonyl-äthylendiamin-eisen.

Diese Verbindung entsteht, ähnlich wie das Pyridin-Derivat, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Äthylendiamin im Reaktionsgemisch. Man lässt auf 3 g Eisentetracarbonyl ein Gemisch von 7 ccm Pyridin und 0.76 ccm wasser-freies Äthylendiamin (0.65 Mol./Fe) bei 0° einwirken. Die Reaktion setzt rascher und energischer ein als beim früheren Versuch³⁰⁾, es wird etwa $\frac{1}{4}$ Mol. CO auf 1 Atom Eisen frei: Gef. 96 ccm CO (reduz.), ber. 400 ccm (für 3 g Fe-Tetracarbonyl). Nach 12-stdg. Stehen wird abgesaugt und mit wenig Pyridin, darauf kurz mit absol. Petroläther gewaschen und getrocknet. Die so erhaltene, in tiefroten Pyramiden krystallisierende Substanz stellt bereits das Tricarbonyl-äthylendiamin-eisen dar, das aber noch 1.5 Mol. Pyridin enthält.

0.2150 g Sbst.: 0.0518 g Fe_2O_3 . — 0.5012 g Sbst.: 64.6 ccm N (20°, 752 mm).
 $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{en}$, $\text{pyr}_{1.5}$. Ber. Fe 17.53, N 15.40. Gef. Fe 16.85, N 14.86.

Der Eisen-Wert ist zu niedrig infolge mechanisch anhaftenden Pyridins; der ebenfalls etwas zu tiefe Stickstoff-Wert ist durch geringen Pyridin-Verlust, der andererseits schon beim Evakuieren der Stickstoff-Ampulle (s. o.) eintritt, verursacht.

Diese Verbindung gibt bereits beim Waschen mit absol. Äther oder am Hochvakuum ihr Pyridin ab, und man gelangt so zur reinen Tricarbonyl-äthylendiamin-Verbindung, $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{en}$, die in helianthin-farbenen, höchst pyrophoren Blättchen krystallisiert.

0.1258 g Sbst.: 0.0508 g Fe_2O_3 . — 0.3598 g Sbst.: 43.0 ccm N (14°, 759 mm).
 $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{en}$. Ber. Fe 27.94, N 14.02. Gef. Fe 28.24, N 14.20.

Das Kohlenoxyd in dieser Verbindung wurde sogar durch thermische Zersetzung³¹⁾ bei 200° quantitativ erhalten.

0.1232 g Sbst.: gef. 41.8 ccm CO (reduz.); ber. für 3 Mol. 41.5 ccm.

Bei längerem Stehen des Reaktionsgemisches bilden sich tiefrote Zwischenprodukte, die bereits auf Grund der Analysen-Resultate weniger Kohlenoxyd, aber noch Pyridin enthalten. Beträgt der Kohlenoxyd-Gehalt nur noch 2.5 Mol. pro 1 Atom Eisen, so wird das Pyridin wieder abgestoßen, und es resultiert die schon früher beschriebene, sehr stabile Äthylendiamin-Verbindung $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{en}_2$.

Die Säure-Zersetzung der Tricarbonyl-amin-Verbindungen wird mit 20-proz. Schwefelsäure durchgeführt. Entsprechend den früheren

³⁰⁾ I. Abhandl., 1. c. S. 563.

³¹⁾ B. 63, 986 [1930].

Beobachtungen³²⁾ tritt zunächst eine Rotfärbung der Lösung auf, die beim Erwärmen unter gleichzeitiger Abscheidung von Eisentetracarbonyl verschwindet.

0.2290 g Sbst. $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{pyr}$: 5.30 ccm $n/10\text{-MnO}_4\text{K}$, entspr. 12.92% Fe. — 0.4936 g Sbst.: 0.1892 g Fe-Tetracarbonyl, entspr. 12.75% Fe (Ber. $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{pyr}$ 25.51% Fe).

0.5362 g $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{en}$: 0.1070 g Fe_2O_3 (aus Ferrosalz-Lösg.), entspr. 13.96% Fe. — 0.1100 g Fe_2O_3 (aus Tetracarbonyl), entspr. 14.35% Fe (Ber. $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{en}$ 27.94% Fe).

In dem folgenden Versuch wurde gasanalytisch die Menge CO und H_2 bestimmt, die aus der Pyridin-Verbindung mit 20-proz. H_2SO_4 entsteht: 0.1694 g Sbst.: 6.5 ccm CO, 7.95 ccm H_2 .

Ber. 8.65 ccm für H_2 ; gef. 92.5% H_2 d. Th.

Methylalkohol und Eisentetracarbonyl.

Die Darstellung des Tricarbonyl-methanol-eisens geschieht in der üblichen Schliffapparatur unter Verwendung von 12 g Eisentetracarbonyl (man kann hierzu auch Rohcarbonyl verwenden) und 200 ccm reinsten, wasserfreien Methylalkohols. Beim Erwärmen schlägt die anfangs grüne Farbe der Lösung bald in intensives Rot um, während gleichzeitig das Tetracarbonyl vollständig in Lösung geht. Man erhitzt unter Rückfluß noch $1/2$ Stde. zum Sieden und destilliert sodann bei abwärts geneigtem Kühler das entstandene Pentacarbonyl und etwa 130 ccm des Alkohols ab. Schließlich wird die Lösung zur Entfernung von Verunreinigungen, sowie unlöslicher, bei der Reaktion gebildeter Produkte durch das angesetzte Glasfilter im Stickstoffstrom in eine zweite Reaktionsbirne filtriert. Nach dem Abdunsten des Methylalkohols unter verminderter Druck bei 40° erhält man die reine Methanol-Verbindung als intensiv schwarzrote, grobkristalline Substanz, die am Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird.

0.2626 g Sbst.: 0.1228 g Fe_2O_3 . — 0.6438 g Sbst.: 0.6448 g CO_2 .

$\text{Fe}(\text{CO})_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{OH}$. Ber. Fe 32.50, C 27.93. Gef. Fe 32.71, C 27.32.

Zur Kohlenstoff-Bestimmung dieser sehr sauerstoff-empfindlichen Substanz wird ähnlich wie bei den Stickstoff-Bestimmungen verfahren. Das Bichromat wird erst zum Schmelzen gebracht, nachdem der größte Teil der Verbindung bei relativ niederer Temperatur in Stickstoff verbrannt wurde. Bei diesem Verfahren wird mit Sicherheit auch Carbid-Kohlenstoff, gebildet durch die thermische Zersetzung der Carbonylverbindung³³⁾, erfaßt.

Durch Einwirkung von überschüssigem Brom in der früher³³⁾ beschriebenen Apparatur wurde der Kohlenoxyd-Gehalt festgestellt. Bemerkenswerterweise werden bei Zimmer-Temperatur spontan zunächst genau 2 Mol. CO frei, das letzte Mol. CO wird erst beim Erwärmen auf 50° abgegeben.

0.1530 g Sbst. lieferten bei 18° 39.40 ccm CO, bei 50° weitere 21.0 ccm; ber. 1 Mol. 20.0 ccm.

Die Ausbeute an reiner Methanol-Verbindung betrug bei dem obigen Ansatz 5.0 g, entspr. 62% d. Th.; der Rest war in unlösliches Eisen(II)-methylat umgewandelt.

Die Menge des abdestillierten Eisenpentacarbonyls wurde zu 4.85 g ermittelt³⁴⁾, im Sinne der im allgemeinen Teil angeführten Disproportionierung wären 4.67 g zu erwarten. In einem besonderen Versuch wurde noch die Menge CO bestimmt, die bei dieser Reaktion frei wird. 7 g Eisentetracarbonyl + 75 ccm Methylalkohol: 300 ccm CO; ber. 1 Mol. 935 ccm.

³²⁾ 5. Abhandl., B. 63, 976 [1930].

³³⁾ 5. Abhandl., loc. cit.

³⁴⁾ Etwas zu hoher Wert infolge Zersetzung des $\text{Fe}(\text{CO})_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{OH}$; S. 1411, 1417.

Die Löslichkeits-Verhältnisse der Verbindung und ihre Reaktion mit Pyridin und Eisenpentacarbonyl wurden bereits im allgemeinen Teil erwähnt (S. 1409).

Molekulargewichts-Bestimmungen (ber. Mol.-Gew. 171.8): 0.0232 g Sbst. in 17.6 g Benzol ($K = 5.14$): $\Delta = 0.039^\circ$, gef. Mol.-Gew. 173.7. — 0.0450 g Sbst. in 20 g H_2O ($K = 1.86$): $\Delta = 0.022^\circ$, gef. Mol.-Gew. 190.2.

Bei der Säure-Zersetzung der Methanol-Verbindung mit 20-proz. Schwefelsäure, die rascher und leichter als bei den Amin-Carbonylen verläuft, wurde CO in meßbaren Mengen nicht beobachtet.

Es wurden 23.88 % Tetracarbonyl und 9.05 % Ferro-Eisen, entspr. 27.85 % Fe^{++} vom Gesamt-Eisen erhalten. Gleichzeitig wurden 27.4 % vom auf das Gesamt-Eisen berechneten Wasserstoff gefunden, d. h. 98.3 % H_2 d. Th.

Die Zersetzung durch Luft-Sauerstoff wurde bereits erwähnt (S. 1410). Hierbei wird zuerst der Alkohol abgespalten, danach tritt die Oxydation ein. Mit reinem Sauerstoff erfolgt sofort explosions-artige Verpuffung. Die CO-Abgabe bei der thermischen Zersetzung unter Luft-Ausschluß tritt erst oberhalb 80° ein unter gleichzeitiger Abgabe von CH_3OH ; bei weiterem Erhitzen entsteht auch Pentacarbonyl.

Abbau der Tricarbonyl-methanol-Verbindung zu Eisen(II)-methylat.

Kocht man 3.5 g Tricarbonyl-methanol-Verbindung unter Rückfluß und Sauerstoff-Ausschluß in 35 ccm siedendem Methylalkohol, so werden in gleichmäßiger Reaktion 20 ccm CO und H_2 pro Stunde, genau im Volumen-Verhältnis 2:1, frei, während sich gleichzeitig das Auftreten von $Fe(CO)_5$ bemerkbar macht. Man benützt hierzu die früher beschriebene Apparatur mit seitlich angesetztem Kühler, der mit einem Azotometer verbunden ist. Im Verlauf eines Tages hat sich ein rotviolettes, feinpulvriges Produkt abgeschieden, das annähernd die Zusammensetzung eines Eisen(II)-methylats besitzt. Es gibt mit Säuren ohne jegliche Gasentwicklung Eisen(II)-salz, gleichzeitig wird aber auch eine geringe Menge Eisentetracarbonyl gebildet. Der CO-Gehalt der Substanz, der bei kürzerer Versuchsdauer noch relativ größer ist³⁵⁾, erklärt zugleich den etwas zu niedrigen Eisen-Wert.

0.0970 g, 0.1316 g Sbst.: 0.0640 g, 0.0870 g Fe_2O_3 .

$Fe(OCH_3)_2$, Fe ber. 47.39 %, gef. 46.14, 46.24 %.

Bei der Säure-Zersetzung dieses Präparates treten 85.25% des Gesamt-Eisens als Ferro-Eisen, der Rest als Tetracarbonyl auf, d. h. das Produkt besteht zu 85% aus Eisen(II)-methylat. Es handelt sich aber nicht einfach um ein mechanisches Gemenge aus diesen beiden Verbindungen, obwohl dieselben bei der Säure-Reaktion in einem nicht-stöchiometrischen Verhältnis zueinander entstehen.

Die Substanz ist überaus sauerstoff-empfindlich und glimmt an der Luft sofort ab, wobei intensiver Geruch nach Formaldehyd auftritt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Unterstützung der Arbeit, der I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Werk Ludwigshafen, für das zur Verfügung gestellte Eisenpentacarbonyl.

³⁵⁾ Vermutlich existieren auch definierte, CO-haltige Eisen(II)-, vielleicht sogar Eisen(I)-methylate; die Untersuchung wurde aber in dieser Richtung noch nicht systematisch durchgeführt.